

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb NO COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO EM TEMPERATURAS ELEVADAS DE LIGAS NiTi COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA

Claudio B. Martins Júnior^{1,2,3*}, Rodrigo da Silva^{1,2,3}, Piter Gargarella^{1,2} e Carlos A. D. Rovere^{1,2,3}

1 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, 13565-905, SP.

2 – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP.

3 – Laboratório de Corrosão Munir Rachid, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP.

claudio_junior_jua@hotmail.com

RESUMO

Foram obtidas 4 ligas com memória de forma do sistema NiTi com teores de 0, 9, 10,5 e 12 at.% de Nb, todas com razão Ni/Ti = 1. O comportamento de oxidação em temperaturas elevadas foi estudado através de análises termogravimétricas por 4, 8, 24, 48 e 100 h nas temperaturas de 800, 900 e 1.000 °C. Em todas as condições estudadas, as adições de Nb reduziram drasticamente a cinética de oxidação. As camadas de óxido formadas foram caracterizadas por MEV/EDS, tanto na seção transversal quanto na superfície de oxidação. A melhoria na resistência à oxidação foi explicada em termos do enriquecimento de Nb no TiO₂ e também de uma camada rica em Nb que se formou próximo da interface metal/óxido.

Palavras-chave: Ligas NiTiNb; Efeito memória de forma; Oxidação em temperatura elevada; Caracterização microestrutural.

INTRODUÇÃO

O efeito memória de forma (EMF) é a capacidade que certos materiais possuem de recuperar sua forma original após serem deformados além do limite elástico. Os materiais de maior importância comercial que apresentam essa propriedade são as ligas do sistema NiTi. Isto acontece por conta de suas excelentes propriedades mecânicas, alta recuperação de forma e boa biocompatibilidade do óxido formado sobre sua superfície. Tal conjunto único de propriedades fez com que esta classe de materiais encontrasse uma vasta gama de aplicações em diversos setores industriais⁽¹⁾. Entretanto, a obtenção destas ligas com baixo custo de produção ainda é um grande desafio para a indústria, muito por conta da oxidação, já que, durante o processamento, são realizadas várias etapas a quente, como fusão, laminação e tratamento térmico de solubilização, necessitando o uso de atmosferas inertes. A oxidação altera a composição química próximo da superfície, e o EMF é altamente dependente da composição química, de tal modo que uma variação de 1% no teor atômico de um dos elementos pode alterar as temperaturas de transformação em cerca de 100 °C⁽¹⁾.

Desta forma, medidas para melhorar a resistência à oxidação destas ligas merecem atenção. O uso de elementos ternários é a rota mais adotada. Estudos com elementos como

Cu⁽²⁾, Pt⁽³⁾ e Hf⁽⁴⁾ mostraram resultados promissores, porém fatores como baixa efetividade do primeiro elemento e alto custo dos dois últimos dificultam o avanço das pesquisas. Apesar de ser pouco explorada, a adição de Nb, em teores atômicos de até 7%⁽⁵⁾, já se mostrou muito efetiva em reduzir as taxas de oxidação. Estudos com maiores teores não foram encontrados na literatura. Outros fatos já conhecidos sobre adição de Nb nas ligas NiTi é a melhoria na resistência à corrosão eletroquímica⁽⁶⁾ e aumento da histerese térmica⁽⁷⁾ (intervalo entre as temperaturas das transformações responsáveis pelo EMF).

Além de todos esses fatores científicos e tecnológicos, o uso de Nb se mostra de grande impacto econômico para o Brasil, dado que o país possui quase 100% das reservas de Nb do mundo. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição de Nb, em teores atômicos de até 12%, no comportamento de oxidação em temperaturas elevadas de ligas NiTi com EMF.

MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas para este trabalho foram obtidas a partir de matérias-primas com elevada pureza (>99,95%). Foram elaboradas 4 ligas com razão Ni/Ti igual a 1 e diferentes teores de Nb: Nb0 (0 at.% Nb); Nb9 (9 at.% Nb); Nb10 (10,5 at.% Nb) e; Nb12 (12 at.% Nb). Essas composições foram fundidas em lingotes de 25 g com formato de botão, com o uso de um forno a arco eletrovoltaico, de marca Edmund Bühler GmbH, modelo Arc Melter LSG 400, utilizando atmosfera inerte de argônio, eletrodo de tungstênio e base de cobre refrigerada à água, no Laboratório de Metais Amorfos e Nanocristalinos (LabNano/UFSCar). As ligas foram refundidas 4 vezes em cada face para melhor homogeneizar a distribuição dos elementos ao longo dos lingotes. Após a fusão, as ligas passaram por um tratamento térmico de solubilização durante 2 h a 850 °C, com posterior resfriamento em água. Na sequência, as ligas foram laminadas, também a 850 °C, até a espessura final de 2 mm, com redução de aproximadamente 10% a cada passe. Em seguida, as ligas foram novamente tratadas termicamente para solubilização, nas mesmas condições descritas anteriormente.

Para os testes de oxidação, foram cortadas amostras de 10 mm x 5 mm x 2 mm através de eletroerosão. Cada amostra foi lixada até a granulometria 1200 para retirar a carepa proveniente das etapas a quente. Em seguida, as amostras foram desengorduradas em acetona, tiveram sua área superficial medida e foram dispostas em cadinhos individuais de alumina. Os conjuntos amostra-cadinho foram pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg e levados ao forno mufla, de marca EDG equipamentos, modelo EDGCON 3P, onde ficaram expostos ao ar ambiente. Este procedimento foi realizado em duplicatas nas temperaturas de 800, 900 e 1.000 °C, e amostras foram retiradas após 4, 8, 24, 48 e 100 h, sendo resfriadas ao ar após saírem do forno. Após cada período de tempo determinado, os conjuntos foram novamente pesados para verificar a variação de massa das amostras e calcular o ganho de massa em função da área superficial (mg/cm²).

Para caracterizar a camada de óxido formada após a oxidação, as ligas foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Phillips XL-30 FEG. A seção transversal das ligas foi analisada no modo de elétrons retro espalhados (BSE), após lixamento até a granulometria 1200 e polimento com suspensão de partículas de alumina de 1 µm, para verificar as dimensões e morfologia das diferentes regiões formadas ao longo da camada de oxidação. Para melhor compreender a distribuição dos elementos, também foi realizada a análise de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), com sistema de marca Bruker acoplado ao MEV. A superfície de oxidação foi analisada no modo de elétrons secundários (SE), sem preparação prévia das amostras, para verificar a topografia da camada mais externa de óxido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinética de oxidação

A Figura 1 mostra as curvas de ganho de massa *versus* tempo de exposição para as ligas Nb0, Nb9, Nb10 e Nb12 oxidadas por até 100 h em 800, 900 e 1.000 °C.

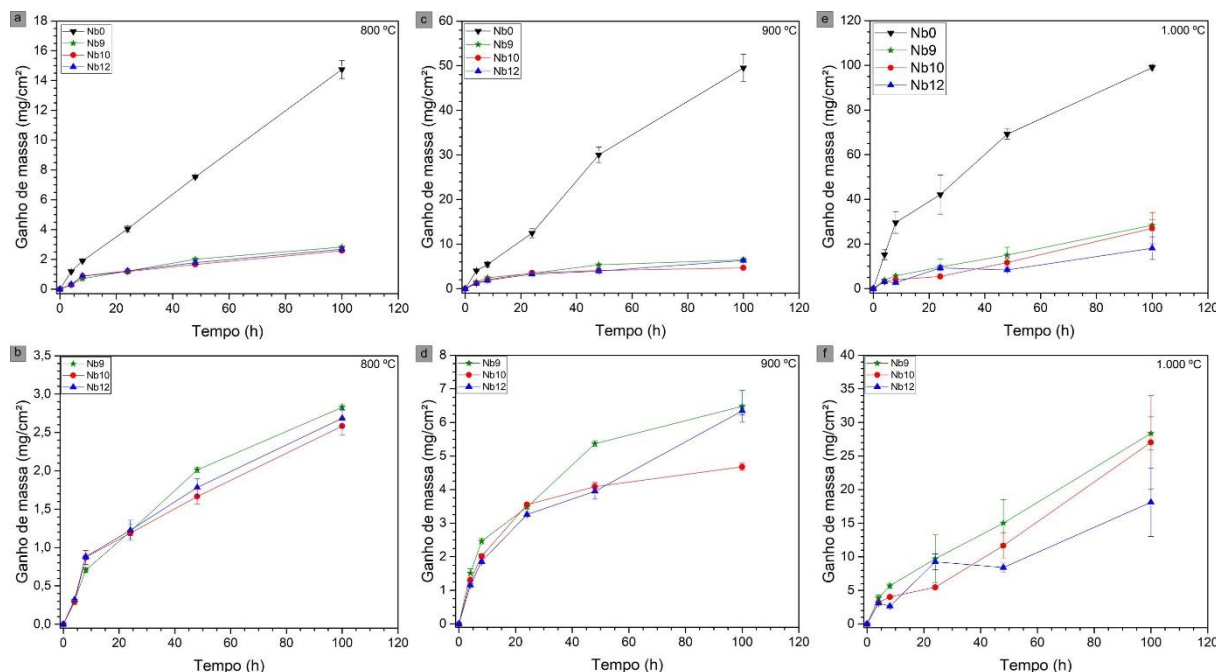


Figura 1: Curvas de ganho de massa *versus* tempo de exposição.

O primeiro ponto a ser notado é que as adições de Nb estudadas melhoraram drasticamente a resistência à oxidação das ligas NiTi em todas as condições investigadas. Nas 3 temperaturas, foi necessário dispor as ligas ternárias em gráficos separados da liga binária para ser possível analisar de forma clara as relações entre os diferentes teores de Nb. De maneira geral, as variações entre 9 e 12 at.% de Nb levaram a resultados bastante próximos de cinética de oxidação. O resultado que mais chama a atenção é que a liga Nb10 apresentou ganho de massa notavelmente menor do que as ligas Nb9 e Nb12 após 100 h de oxidação a 900 °C. Fenômenos similares já foram reportados por outros autores^(8,9) para ligas a base de Ti com adição de Nb. A explicação para isto está relacionada com a natureza físico-química do TiO₂, principal óxido formado durante a exposição dessas ligas a elevadas temperaturas.

O TiO₂ é um semiconductor do tipo n com deficiência de não-metal. Tal deficiência é traduzida, principalmente, na forma de dois tipos de defeitos iônicos: lacunas de ânions O²⁻ e cátions intersticiais Ti³⁺⁽¹⁰⁾. Quando cátions Nb⁵⁺ substituem Ti⁴⁺ na rede cristalina, a carga global do cristal aumenta e, para manter a eletroneutralidade, acontece o preenchimento de lacunas de O²⁻ e a remoção de Ti³⁺ intersticial. A presença destes defeitos é responsável por aumentar a mobilidade das espécies envolvidas no processo de difusão, necessário para o prosseguimento das reações de oxidação. Ou seja, a adição de Nb reduz a quantidade de tais defeitos, o que diminui diretamente as taxas de oxidação.

É evidente que, no início, o aumento do teor de Nb aumenta a resistência à oxidação. Porém, a partir de determinado ponto, maiores teores de Nb passam a aumentar a cinética de oxidação, por conta da formação de fases de óxidos complexos, neste caso o TiNb₂O₇, que, por ser bastante volumoso, ocasiona trincas e fissuras na camada de óxido formada, diminuindo o

seu caráter protetor. Portanto, há esse ‘ponto de mínimo’ na relação entre cinética de oxidação e teor de Nb, que no presente trabalho foi a composição com 10,5 at.% de Nb.

Nas curvas relativas à oxidação a 1.000 °C, percebe-se que, em alguns casos, houve queda no ganho de massa em determinados intervalos de tempo, o que não é esperado para essas ligas, já que não formam óxidos voláteis. Isto aconteceu por conta de destacamentos da camada de óxido nas ligas ternárias. Embora estivesse presente o cadinho de alumina para coletar o óxido destacado, durante o resfriamento, aconteceram arremessos deste material para longe, impossibilitando que todo o produto da oxidação fosse pesado. Vale ressaltar que na liga binária a 1.000 °C e em todas as ligas a 900 °C também aconteceu destacamento da camada de óxido, porém, foi possível coletar todo o material.

Caracterização microestrutural da camada de óxido

Na Figura 2, são exibidas micrografias de MEV-BSE da seção transversal das ligas Nb0, Nb9, Nb10 e Nb12 oxidadas a 800 °C por 100 h. Pode ser vista claramente a grande diferença de aspecto e de dimensões (vide barra de escala) da camada de óxido formada nas ligas com e sem adição de Nb. Também é observado que as ligas ternárias com diferentes teores de Nb não apresentaram diferenças significativas, o que é condizente com os resultados de ganho de massa.

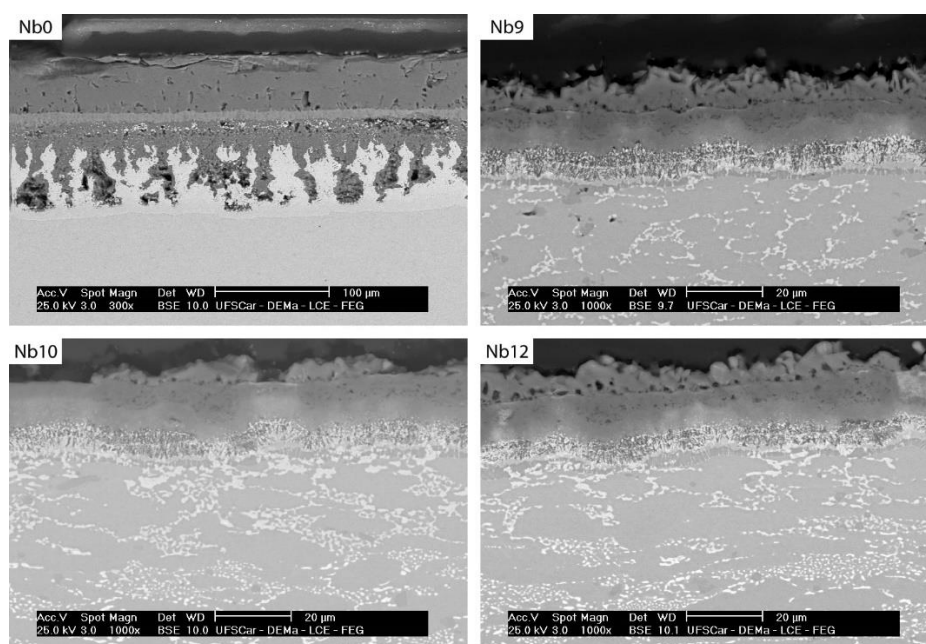


Figura 2: Micrografias de MEV-BSE das 4 ligas estudadas. Região analisada: Seção transversal.

Para melhor compreender as diferentes regiões formadas durante a oxidação das ligas, a Figura 3 exibe os mapeamentos de EDS da liga Nb0 e da liga Nb9, esta última para representar as 3 ligas ternárias. É visto que, em ambos os casos, a camada mais externa apresenta apenas grande quantidade de Ti, dentre os elementos metálicos. Essa região é o TiO_2 . Na liga Nb0, no interior da camada de TiO_2 , há uma pequena extensão com proporções similares de Ni e Ti, região identificada como NiTiO_3 . Abaixo, há uma região formada por uma alternância entre as fases TiO_2 e Ni metálico. Já na liga Nb9, a porção inferior da fase TiO_2 se mostra enriquecida em Nb, indicando que essa região apresenta grande quantidade deste elemento em solução sólida (também pode ser visto pela coloração mais clara na Figura 2), o que contribui para a queda na cinética de oxidação explicada na seção anterior. Entretanto, este fato não é capaz de explicar, isoladamente, a redução acentuada no ganho de massa, de tal forma que a camada

abaixo desta, também rica em Nb, possivelmente está desempenhando algum papel, provavelmente atuando como uma barreira para a difusão de Ti da liga para a camada.

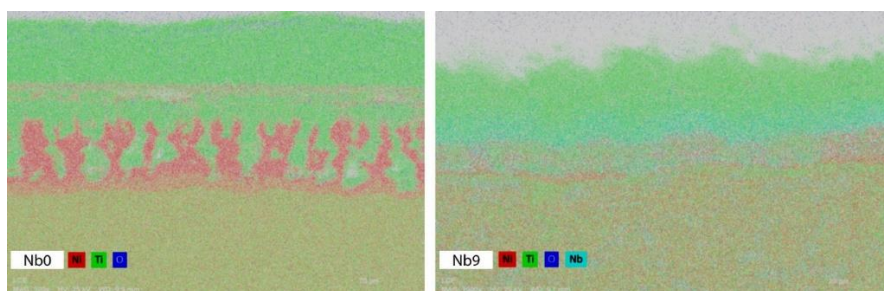


Figura 3: Mapeamento por EDS dos elementos presentes nas ligas Nb0 e Nb9.

Nas temperaturas de 900 e 1.000 °C, as camadas formadas foram bastante similares às de 800 °C, com a diferença de apresentarem espessuras maiores, proporcionalmente aos valores de ganho de massa. A Figura 4 traz micrografias de MEV-SE da superfície de oxidação das ligas Nb0 e Nb10 (representando todas as ternárias) após 100 h de exposição à 800 °C. Nos dois casos, são identificados cristais com formato poliédrico, com a diferença que, na liga Nb0, tais cristais apresentam dimensões bastante superiores. Outro ponto observado é que na liga Nb0, esta camada mais externa de óxido se distribui de maneira mais regular ao longo de toda a extensão da amostra, enquanto que na liga Nb10, há algumas pequenas regiões onde se vê claramente um menor nível topográfico, indicando zonas onde a oxidação aconteceu de forma menos pronunciada. Comparando o formato dessas regiões com as partículas de β -Nb, que podem ser vistas no *bulk* metálico das ligas na Figura 2 (regiões brancas), pode-se inferir que a presença destas partículas facilitou a formação das fases ricas em Nb na camada de óxido, retardando mais a cinética de oxidação nessas áreas.

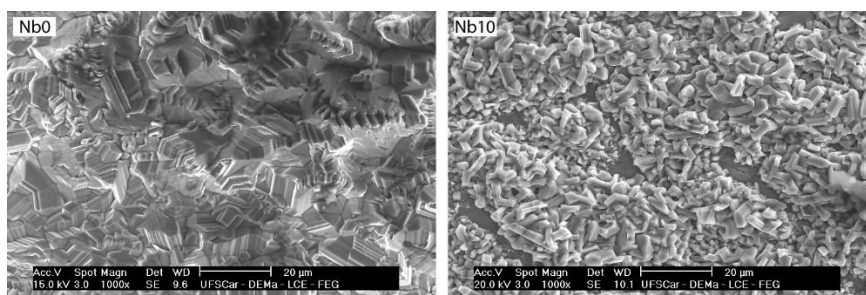


Figura 4: Micrografias de MEV-SE das ligas Nb0 e Nb10. Região analisada: Superfície oxidada.

CONCLUSÕES

Ligas NiTi com adições de 0, 9, 10,5 e 12 at.% de Nb foram obtidas e analisadas termogravimetricamente. Todos os teores de Nb estudados reduziram consideravelmente o ganho de massa das ligas após exposição às temperaturas de 800, 900 e 1.000 °C por até 100 h. Em 900 °C, a resistência à oxidação foi sendo melhorada até a adição de 10,5 at.% de Nb e, após isso, piorou com a adição de 12 at.%. Imagens de MEV e mapeamentos por EDS mostraram uma grande diferença nas dimensões e microestrutura da camada resultante da oxidação entre a liga binária e as ligas ternárias. Imagens da morfologia superficial da camada mais externa de óxido mostraram alteração na granulometria das partículas, com as ligas ternárias apresentando grãos consideravelmente mais refinados do que a binária, condizendo com os resultados cinéticos de ganho de massa.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 2019/23610-5.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.474414/2020-00.

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

REFERÊNCIAS

1. OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Prog. Mater. Sci.*, v. 50, n. 5, p. 511–678, 2005.
2. LIN, K. N.; WU, S. K. Oxidation Behavior of Ti₅₀Ni₄₀Cu₁₀ Shape-Memory Alloy in 700–1,000 °C Air. *Oxid. Met.*, v. 71, n. 3–4, p. 187–200, 2009.
3. SMIALEK, J. L.; GARG, A.; ROGERS, R. B.; NOEBE, R. D. Oxide Scales Formed on NiTi and NiPtTi Shape Memory Alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, v. 43, n. 7, p. 2325–2341, 2012.
4. KIM, K. M.; YEOM, J. T.; LEE, H. –S.; YOON, S. –Y.; KIM, J. H. High temperature oxidation behavior of Ti–Ni–Hf shape memory alloy. *Thermochim. Acta*, v. 583, p. 1–7, 2014.
5. ZHAO, X.; XU, J.; TANG, L.; GONG, S. High temperature oxidation behavior of NiTiNb intermetallic alloys. *Intermetallics*, v. 15, N. 8, p. 1105–1115, 2007.
6. CRONEMBERGER, M. E. R. Estudo da resistência à corrosão em ligas de memória de forma NiTiNb com diferentes teores de Nb. 2018. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, PPGCEM-UFSCar, São Carlos, SP.
7. FAN, Q. C.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. H.; WANG, Y. Y.; YAN, E. H.; HUANG, S. K.; WEN, Y. H. Influence of Ni/Ti ratio and Nb addition on martensite transformation behavior of NiTiNb alloys. *J. Alloys Compd.*, v. 790, p. 1167–1176, 2019.
8. YOSHIHARA, M.; MIURA, K. Effects of Nb addition on oxidation behavior of TiAl. *Intermetallics*, v. 3, n. 5, p. 357–363, 1995.
9. JIANG, H.; HIROHASI, M.; LU, Y.; IMANARI, H. Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti–(0–50 at.%)Al. *Scr. Mater.*, v. 46, n. 9, p. 639–643, 2002.
10. BAK, T.; NOWOTNY, J. Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: II. Defect diagrams. *J. J. Phys. Chem. Solids*, v. 64, n. 7, p. 1057–1067, 2003.

INFLUENCE OF Nb ADDITION ON THE HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOR OF NiTi ALLOYS WITH SHAPE MEMORY EFFECT

ABSTRACT

Four NiTi-based shape memory alloys with Nb contents of 0, 9, 10.5 and 12 at.% were obtained, all with Ni/Ti ratio = 1. The high temperature oxidation behavior was studied by thermogravimetric analyses for 4, 8, 24, 48 and 100 h at temperatures of 800, 900 and 1,000 °C. Under all investigated conditions, Nb additions drastically reduced the oxidation kinetics. The oxide scale formed was characterized by SEM/EDS on both the cross section and the oxidation surface. The improved oxidation resistance was explained in terms of Nb enrichment in TiO₂ and also an Nb-rich layer that was formed near the metal/oxide interface.

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