

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Edelize Angelica Gomes

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIO SALINO E À OXIDAÇÃO EM
ELEVADAS TEMPERATURAS DE UMA LIGA Cu-Al-Ni-Mn COM EFEITO
MEMÓRIA DE FORMA, PROCESSADA POR CONFORMAÇÃO POR SPRAY**

Belo Horizonte
SETEMBRO/2024

Edelize Angelica Gomes

Resistência à corrosão em meio salino e à oxidação em elevadas temperaturas de uma liga Cu-Al-Ni-Mn com efeito memória de forma, processada por conformação por spray

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor (a) em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Manufatura e Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Vanessa de Freitas Cunha Lins (UFMG)

Coorientador: Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer (UFSCar)

Belo Horizonte
SETEMBRO/2024

G633r

Gomes, Edelize Angelica.

Resistência à corrosão em meio salino e à oxidação em elevadas temperaturas de uma liga Cu-Al-Ni-Mn com efeito memória de forma, processada por conformação por *spray* [recurso eletrônico] / Edelize Angelica Gomes. – 2024.

1 recurso online (107 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

Coorientador: Eric Marchezini Mazzer.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 91-107.

Bibliografia: f. 80-90.

1. Engenharia mecânica – Teses. 2. Oxidação – Teses. 3. Corrosão – Teses. 4. Ligas (Metalurgia) – Teses. 5. Ligas – Oxidação – Teses. 6. Ligas com efeito de memória – Teses. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. II. Mazzer, Eric Marchezini. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIO SALINO E À OXIDAÇÃO EM ELEVADAS TEMPERATURAS DE UMA LIGA Cu-Al-Ni-Mn COM EFEITO MEMÓRIA DE FORMA, PROCESSADA POR CONFORMAÇÃO POR SPRAY"

EDELIZE ANGÉLICA GOMES

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, constituída pelos Professores: Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins (Orientadora - Aposentada do Departamento de Engenharia Química/UFMG), Dr. Eric Marchezini Mazzer (Coorientador - Departamento de Engenharia de Materiais/UFSCar), Dr. Walney Silva Araujo (Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais/UFC), Dr. Leandro de Arruda Santos (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFMG), Dra. Dalila Chaves Sicupira (Departamento de Química/UFOP) e Dr. Marcello Rosa Dumont (Departamento de Engenharia de Materiais/CEFET-MG), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de **"Doutora em Engenharia Mecânica"**, na área de concentração de **"Engenharia de Manufatura e Materiais"**.

Tese aprovada no dia 10 de setembro de 2024.

Por:



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 25/10/2024, às 08:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Walney Silva Araujo, Usuário Externo**, em 16/11/2024, às 09:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcello Rosa Dumont, Usuário Externo**, em 21/11/2024, às 08:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Dalila Chaves Sicupira, Usuário Externo**, em 22/11/2024, às 12:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro de Arruda Santos, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 28/11/2024, às 18:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eric Marchezini Mazzer, Usuário Externo**, em 02/12/2024, às 08:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3654899** e o código CRC **BB489B99**.

Referência: Processo nº 23072.249676/2024-37

SEI nº 3654899

Ao meu pai, Edson Gomes, meu maior
incentivador desde o início (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda sustentação.

À professora Dra. Vanessa Lins pela orientação e por todos os ensinamentos que contribuíram para meu crescimento acadêmico e pessoal.

Aos professores membros da banca pelo olhar criterioso sobre o trabalho.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À minha mãe pelo apoio e amor incondicional.

RESUMO

As ligas dos sistemas Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al e Ni-Ti pertencem a classe das ligas com efeito memória de forma (LMF). O interesse no estudo do cobre como base das LMF surge do fato destas ligas serem mais baratas que as ligas de Ni-Ti e apresentarem melhores propriedades em aplicações específicas. Neste trabalho, as propriedades eletroquímicas de uma LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (% em massa) processada por spray-forming foram avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução aquosa de NaCl a 3,5% m/v. A liga LMF estudada foi laminada a quente e tratada termicamente a 250 °C e 550 °C anteriormente aos testes eletroquímicos. O efeito da corrosão na superfície das amostras foi analisado por Difratometria de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva em energia (EDS). A análise por DRX mostrou a formação de austenita após o tratamento térmico a 550 °C. A análise de EDS identificou um enriquecimento de alumínio e manganês na superfície da liga, por serem os elementos mais ativos, cujos óxidos apresentam maior valor absoluto de energia livre de formação negativa. A impedância da liga não tratada e tratada termicamente a 550 °C aumentou duas ordens de grandeza à medida que o tempo de imersão aumentou até 286 h devido à formação de óxidos protetores. A liga tratada termicamente a 250 °C apresentou a menor resistência à corrosão após 286 h de imersão em solução salina. O comportamento oxidativo isotérmico em atmosfera de oxigênio da LMF também foi estudado na faixa de temperatura de 500 °C–900 °C pelo método termogravimétrico (TG/DTA). A curva TGA mostrou que a liga possui características de oxidação isotérmica parabólica. A caracterização da liga oxidada foi realizada por análises de MEV, EDS e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). A análise por XPS identificou que os produtos de oxidação presentes foram, principalmente, MnO₂, MnO/Mn₂O₃ e Al₂O₃.

Palavras-chave: Corrosão; liga memória de forma; Cu-Al-Ni-Mn; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Oxidação.

ABSTRACT

The Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, and Ni-Ti alloy systems belong to the class of shape memory alloys (SMAs). The interest in studying copper-based SMAs arises from the fact that these alloys are more cost-effective than Ni-Ti alloys and exhibit better properties for specific applications. In this work, the electrochemical properties of a Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (wt.%) SMA processed by spray forming were evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a 3.5% m/v NaCl aqueous solution. The SMA alloy studied was hot-rolled and heat-treated at 250 °C and 550 °C prior to electrochemical testing. The effect of corrosion on the sample surfaces was analyzed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive spectroscopy (EDS). XRD analysis showed the formation of austenite after heat treatment at 550 °C. EDS analysis identified an enrichment of aluminum and manganese on the alloy surface, as these are the most active elements whose oxides have a higher absolute value of negative free energy of formation. The impedance of the untreated alloy and the alloy heat-treated at 550 °C increased by two orders of magnitude as immersion time increased up to 286 hours due to the formation of protective oxides. The alloy heat-treated at 250 °C exhibited the lowest corrosion resistance after 286 hours of immersion in a saline solution. The isothermal oxidation behavior in an oxygen atmosphere of the SMA was also studied in the temperature range of 500–900 °C using the thermogravimetric method (TG/DTA). The TGA curve showed that the alloy exhibits parabolic isothermal oxidation characteristics. The characterization of the oxidized alloy was carried out using SEM, EDS, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XPS analysis identified that the main corrosion products present were MnO₂, MnO/Mn₂O₃, and Al₂O₃.

Keywords: Corrosion; Shape Memory Alloys; Cu-Al-Ni-Mn; Electrochemical Impedance Spectroscopy; Oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Efeito de Memória de Forma Induzido Termicamente. Adaptado, [50].	22
Figura 2 Diagrama da fabricação de produtos por métodos da metalurgia do pó e conformação por spray. (Adaptado, [72]).	28
Figura 3 Diagrama do processo de conformação por spray de metais (Adaptado, [72]).	28
Figura 4 Diagramas de Pourbaix para Al(a), Ni(b) e Cu(c) em solução aquosa neutra (Adaptado [102]).	35
Figura 5 Cinéticas de oxidação (ganho de massa X tempo) (112)	38
Figura 6 Diagrama de energia livre padrão para a formação de alguns óxidos comuns. Adaptado [113].	40
Figura 7 Ilustração da tensão de crescimento para metal: (a) uma camada de óxido se forma durante a oxidação inicial, e (b) o novo óxido se forma na interface óxido/metal devido à difusão interna de ânions. Adaptado [115].	45
Figura 8 Metodologia do Procedimento experimental.	46
Figura 9 Modelo esquemático do funcionamento do equipamento de conformação por spray (Adaptado [13]).	47
Figura 10 Micrografia ótica da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn sem tratamento térmico (A), com tratamento térmico a 250 °C (B) e com tratamento térmico a 500 °C (C), antes dos testes eletroquímicos.	53
Figura 11- Diagrama de Nyquist para liga memória de forma Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (a) sem tratamento e com tratamento térmico em (b) 250°C e (c) 550°C após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5% m/v.	55
Figura 12 Diagrama de Bode: Ângulo de fase para liga memória de forma Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (a) sem tratamento e com tratamento térmico em (b) 250°C e (c) 550°C após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl.	58
Figura 13 Diagrama de Bode: Módulo de Impedância para liga memória de forma Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (a) sem tratamento e com tratamento térmico em (b) 250°C e (c) 550°C após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5% m/v.	60
Figura 14 Módulo de impedância da liga Cu-11.85Al-3.21Ni-3Mn sem tratamento térmico na frequência constante de 30 mHz.	61
Figura 15 Módulo de impedância da liga Cu-11.85Al-3.21Ni-3Mn tratada termicamente a 250 °C na frequência constante de 30 mHz	62

Figura 16 Módulo de impedância da liga Cu-11.85Al-3.21Ni-3Mn tratada termicamente a 550 °C na frequência constante de 30 mHz	62
Figura 17 Micrografia MEV de liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn não tratada (a, b), tratada termicamente a 250 °C (c, d), tratada termicamente a 550 °C (e, f) da superfícies da liga, antes (a,c,e) e após (b,d,f) 286 horas de imersão em solução salina.....	63
Figura 18 Análise semi-quantitativa de composição (EDS) da superfície d liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn não tratada (a), tratada termicamente a 250 °C (b), tratada termicamente a 550 °C (c) após 286 h de imersão em solução salina(b).....	64
Figura 19 Padrões de difração de raios-X da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn antes dos testes de imersão. O símbolo (▲) indica a fase austenítica, e o símbolo (●) indica a fase martensítica monoclinica.	65
Figura 20 Curvas de ganho de massa da liga com memória de forma Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn com temperaturas de oxidação por 90 minutos.	67
Figura 21 Curva de Arrhenius para a constante parabólica de oxidação (Kp) em uma faixa de temperatura de 500 a 900 °C.	69
Figura 22 Imagens de MEV e mapas EDS da LMF Cu11.85Al3.2Ni3Mn após teste TG/DTA por 90 minutos da amostra exposta a 500 °C.....	70
Figura 23 Imagens de MEV e mapas EDS da LMF Cu11.85Al3.2Ni3Mn após teste TG/DTA por 90 minutos da amostra exposta a 600 °C.....	71
Figura 24 Imagens de MEV e mapas EDS da LMF Cu11.85Al3.2Ni3Mn após teste TG/DTA por 90 minutos da amostra exposta a 700 °C.....	72
Figura 25 Imagens de MEV e mapas EDS da LMF Cu11.85Al3.2Ni3Mn após teste TG/DTA por 90 minutos da amostra exposta a 800 °C.....	73
Figura 26 Imagens de MEV e mapas EDS da LMF Cu11.85Al3.2Ni3Mn após teste TG/DTA por 90 minutos da amostra exposta a 900 °C.....	74
Figura 27 Micrografia em corte transversal da LMF Cu11.85Al3.2Ni3Mn oxidada a 800 °C e mapa de composição obtido por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) mostrando a distribuição de Cu, Al, Mn, Ni e oxigênio.....	74
Figura 28 Espectros de alta resolução de XPS para a liga Cu1185Al3.2Ni3Mn após o teste TG a 900 °C: a) Al 2p; b) Mn 2p _{3/2} ; c) O 1s.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Distribuição dos poros e tamanho médio dos grãos nas regiões inferior, central e periférica do depósito [13].....	47
Tabela 2 Valores das temperaturas de As, Af, Ms e Mf e valores do tamanho do grão no regiões central, periférica e de fundo do depósito, representando as diferentes taxas de resfriamento impostas ao material [13].	49
Tabela 3 Valores da constante de oxidação das ligas Cu _{11.85} Al _{3.2} Ni ₃ Mn estudadas em atmosfera de oxigênio comparados com a literatura	67
Tabela 4 Porcentagem Atômica (%) dos principais picos na análise de XPS.2.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS

CFC- Cúbica de Faces Centradas

CPE- Elemento de Constante de Fase (Constant Phase Element)

CS- Conformação por Spray

DRX- Difração de Raios-X

DTA - Análise térmica diferencial – (Differential thermal analysis)

EDS- Espectroscopia Dispersiva em Energia (Energy dispersive spectroscopy)

EIS- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

EMF- Efeito Memória de Forma

GMR- Razão gás-metal

LMF- Liga com Efeito Memória de Forma

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

MO- Microscopia Óptica

MP- Metalurgia do Pó

SCE- Eletrodo de Calomelano Saturado (Saturated Calomel Electrode)

SHE- Eletrodo de hidrogênio padrão

TCC- Tetragonal de Corpo Centrado

TG - Termogravimétrico

XPS- Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raio-X (X-ray photoelectron spectroscopy)

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral.....	19
2.2	Objetivos específicos	19
3.	REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1	Ligas com efeito memória de forma	20
3.2	Transformação martensítica.....	21
3.3	Ligas com efeito memória de forma baseadas em cobre.....	23
3.4	Conformação por spray.....	25
3.5	Tratamento térmico em ligas com efeito memória de forma.....	29
3.6	Corrosão em ligas de Cobre.....	31
3.7	Oxidação a altas temperaturas	37
3.8	Termodinâmica das reações de oxidação.....	38
4.	METODOLOGIA	46
4.1.	Conformação por spray da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn com efeito memória de forma e tratamento térmico	46
4.2.	Caracterização microestrutural das amostras	50
4.3.	Ensaio de imersão e testes eletroquímicos	51
4.4.	Oxidação isotérmica por TG/DTA e caracterização da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn	51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	Análise microestrutural do material	53
5.2	Medidas eletroquímicas	54
5.3	Análise da superfície da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn após testes eletroquímicos	63
5.4	Oxidação isotérmica da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn	65
5.5	Análise morfológica da superfície da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn pós oxidação isotérmica.....	69
6.	CONCLUSÃO	78
7.	REFERÊNCIAS.....	80

ANEXO I - ARTIGO PUBLICADO SOBRE A TESE - OXIDAÇÃO.....	91
ANEXO II - ARTIGO PUBLICADO SOBRE A TESE - ELETROQUÍMICA	
.....	100

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas relacionadas aos materiais e estruturas inteligentes têm recebido atenção crescente em função de sua alta significância científica e tecnológica. As ligas com Efeito Memória de Forma (LMF) são um ramo importante dos materiais inteligentes [1].

O termo "liga memória de forma" refere-se ao grupo de materiais metálicos que tem a capacidade de retornar a alguma forma ou tamanho definido quando submetidos à deformação e, posteriormente, a um estímulo térmico ou magnético. Entre os muitos sistemas de liga que apresentam efeito memória de forma (EMF), as ligas Ni-Ti, Cu-Al-Ni e Cu-Zn-Al têm sido estudadas e são comercialmente exploradas. As ligas com EMF têm uma capacidade notável para aplicação em diversas áreas técnicas, desde a robótica até a aeroespacial, o que as tornam um material multifuncional, uma vez que possuem várias aplicações, por exemplo, como atuadores e sensores [2,3].

Entre as ligas com efeito memória de forma, as ligas Ni-Ti têm sido usadas em várias aplicações, incluindo emprego nas áreas biomédica e industrial [4, 5]. Contudo, as baixas temperaturas de transformação de fase (-100 °C a 100 °C) e alto custo de produção de ligas Ni-Ti tornam a sua utilização para muitas aplicações inviável, especialmente para uso em altas temperaturas. Assim sendo, as ligas de Cu-Al-Ni tornam-se uma melhor opção em relação às ligas Ni-Ti, já que apresentam altas temperaturas de transformação de fase (-200 a 200 °C), menor custo de produção e maior estabilidade térmica [6,7].

Dentre as LMFs à base de cobre, as principais são as ligas de Cu-Zn e Cu-Al. A presença de um terceiro ou quarto elemento permite o ajuste das temperaturas de transformação de fase, as quais são bastante dependentes da composição química, além de poder melhorar as propriedades mecânicas e funcionais da liga [1,8,9].

Estudos revelaram que a liga Cu-Al é inadequada para a maioria das aplicações práticas por causa das elevadas temperaturas de transformações martensíticas (entre 300 °C e 500 °C), mas estas temperaturas podem ser reduzidas para 180 °C através da adição de até 4 % de níquel [9]. Por outro lado, as ligas Cu-Al-Ni são consideravelmente mais baratas que as de Ni-Ti sendo uma opção adequada quando altas temperaturas de transformação martensítica são necessárias [8].

Saud et al. [9] estudaram o comportamento frente à corrosão da liga com EMF de Cu-Al-Ni pura e com a adição de 0,25% em massa de Ag, por meio de testes eletroquímicos em solução de NaCl 3,5 % m/v. Seus resultados mostraram que as ligas Cu-Al-Ni têm menor potencial de corrosão e maior densidade de corrente de corrosão em comparação com as ligas de Cu-Al-Ni-Ag. A maior resistência à corrosão das ligas com Ag foi atribuída à formação dos produtos de corrosão, como cloreto cuproso (CuCl), cloreto de prata (AgCl), óxido cuproso (Cu_2O), óxido / hidróxido de alumínio (Al_2O_3 / $\text{Al}(\text{OH})_3$) e óxido de prata (Ag_2O) na superfície do eletrodo, que atuam como barreira.

Zaree e Ketabchi [10] avaliaram o efeito da adição de Cr sobre a microestrutura, temperaturas de transformação, propriedades mecânicas e de corrosão da liga de Cu-Al-Ni. Os autores [10] submeteram as ligas com e sem cromo a um tratamento termomecânico que incluiu a laminação a quente, recozimento e prensagem hidráulica. Além disso, foram realizados testes de tração, calorimetria exploratória diferencial e polarização potenciodinâmica para comparar as propriedades das ligas. Para tal, utilizaram quatro amostras da liga com diferentes concentrações de Cr. Os resultados mostraram que o elemento cromo age como um refinador de grãos nesta liga restringindo o crescimento do grão. O teste de polarização potenciodinâmica foi realizado para avaliar o comportamento frente à corrosão das ligas Cu-Al-Ni em solução de NaCl 3,5% m/v. Apesar do efeito benéfico de Cr sobre o comportamento frente à corrosão, o aumento da deformação aplicada aumentou a taxa de corrosão. Tanto a adição de Cr quanto o maior grau de deformação reduziram a temperatura de transformação de austenita para martensita [10].

Embora muitas pesquisas tenham se concentrado na exploração do impacto do tratamento térmico nas propriedades mecânicas e na microestrutura de ligas com memória de forma, o comportamento de corrosão e oxidação desses materiais tem relevância significativa para aplicações práticas. A análise de superfície de amostras de liga de Cu-Al-Mn tratadas termicamente usando espectroscopia dispersiva em energia de raios X (EDS) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) revelou que os produtos de corrosão compreendem predominantemente óxidos de alumínio e manganês. No entanto, as percentagens relativas destes óxidos variam dependendo do local específico de análise [11].

De acordo com pesquisas bibliográficas, não há na literatura relato do estudo da resistência à corrosão da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn processadas por conformação por spray. O não

equilíbrio da solidificação, característica da conformação por spray, está associado à solidificação experimentada pelas micro gotas e aos ambientes térmicos/mecânicos altamente transitórios na camada superior semissólida dos materiais depositados na interface. A vantagem da simplicidade da conformação por spray é seu potencial de custo-efetividade na fabricação em escala de materiais estruturais, especialmente considerando a produção de ligas frágeis, como a LMF à base de Cu-Al [12]. Como os materiais conformados por spray geralmente contêm 0,5-2% de porosidade, um processamento termomecânico subsequente é necessário para alcançar a plena densificação [12]. O tratamento térmico pós-processamento reduz a porosidade da liga e melhora a resistência à corrosão da LMF.

Esta pesquisa faz parte de um projeto maior de produção de ligas Cu-Al-Ni-Mn conformadas por spray onde as ligas já foram caracterizadas por análise térmica para comprovar seu EMF, e sua microestrutura e propriedades mecânicas foram estudadas [12, 13]. Nesse contexto, cabe a esse trabalho a investigação do efeito do tratamento térmico a 250 °C e 550 °C no comportamento à corrosão de uma liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn conformada por spray, utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica após diferentes tempos de imersão em uma solução de 3,5% em massa de NaCl. A escolha do meio salino se deu por ser um meio comumente usado que permite a comparação da resistência à corrosão da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn com outros materiais.

Ademais, o estudo da oxidação consistiu em explorar as características de oxidação isotérmica da liga com memória de forma Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (EMF) dentro de uma faixa de temperatura de 500–900 °C. Examinar e determinar os comportamentos de oxidação de ligas com memória de forma (LMFs), especialmente em temperaturas elevadas, é de considerável importância. O tratamento térmico na atmosfera resulta na oxidação da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn, que é utilizada como sensor ou atuador. Não há pesquisas detalhadas na literatura sobre a oxidação da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn em condições de tratamento térmico isotérmico. Neste estudo, o comportamento de oxidação da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn em atmosfera de oxigênio em temperaturas entre 500 °C e 900° C foi investigado usando análise termogravimétrica/térmica diferencial (TG/DTA), MEV, EDS e XPS. Consequentemente, este estudo visa contribuir para o melhor conhecimento dos comportamentos funcionais exibidos pela LMF durante aplicações em temperaturas elevadas em ambientes atmosféricos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O principal objetivo desse trabalho é avaliar o comportamento frente à corrosão das ligas Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn com efeito memória de forma, conformadas pelo processo de conformação por spray, em meio salino NaCl 3,5% m/v e estudar a resistência à oxidação das ligas em atmosfera de oxigênio em temperaturas entre 500 °C e 900 °C.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os produtos de corrosão da liga após os ensaios eletroquímicos através de análise por MEV, microscopia óptica (MO) e DRX.
- Realizar ensaios de corrosão das ligas de Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 250 °C e 550 °C usando técnicas eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Estudar o comportamento de oxidação isotérmica da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn em elevada temperatura, faixa de 500-900 °C através do método termogravimétrico- TG e avaliar a curva TG para obter as características e parâmetros da cinética de oxidação da liga.
- Caracterizar as superfícies das amostras pós-teste TGA por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios -X (XPS), MEV e EDS.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Ligas com efeito memória de forma

As ligas com efeito memória de forma (LMFs) ou "ligas inteligentes" foram descobertas por Arne Ölander em 1932 [14], e o termo "memória de forma" foi descrito pela primeira vez por Vernon em 1941 [15] para a polimerização de material dentário. A importância dos materiais com efeito memória de forma (MMF) não foi reconhecida até que William Buehler e Frederick Wang revelaram o EMF em uma liga níquel-titânio (Ni-Ti) em 1962 [16,17], que também é conhecida como Ni-Tinol (derivado da composição do material e do local de descoberta, isto é, uma combinação de Ni-Ti e Laboratório de Artilharia Naval). Desde então, a demanda para LMFs para aplicações técnicas e de engenharia tem aumentado para aplicações industriais [18–20], em estruturas e compósitos [21], no setor automotivo [22–24], aeroespacial [25–28], como mini atuadores e sistemas micro-eletromecânicos [27,29–32], em robótica [33–35], na área biomédica [27, 29, 36–41] e até mesmo na moda [42].

As LMFs à base de ferro e à base de cobre, como Fe-Mn-Si, Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni, são de baixo custo e comercialmente disponíveis. Entretanto, devido à sua instabilidade térmica, fragilidade [43–45] e pobre desempenho termomecânico [46], as LMFs baseadas em Ni-Ti são preferíveis para a maioria das aplicações em detrimento às ligas de Cu. Contudo, cada material tem sua própria vantagem para requisitos específicos.

Ligas com efeito memória de forma têm a capacidade para "memorizar" ou manter sua forma anterior quando submetidas a certos estímulos, tais como termomecânicos ou variações magnéticas. As LMFs atraíram atenção e interesse significativos nos últimos anos em uma ampla gama de aplicações comerciais.

O impulso tecnológico em direção a sistemas "inteligentes" requer o aumento do uso de sensores, atuadores e micro-controladores; resultando assim em um aumento indesejável de peso e volume dos componentes da máquina associados. O desenvolvimento funcional de 'densidade' e 'inteligência' devem superar as restrições comerciais, como o espaço disponível, ambiente, tempo de resposta e custo admissível. Em particular, para a construção e o design

automotivo, o aumento de massa resulta diretamente em maior consumo de combustível e a indústria automotiva é altamente limitada pelos custos [47].

As tecnologias devem concentrar-se em assegurar os sistemas "inteligentes" sejam compatíveis com o ambiente automotivo e tecnologias existentes [47]. A integração e miniaturização de micro-controladores integrados e o avanço nos softwares permitiram um progresso considerável no campo de sensores automotivos e controles eletrônicos. No entanto, o progresso técnico para atuadores é relativamente pouco avançado [48].

3.2 Transformação martensítica

O efeito memória de forma e a superelasticidade presentes nas LMF são causados pela transformação martensítica e sua transformação reversa. Define-se as temperaturas características de transformação da seguinte forma [49]:

- **Ms**: temperatura de início da formação da martensita durante o resfriamento.
- **Mf**: temperatura de término da formação da martensita durante o resfriamento.
- **As**: temperatura de início da transformação reversa durante o aquecimento.
- **Af**: temperatura de término da transformação reversa durante o aquecimento.

A reversibilidade cristalográfica mencionada é característica da transformação martensítica termoelástica, que se distingue por uma pequena histerese térmica (ou seja, $\Delta T = A_f - M_s$) e interfaces de martensita parentais móveis [49].

O EMF implica na capacidade de formar variantes de microestrutura diferentes, mas energeticamente equivalentes, por meio de uma transformação de fase no estado sólido, de uma fase de maior energia e maior simetria para uma fase de menor energia e menor simetria. Essas variantes podem ser transformadas de uma para a outra em resposta a forças externas térmicas ou mecânicas (Fig. 1) [50]. O efeito de memória de forma tem sua origem em uma transformação de fase martensítica altamente reversível [51].

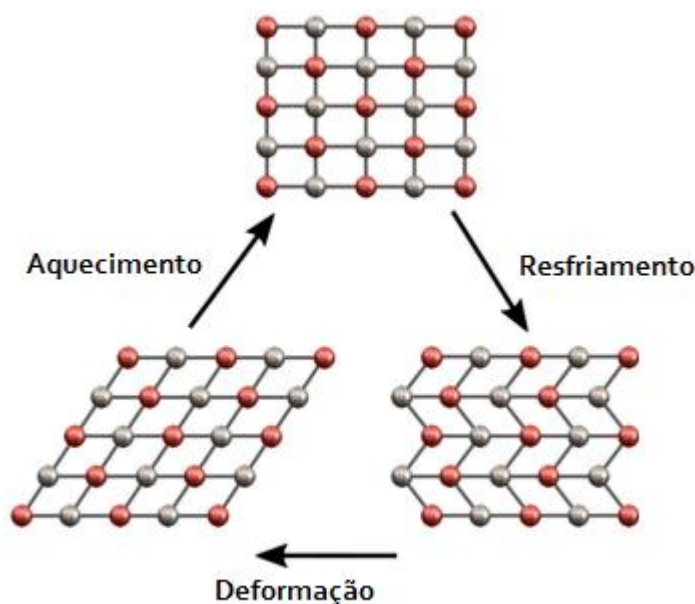


Figura 1 Efeito de Memória de Forma Induzido Termicamente. Adaptado, [50].

O comportamento de transformação das LMFs é geralmente determinado por nucleação heterogênea de martensita em defeitos de rede intrínsecos como deslocamentos e falhas de empilhamento, e por subseqüentes nucleações autocatalíticas desencadeadas por tensões que surgem durante o crescimento da martensita [52]. Após a solidificação rápida, o tamanho do grão diminui e a concentração de defeitos de rede aumenta, resultando em propriedades mecânicas melhoradas e em uma diminuição na temperatura inicial (M_s) da martensita.

Uma maior densidade de defeitos na rede aumentará a taxa de nucleação da martensita, dificultando ainda mais o crescimento dos cristais e, assim, reduzindo a temperatura M_s [8, 53]. Isso sugere a possibilidade de ajustar a temperatura de transformação de fase por meio da seleção das taxas de resfriamento. Além disso, os resultados sugerem que diferentes taxas de resfriamento podem induzir a formação de diferentes tipos de martensita, conforme verificado em ligas de Cu–Al–Ni [54] e Cu–Al–Mn–Ni [53, 55]. Em outras palavras, a seleção de fases, incluindo a precipitação de fases metastáveis e o comportamento de transformação, é uma função da microestrutura e, portanto, pode ser influenciada pelas condições de processamento (taxa de resfriamento).

Estudos das propriedades de transformação de fase e memória de forma da liga de Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb, produzida por *spray forming* constataram que a liga apresentou uma razão de recuperação da forma de 73% quando submetida a uma tensão compressiva de 690 MPa. A tensão de fratura da liga foi em torno de 1560 MPa. Essa liga, provou ser uma boa candidata para aplicações em elevada temperatura ($>200\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando $T >$ temperatura final de transformação da martensita em austenita) em que uma transformação de fase com memória de forma pode ser utilizada, como em dispositivos de atuação e amortecimento [56].

3.3 Ligas com efeito memória de forma baseadas em cobre

As LMFs baseadas em cobre são comercialmente atraentes principalmente pelo baixo custo em comparação com as ligas Ni-Ti. Os sistemas de liga com potencial para comportamento memória de forma pode ser agrupado em três categorias, Cu-Zn, Cu-Al e Cu-Sn. No entanto, as ligas de base sofrem de má trabalhabilidade a frio e estabilização; portanto, adições de elementos ternários e quaternários em diferentes quantidades foram investigadas por diferentes pesquisadores para melhorar as propriedades das ligas a base de cobre [57].

As diferentes composições da liga foram investigadas em todo o mundo e agrupadas de acordo com a liga de base com uma menção aos benefícios específicos esperados delas [57]:

- (i) Cu – Al – Ni: propriedades mecânicas aprimoradas;
- ii) Cu – Al – Mn: alta ductilidade;
- iii) Cu – Zn – Al: temperaturas de transformação de fase altas;
- (iv) Cu – Sn: aumento da temperatura de transformação de fase.

A adição de elementos de liga às ligas Cu-Al-Ni melhora suas propriedades mecânicas e resistência a corrosão enquanto a presença de precipitados de Al / Ni-X (onde X é o elemento de liga) é essencial na passivação de ligas Cu-Al-Ni. Isto é devido à sua incorporação ao óxido de Cu (I), que é formado na superfície corroída da liga.

As LMFs são um grupo de ligas metálicas que possuem um notável potencial de mudar de uma estrutura cristalográfica para outra quando há mudança na temperatura e / ou tensão

aplicada. As propriedades com efeito memória de forma são funções da microestrutura, incluindo tamanho de grão, textura e precipitação de fases. Estes efeitos das ligas Cu-Al-Ni dependem da reversibilidade cristalográfica na transformação martensítica termoelástica [58-60]. Durante o processo de resfriamento da liga com memória de forma Cu-Al-Ni, pode-se observar a transformação martensítica da fase β para próximo de uma estrutura compactada. Nas ligas Cu-Al-Ni, dois tipos de fases martensíticas são formadas por indução térmica ($\beta'1$ e $\gamma'1$), dependendo da composição da liga e do tratamento térmico [61-63].

Ligas à base de Cu com bom comportamento de memória de forma apresentam temperaturas de transformação de fase que variam de -100 °C a +200 °C, dependendo da composição química e tamanho de grão. Essas ligas também têm a vantagem de maior condutividade térmica e elétrica. Entre os LMFs baseadas em Cu, a liga Cu-Al-Ni é muito atraente devido à sua estabilização superior e fenômenos de envelhecimento [56].

No entanto, essas composições também apresentam desvantagens com a alta temperatura da fase β em ligas à base de Cu estrutura de cúbica de corpo centrado que se decompõe em α (cúbica de face centrada) e γ_2 (Cu₉Al₄ cúbico) a 838 K. Essa transformação pode ser dificultada durante o resfriamento rápido, fazendo com que a fase β sofra transformação de martensita em temperaturas acima da temperatura ambiente. Portanto, tais composições são produzidas preferencialmente por técnicas de solidificação [56].

Ligas com maior teor de Al são particularmente suscetíveis a precipitação da fase γ_2 , o que os impede de sofrer transformação martensítica. Este problema pode ser superado adicionando Ni à liga, o que suprime a formação da fase γ_2 , mas é limitado a pequenas quantidades de Ni porque aumenta a fragilidade. As composições ótimas contêm cerca de Cu(11–14,5)Al(3–4,5)Ni(2–3)Mn (% em massa) [56].

O comportamento frente à corrosão das ligas Cu-Al em meio de H₂SO₄ foi investigado por Kuo et al. [64], e seus resultados mostraram que a adição de alumínio diminuiu levemente a densidade de corrente pseudo-passiva no potencial anódico. Uma formação de barreira de filme de Al₂O₃, que se acumula rapidamente na superfície da liga, é a principal razão para o aprimoramento da resistência à corrosão da liga Cu-Al [64]. No entanto, outros pesquisadores atribuíram o aumento da resistência à corrosão devido à formação de uma dupla camada composta por Cu₂O · Al₂O₃ · xH₂O [65]. A existência de Ni na combinação binária da liga Cu-

Ni leva à melhoria da resistência à corrosão devido à incorporação do Ni no filme protetor de Cu_2O através da reação em estado sólido [66].

Foram feitos estudos eletroquímicos das LMFs Cu-Al-Ni-Mn e Cu-Al-Ni-Ti com diferentes composições de Mn ou Ti (0,4% a 1,0%) em uma solução de NaCl 3,5% (m/v). O efeito da adição de Mn ou Ti na microestrutura e corrosão das ligas Cu-Al-Ni foi investigado e verificou-se que a maior recuperação de deformação foi com adição de 0,7% de Mn ou Ti. Isso pode ser atribuído à presença de precipitação e ao refinamento de grãos. O teste eletroquímico de polarização mostrou que a formação de camadas de óxido nas ligas com memória de forma Cu-Al-Ni-Mn e Cu-Al-Ni-Ti (LMFs) forneceu boa passivação que aumentou a resistência à corrosão das ligas. O teste de imersão mostrou que, em LMFs Cu-Al-Ni-Mn, ocorreu corrosão por pites devido à fragilidade na camada de óxido. O produto de corrosão adjacente ao pite era rico em óxido de Al / Mn e pobre em Cu enquanto dentro do pite era rico em Cu. Nas LMFs Cu-Al-Ni-Ti, a corrosão localizada ocorreu na superfície das amostras e a desaluminização foi observada na matriz [67].

O comportamento à corrosão das ligas quaternárias Cu-Al-Mn-Gd e Cu-Al-Mn-Sn foi estudado em solução de NaCl a 3,5% em massa. As ligas foram imersas no eletrólito por 48 horas. A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) revelou que o Gd está presente como Gd_2O_3 e/ou $\text{Gd}(\text{OH})_3$ no filme de superfície da liga Cu-Al-Mn-Gd. Após a imersão na solução de cloreto de sódio, o filme de superfície tornou-se enriquecido com Gd. O Sn foi encontrado como SnO_2 na superfície da liga Cu-Al-Mn-Sn. A resistência à corrosão foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica e testes de polarização potenciodinâmica. A resistência à corrosão da liga Cu-Al-Mn-Sn foi superior à da liga contendo Gd. A maior atividade eletroquímica da liga Cu-Al-Mn-Gd e a formação de um filme de óxido mais espesso e não protetor estão relacionadas à sua resistência à corrosão relativamente baixa [68].

3.4 Conformação por spray

O parâmetro mais importante no processo de conformação por spray é a razão GMR ou seja, a razão entre a vazão mássica de gás (G) e a vazão mássica de metal (M). Uma alta taxa de GMR resulta em alta velocidade de gotículas atomizadas, o que por sua vez leva a uma alta perda de

calor convectivo do gás atomizado, e, portanto, a taxas de resfriamento muito altas. Isso também leva a um processo de deposição com uma fração de alto volume de gotículas já completamente solidificadas, o que influencia o grau de porosidade, morfologia e temperatura do depósito [69].

O processo de conformação por spray pode produzir microestruturas metaestáveis sem as restrições de outros processos de solidificação rápida, como como baixas taxas de produção e dimensões restritas. Apenas algumas publicações sobre a conformação por spray de ligas com memória de forma são disponíveis [13].

Uma ampla variedade de materiais, incluindo ligas à base de alumínio, ligas à base de cobre, ligas à base de níquel, superligas à base de níquel, aços-ferramenta e aços-liga já foram processadas pelo método de conformação por spray. Recentemente, Cava et al. [13] relataram a conformação por spray da LMF Cu-11.85Al-3,5Ni-3Mn com gás nitrogênio sob 0,5 MPa de pressão e uma razão metal-gás de 1,93, em que os precursores foram derretidos e depositados em spray sobre um substrato de aço, girando a uma velocidade de 60 rpm e posicionados 350 mm abaixo do bico de gás.

A LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn resultante exibiu grãos equiaxiais com martensita monoclinica com granulometria variando de 15 μm a 180 μm , movendo-se do fundo para a região periférica do depósito por spray. Também foi relatado que a conformação por spray é uma rota de processamento eficiente para ligas de cobre que exibem EMF, uma vez que os efeitos nocivos da oxidação no depósito foram virtualmente ausentes e o ajuste do parâmetro de processamento pode produzir os depósitos com grãos refinados. O processo de conformação por spray foi realizado vertendo o metal líquido lentamente através de um orifício bucal em um refratário cônico (cadinho) e, com um jato de gás inerte, o fluxo de metal líquido foi atomizado em gotículas de diferentes tamanhos que colidiram com um substrato e foram coletadas e solidificadas. Foi observado que na seção transversal da espessura, a porosidade no depósito variou com a espessura do depósito. Foi informado que a área inferior da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn conformada por spray apresentou maior porosidade seguida pelas regiões central e superior [13].

Recentemente, a aplicação de atomização e fusão seletiva a laser para a preparação da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn foi tida como uma técnica promissora. O método de atomização e fusão seletiva a laser é um aditivo da técnica de fabricação que usa laser de alta energia para fundir o

metal em partículas de pó que são fundidas em um estado de não equilíbrio para desenvolver peças com geometrias complexas e microestrutura refinada. Mazzer et al. [70] e Gargarella et al. [71] combinaram técnica de atomização a pó e fusão seletiva a laser para produzir a LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn fundindo a liga principal Cu-11.85Al-3.2 Ni-3Mn (% em massa) em forno de indução e posteriormente atomizando-a em partículas de pó usando gás nitrogênio. Uma única fase martensítica monoclinica foi formada nas amostras, com tamanho de grão variando entre 10 a 100 μm . Nenhuma trinca foi formada e uma densidade relativa de 97% foi alcançada [70].

A conformação por spray (CS) de metais é um processo novo para a fabricação de ligas de alta qualidade. Ocupa uma posição que é intermediária entre tecnologias que envolvem o refino de metais e os métodos empregados na metalurgia do pó (MP). O professor Are Singer (Universidade de Swansea, País de Gales, Reino Unido) fez o primeiro uso da conformação por spray de metal em 1970, tendo a tecnologia recebido o nome de Osprey Process [72]. O processo Osprey tornou possível obter quantidades comerciais de uma ampla gama de produtos de alta qualidade que são muito eficientes em serviço. Assim, em certas aplicações, o processo pode substituir a produção de produtos semiacabados de ligas de alta qualidade por refino e MP (Fig. 2).

A eficácia do novo processo decorre principalmente do fato de que as altas taxas de solidificação do fundido na formação por pulverização tornam possível formar produtos semiacabados de alta qualidade que possuem uma estrutura de granulação fina e livres de defeitos relacionados à segregação macroscópica [72].

Leathem [73] fornece uma descrição detalhada dos principais aspectos físico-mecânicos do processo, a dinâmica da interação entre o gás atomizador e o metal, as condições de formação e cristalização de gotículas do metal e o efeito da tecnologia na formação das propriedades de aços e ligas baseadas em Al, Cu e Ni.

As principais características da conformação por spray de fundidos são: um metal fundido é atomizado por um gás transportador para formar partículas de diferentes tamanhos se movendo em velocidades diferentes; as partículas caem direcionalmente sobre o produto semiacabado que está sendo formado; o fundido solidifica a uma taxa alta (Fig.3) [72].

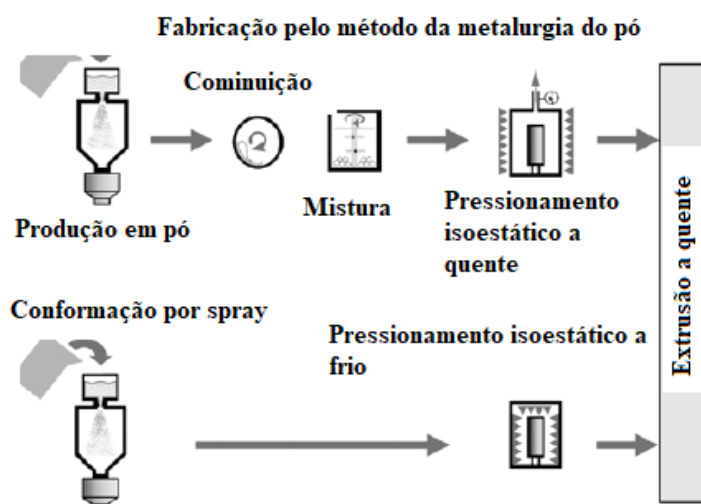


Figura 2 Diagrama da fabricação de produtos por métodos da metalurgia do pó e conformação por spray. (Adaptado, [72]).

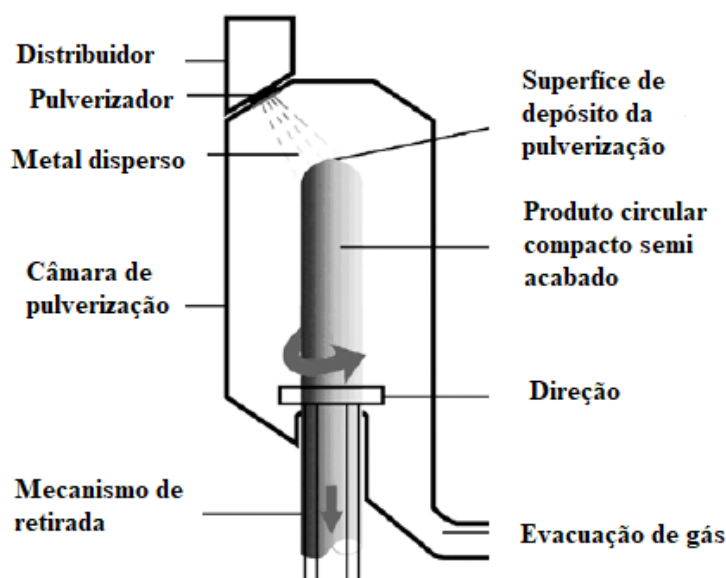


Figura 3 Diagrama do processo de conformação por spray de metais (Adaptado, [72]).

Na CS, uma corrente de metal líquido é pulverizada através de um bico por um gás inerte (nitrogênio, argônio). As gotas de metal que são formadas são aceleradas a altas velocidades girando nos discos de entrada e depois são formados produtos circulares semiacabados. As gotículas que não aderem ao produto semiacabado são removidas da câmara da unidade de conformação por spray juntamente com os gases que saem e são recolhidas na câmara de um sistema de regeneração de gases. O rejeito do produto pode ser utilizado novamente no refino

convencional de metais (Fig.4). O produto final da CS é um produto semiacabado circular que é subsequentemente deformado por forjamento ou extrusão [72].

Na CS, o metal líquido do cadinho do forno, usado para fazer o aço ou a liga, entra em um recipiente intermediário com bocais cilíndricos no fundo. Se a altura da coluna de metal no vaso for mantida constante, juntamente com o diâmetro dos bicos (5 a 7 mm), a unidade pode atingir uma produtividade de 1000 a 2500 kg / h. Também é possível usar dois sistemas de bicos localizados em lados opostos do vaso. O aço que sai do vaso é atomizado em um jato de nitrogênio ou argônio alimentado através de bicos a alta velocidade e é direcionado para o produto semiacabado também em altas velocidades, formando assim o produto [72].

O produto semiacabado obtido pela CS se destaca por sua baixa porosidade e estrutura de granulação fina. É livre de defeitos macroscópicos e microscópicos relacionados à segregação e sinais de uma estrutura fundida. As propriedades do metal do produto semiacabado são aprimoradas devido à alta taxa de solidificação. Nesse processo, a taxa de solidificação é mais alta que no lingotamento contínuo ou lingote, mas menor que nos métodos de MP [72].

Entre as vantagens da conformação por spray para aços está a possibilidade de se obter uma estrutura homogênea no semiacabado e o fato de que os sulfetos e carbonetos de manganês formados são menores que nos aços moldados por métodos convencionais. Os produtos semiacabados obtidos pela CS são formados por um princípio completamente diferente da fundição convencional. Esses processos diferem nas taxas de resfriamento e solidificação do metal e, portanto, na estrutura e propriedades do produto semiacabado [72].

3.5 Tratamento térmico em ligas com efeito memória de forma

A LMF Cu-Al-Ni pode exibir propriedades com efeito memória de forma apenas se ocorrer a transformação martensítica. Para garantir o resfriamento necessário para induzir a transformação martensítica, geralmente é necessário realizar um tratamento térmico [74]. O tratamento térmico mais comum para a liga Cu-Al-Ni é o recozimento na região da fase β , seguido por resfriamento rápido em água [74]. Alguns trabalhos investigam a influência do tratamento térmico na microestrutura [74–75] e na morfologia de fratura da superfície [76] de

ligas de Cu-Al-Ni e ligas semelhantes, mas são escassas as pesquisas sobre a influência do tratamento térmico no comportamento frente a corrosão da liga Cu-Al-Ni.

Quando tratamentos térmicos são realizados em LMFs, ocorre a ordenação atômica. O fato de possuir uma estrutura ordenada influencia as temperaturas de transformação, energias interfaciais e aumenta a resistência à corrosão. Uma estrutura mais ordenada, de menor energia, é mais estável e tem menos tendência a corroer [8].

Adnan et al. [77] pesquisaram o impacto do tratamento térmico nas propriedades mecânicas e de memória de forma das LMFs Cu-Al-Ni. A transformação da liga memória de forma para ligas memória de forma de alta temperatura pode ser alcançada através da adição de elementos de liga ou tratamento térmico, sendo que o tratamento térmico é mais eficaz na melhoria das propriedades das ligas [77]. No estudo, as ligas foram submetidas a temperaturas de 250, 300 e 350 °C, seguidas de resfriamento ao ar. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas melhoraram devido à redução da fase martensítica e ao aumento do crescimento da fase austenítica, o que resulta em um aumento no limite de escoamento e na tensão máxima de compressão das ligas. O tratamento térmico reduziu a dureza devido ao crescimento da fase austenítica e à redução da fase martensítica, sendo mais eficaz do que o tratamento termomecânico e a adição de alguns elementos de liga. O tratamento térmico também provocou um aumento na temperatura de transformação além dos limites do domínio das ligas memória de forma Cu-Al-Ni, com um aumento na dispersão e histerese, o que é melhor do que o tratamento termomecânico [77].

Milhorato et al. [78] observaram para LMF Cu-Al-Ni-Mn-Nb que depois do tratamento térmico, não há diferença significativa nos tamanhos dos grãos entre as amostras tratadas em diferentes condições. Porém, à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, é visível a formação de outras fases nas regiões de interface, dentro do contorno de grão e entre as variantes martensíticas. A amostra submetida a 300°C apresentou variantes martensíticas distintas formadas em várias orientações diferentes. A precipitação tornou-se ainda mais evidente quando a temperatura foi aumentada, os picos da martensita β' diminuem e as de β e AlNb_3 aumentam. Assim, para a amostra submetida a 550 °C, a formação do AlNb_3 intermetálico é mais pronunciada. Portanto, a microestrutura após o tratamento térmico nesta condição seria uma mistura da martensita β' , a austenita β e o AlNb_3 intermetálico. O mesmo aconteceu para as outras condições intermediárias de 450°C e 500°C. Quanto mais alta a temperatura de

tratamento, mais intensa foi a quantidade de β retida e AlNb_3 na microestrutura. Consequentemente, o enriquecimento de Nb precipitado no contorno de grão pode dificultar a transformação de fase [78].

3.6 Corrosão em ligas de Cobre

As ligas de cobre apresentam baixa suscetibilidade à corrosão, sendo amplamente utilizadas em ambientes marinhos. A adição de alumínio melhora sua resistência à corrosão em meio de cloretos, porque faz com que o filme do produto de corrosão se torne mais protetor [79-82].

O cobre sofre corrosão, contudo em taxas baixas, na atmosfera não poluída, na água e na presença de ácidos não oxidantes em ambientes não aerados. Artefatos de cobre enterrados por milênios apresentam-se em condições de boa conservação, e telhados de cobre em atmosfera rural sofreram corrosão em taxas inferiores a 0,4 mm em 200 anos. As ligas de cobre resistem a muitas soluções salinas, alcalinas e substâncias químicas orgânicas. Entretanto, o cobre é suscetível a um ataque muito mais rápido por ácidos oxidantes, sais oxidantes de metais pesados, enxofre, amônia (NH_3) e alguns compostos de enxofre e de amônia. A resistência a soluções ácidas depende principalmente do grau de severidade das condições oxidantes na solução. A relativa facilidade de reação do cobre com o enxofre e sulfetos para formar sulfetos de cobre (CuS e Cu_2S) impede a utilização do cobre e das ligas de cobre em ambientes contendo enxofre ou seus compostos [83].

A resistência à corrosão das ligas Cu-Ni é atribuída, principalmente, à proteção por uma camada que constitui uma barreira interna, fina e fortemente aderente de Cu_2O , que está em contato com o eletrólito através de uma camada externa de hidróxido / óxido de Cu (II) porosa e espessa [84,85]. O níquel se encontra na camada interna do Cu_2O , modificando sua estrutura e diminuindo a taxa de corrosão das ligas [85–88].

A presença de alumínio aumenta a resistência à corrosão da liga, especialmente em soluções de água do mar, água do mar filtrada e água do ar artificial, melhora as propriedades de desgaste e a resistência à oxidação a altas temperaturas [89]. A boa resistência à corrosão das ligas Cu-Al-Ni é devido à formação de uma camada protetora de alumina, que se forma rapidamente na superfície após a exposição ao ambiente corrosivo [90]. A passivação da liga é baseada no fato

de que o alumínio tem uma afinidade maior com o oxigênio do que o cobre e a estabilidade do Al_2O_3 em relação ao Cu_2O é consideravelmente maior [90]. O comportamento corrosivo das ligas Cu-Ni com diferentes teores de Ni, nomeadas 5, 10, 30 e 65% em massa de Ni, em uma solução estagnada de $0,6 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaCl de pH 7,0 foi estudado. Os resultados mostram que o aumento no teor de níquel diminui a taxa de corrosão das ligas na solução de cloreto neutra [91].

Estudos anteriores em LMFs Cu-Al-Be com diferentes microestruturas e teores de berílio mostraram a ocorrência de corrosão por pites, mas com capacidade de repassivação em ambientes contendo cloretos. As pesquisas indicaram que o processo de corrosão ocorre por desaluminização, onde o alumínio é preferencialmente removido da liga [92]. Esse processo também foi relatado para ligas Cu-Al e Cu-Al-X em meio contendo cloreto [93, 94].

Souza [95] estudou a LMF Cu-Al-Ni quando exposta a fluidos produzidos em campo de produção terrestre de petróleo através do emprego de ensaios de corrosão de campo e em laboratório. A resistência à corrosão da liga de composição nominal Cu-13,8Al-2Ni foi elevada quando exposta a meios aquosos em repouso, com salinidade próxima à da água do mar e em temperaturas próximas do ambiente e observou-se que a resistência à corrosão da liga Cu-13,8Al-2Ni foi drasticamente diminuída quando imersa em meio aquoso contendo sais dissolvidos (principalmente cloretos) associados à presença de sulfetos ou gases corrosivos (H_2S ou CO_2).

Gojic et. al [96] estudaram o comportamento corrosivo da LMF Cu-Al-Ni em solução de NaCl 0,5 M desaerada a 20°C por técnicas eletroquímicas. Os resultados das medições de impedância no potencial de circuito aberto mostraram que a impedância geral do sistema aumenta com o tempo de imersão devido ao crescimento contínuo do filme passivo na superfície da liga. As análises por DRX e EDX mostraram a presença de cobre, alumínio e compostos de níquel, óxidos e cloretos de Cu na superfície da liga.

Vrsalovic et al. [97] estudaram a influência de diferentes concentrações de íons cloreto (0,1%, 0,5%, 0,9% e 1,5%) do eletrólito no comportamento eletroquímico da liga de Cu-Al-Ni fundida. O aumento do teor de cloreto levou ao aumento da densidade de corrente de corrosão. A análise das superfícies da liga por microscópio óptico e MEV/ EDS demonstraram que não há indícios de corrosão por pites na solução de NaCl a 0,1%, mas os pites eram claramente visíveis nas

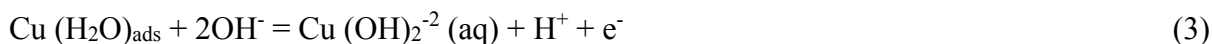
amostras que foram examinadas nas soluções de maior concentração de cloreto. A análise por EDS demonstrou a existência de óxido de cobre na superfície do eletrodo e a presença de uma pequena porcentagem de alumínio na forma de óxido de alumínio.

Estudos realizados por Ismail et al. [98] demonstraram que a liga Cu-Al-Ni em solução neutra, livre de cloretos, apresenta passivação, pelos resultados de voltametria cíclica. A varredura foi iniciada em -0,8 V, numa região de transição, antes de ocorrer a dissolução de metais, na qual a densidade de corrente se estabilizou com o potencial. Após iniciar a varredura em potencial a -0,8 V, foi registrada uma corrente catódica baixa, provavelmente devido à formação de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo, como $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$ ou $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}^-$ [98] conforme reações 1 e 2 :



As espécies adsorvidas representam um estado intermediário para a dissolução ativa [99,100] . Na região anódica ativa, o cobre vai para solução como íons Cu^+ e a densidade de corrente é aumentada continuamente com o potencial [99] . O processo de dissolução / passivação ocorre da seguinte maneira conforme reações 3 e 4 [99]:

(a) Dissolução da camada adsorvida:



b) Passivação com formação de uma película passiva de Cu_2O de acordo com reações 5 e 6 [101] :



A conversão da camada exterior do filme de óxido, Cu_2O , na interface óxido / solução para óxido de Cu (I) / Cu (II) ou um hidróxido se dá de acordo com reações 7 e 8 [101]:



Os diagramas de Pourbaix fornecem uma análise termodinâmica para melhor compreensão dos fenômenos de dissolução de metais e formação de óxidos em soluções aquosas em várias condições eletroquímicas [102]. Regiões de estabilidade de sólidos e espécies solúveis são definidas em diferentes atividades com base nos dados de energias livres padrão [102]. A Fig. 4 (a – c) mostra os diagramas de E / pH para os elementos de interesse (Cu, Ni e Al) em água a 25°C. O alumínio é um metal anfótero que é corroído em meio ácido, pH inferior a 4, e alcalino (pH superior a 9). Assim, a região passiva se encontra aproximadamente entre os pHs 4 a 9. O elemento Ni apresenta uma região de imunidade maior do que a do alumínio, se estendendo a potenciais de -0,5 eletrodo de hidrogênio padrão (SHE). O Ni apresenta também uma região de corrosão até o pH 8, e uma pequena região de corrosão em pH superior a 13. O Cu apresenta uma região de imunidade maior que a dos elementos Al e Ni. A sua região de passivação se encontra em valores de pH entre 7 e 14, aproximadamente. Uma característica interessante do cobre é que ele não é corroído em meio ácido não aerado (Fig. 4).

Badawy et al. [65] explicaram que, nesse caso, a incorporação de Ni consome quase todas as lacunas de cátions móveis na barreira formada pela camada de Cu_2O , diminuindo sua condutividade iônica e eletrônica.

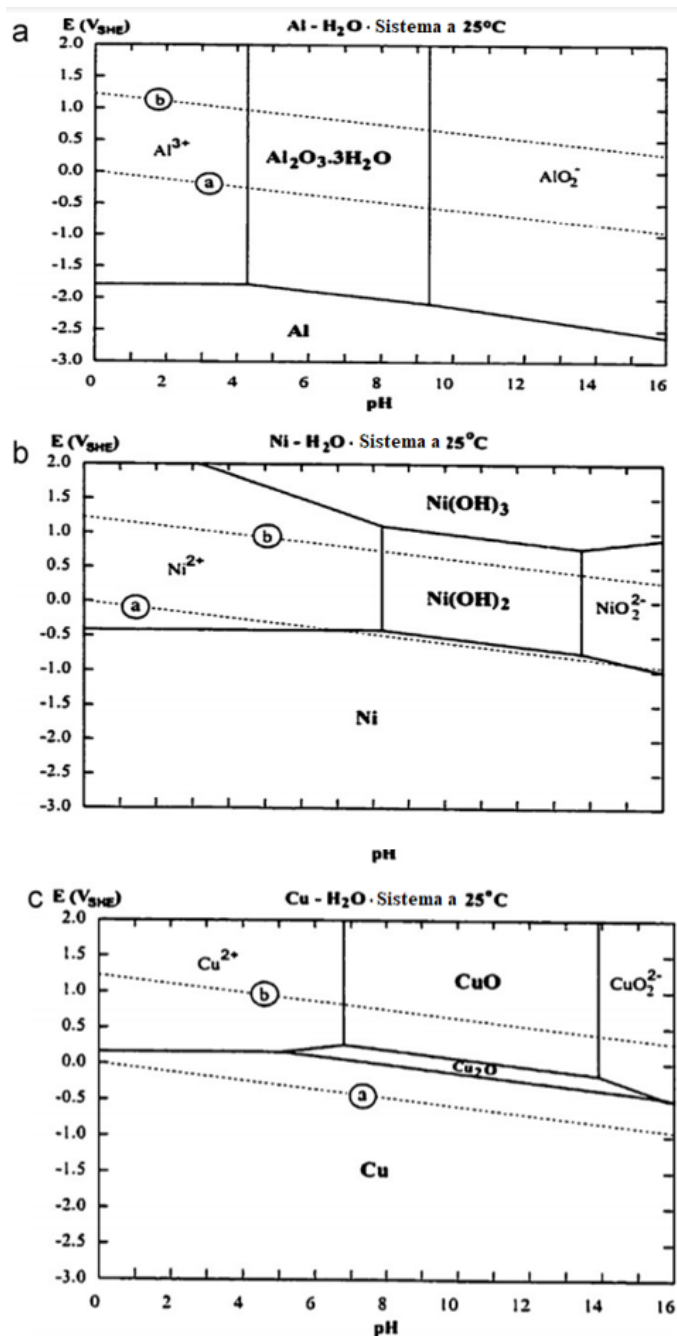


Figura 4 Diagramas de Pourbaix para Al(a), Ni(b) e Cu(c) em solução aquosa neutra (Adaptado [102]).

As influências de diferentes concentrações (0,4, 0,7 e 1% em massa) de adição de Mn foram avaliadas quanto ao comportamento frente a corrosão da LMF Cu-Al-Ni. O resultado do teste eletroquímico em NaCl 3,5% mostrou que um incremento no teor de Mn de até 0,7% em peso melhorou a resistência à corrosão do Cu-Al-Ni SMA. No entanto, um aumento adicional no teor de Mn diminui a resistência à corrosão da liga. Além disso a adição de Mn influencia no comportamento de transformação de fase e propriedades mecânicas, uma vez que com o

aumento da concentração de Mn, o tamanho do grão diminui inicialmente e depois aumenta. Com o aumento do teor de Mn para 0,7% em massa, as placas e agulhas de martensita são engrossadas e a espessura de ambas as morfologias tende a aumentar. As temperaturas de transformação de fase austenita-martensita tendem a variar com o aumento da adição de Mn. Ademais, a adição de Mn pode melhorar o comportamento mecânico, e o efeito de memória de forma. A LMF Cu-Al-Ni com 0,7% em massa de Mn proporciona maior recuperação, em torno de 90% de sua forma original [103].

L. Vrsalovic et al. [104] observaram que o tratamento térmico da liga Cu-Al-Ni aumentou sua resistência à corrosão em comparação com a liga não tratada em solução de NaCl. Os resultados das medições de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que o tratamento térmico da liga Cu-Al-Ni levou ao aumento dos valores da resistência à transferência de carga e da resistência das camadas superficiais, além de diminuir os valores do elemento de constante de fase da camada superficial, o que indica uma melhor resistência à corrosão. Os autores relataram a ocorrência de corrosão por pites nas superfícies dos eletrodos, com a presença de CuCl_2 , AlCl_3 e compostos de $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ como produtos de corrosão.

As LMFs Cu-Al-Mn-Gd e Cu-Al-Mn-Sn foram estudadas utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica após 4 h e 48 h de imersão em solução de NaCl a 3,5% m/v à temperatura ambiente. Observou-se que a resposta da EIE após 4 horas de imersão foi caracterizada por um comportamento difusivo em baixas frequências, indicado pela presença de um ramo de difusão. A impedância de Warburg (W) foi usada para simular a difusão de espécies solúveis através do filme superficial para a superfície do eletrodo. Essa resposta sugere a formação de um filme óxido de baixa proteção e permeável, após 4 horas de imersão. À medida que o tempo de imersão avançou, a liga Cu-Al-Mn-Sn exibiu um comportamento eletroquímico diferente. O comportamento difusivo em baixas frequências não foi mais observado. Os valores de impedância apresentaram um aumento notável após 48 horas de imersão em comparação com 4 horas. O valor de R_{ct} encontrado para liga LMF Cu-Al-Mn-Sn é relativamente baixo às 4 horas quando comparado às 48 horas. Os dados obtidos revelaram que a resistência à corrosão da liga Cu-Al-Mn-Sn é superior à da liga contendo Gd, de acordo com os valores mais altos de R_{ox} (resistência da camada de óxido) e R_{ct} após 48 horas de imersão. Além disso, houve uma diferença notável entre os valores de Q_{ox} (magnitude do CPE associado à capacitância do filme de óxido) das ligas Cu-Al-Mn-Gd e Cu-Al-Mn-Sn. Dois aspectos distintos podem influenciar a capacitância de um filme superficial: sua espessura e

porosidade. Portanto, um filme de óxido poroso deve exibir uma capacitância maior do que filmes mais compactos. Como consequência, os valores relativamente altos de Q_{ox} sugerem que o filme superficial formado na liga Cu-Al-Mn-Gd é menos compacto do que o da liga Cu-Al-Mn-Sn [68].

3.7 Oxidação a altas temperaturas

Ao se expor um metal em uma atmosfera oxidante em elevada temperatura, pode ocorrer corrosão por reação direta com o gás, sem a necessidade de um eletrólito líquido. A velocidade dessa reação aumenta substancialmente com a elevação da temperatura. A camada superficial resultante tende a aumentar sua espessura devido à reação na interface camada/gás ou metal/camada, facilitada pelo transporte de cátions e ânions através da camada, que se comporta como um eletrólito sólido [105-108].

Para a formação de camadas contínuas e não porosas, o transporte iônico através da camada é a etapa controladora do processo. Os elétrons migram da superfície do metal até a interface óxido/gás e o crescimento da camada pode ocorrer por difusão dos ânions de oxigênio até a interface metal/óxido, pela difusão dos cátions metálicos até a interface óxido/gás ou por ambos os processos. A estabilidade termodinâmica e certas características morfológicas da camada formada são fatores-chave na determinação da resistência de uma liga a um ambiente específico. O crescimento inicial da camada é normalmente bastante rápido [105].

Se a camada for sólida, não porosa e cobrir completamente a superfície do metal, a velocidade de reação diminuirá quando a espessura da camada atingir alguns milhares de nanômetros, à medida que o transporte de massa através da camada se torna a etapa controladora do processo. A subsequente taxa de oxidação depende dos detalhes do mecanismo de transporte, que pode ocorrer por potencial, gradientes de concentração ou migração por caminhos preferenciais [105].

Quando a difusão é a etapa controladora do processo, a cinética normalmente segue uma lei parabólica, na qual a velocidade da reação diminui progressivamente com o tempo [105, 109-112]. A Figura 5 apresenta as possíveis cinéticas de crescimento da camada de óxido.

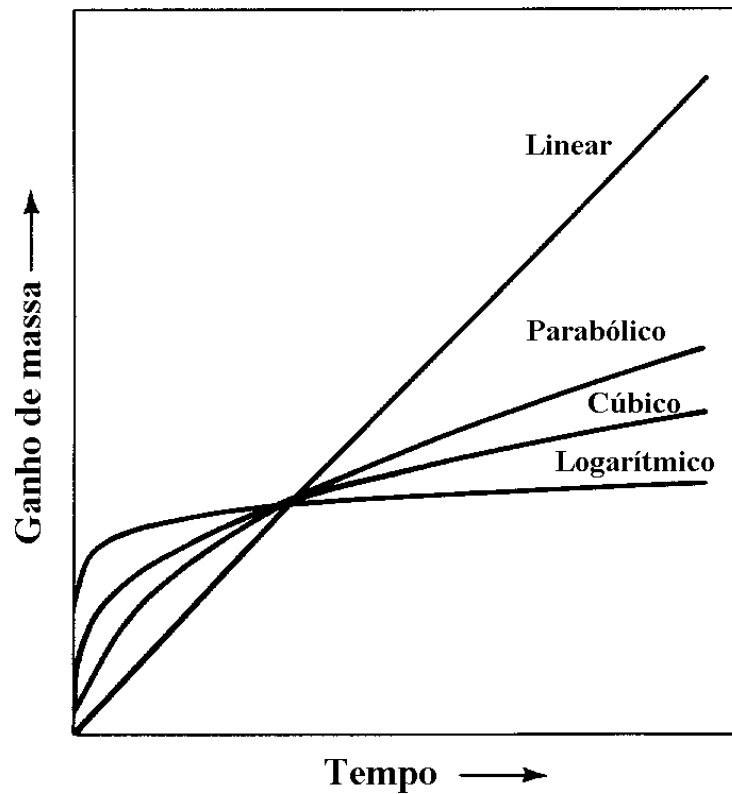


Figura 5 Cinéticas de oxidação (ganho de massa X tempo) (112)

3.8 Termodinâmica das reações de oxidação

Dada a reação Equação 21 [110]:



Poderá ser obtida a constante de equilíbrio dessa reação Equação 22 [110]:

$$K = \frac{[MeO_2]}{[Me][O_2]} \quad (\text{Eq 22})$$

Onde: $[MeO_2] = [Me] = 1$ e

$[O_2] = [PO_2]$ pressão parcial de O_2 em atm, resulta na Equação 23:

$$K_p = \frac{1}{p_{O_2}} \quad (\text{Eq 23})$$

Demonstra-se que Equação 24 [110]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (\text{Eq. 24})$$

Onde: ΔG^0 = Variação de energia livre padrão da reação.

O equilíbrio da Equação 21 é proporcionado pela pressão parcial de oxigênio, P_{O_2} , denominada de pressão de dissociação do óxido, que pode ser calculada pela Equação 23.

Se a pressão de oxigênio for P'_{O_2} , a variação de energia livre da Equação 25 será [110]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{P'_{O_2}}{P_{O_2}} \right) \quad (\text{Eq. 25})$$

Se $P'_{O_2} = P_{O_2}$ então $\Delta G^0 = 0$, isto é, a reação estará em equilíbrio e tanto o metal como o óxido serão igualmente estáveis. Quando $P'_{O_2} < P_{O_2}$, então $\Delta G^0 > 0$, e o óxido se torna instável sofrendo dissociação.

Por fim, para $P'_{O_2} > P_{O_2}$ o valor de ΔG será negativo e o metal sofrerá oxidação espontânea.

Quando vários óxidos se formam (por exemplo, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO), eles terão pressões parciais de dissociação diferentes e o óxido que for mais rico em oxigênio se dissociará antes no óxido menos rico e somente depois no metal [110].

As condições de equilíbrio de outros tipos de reações de oxidação podem ser tratadas de modo semelhante. Assim, por exemplo, para a reação Equação 26 [110]:



Tem-se Equação 27;

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \quad (\text{Eq. 27})$$

Em que P_{H_2O} e P_{H_2} são as pressões parciais do vapor de água e do hidrogênio, respectivamente. Nota-se, que nesta situação, as condições de equilíbrio dependem da relação P_{H_2O} / P_{H_2} e não da pressão parcial individual de H_2O ou H_2 . Se a relação inicial de pressões parciais desses gases for inferior à existente nas condições de equilíbrio, então a mistura irá reduzir o óxido

metálico. Em caso contrário, ocorrerá a oxidação do metal. Para muitos óxidos a relação de equilíbrio é muito pequena para ser atingida praticamente [110].

A energia livre de Gibbs, entalpia, temperatura e variação de entropia são variáveis as quais tornam possível prever se um metal formará óxido quando exposto a condições de oxidação e/ou qual óxido pode ser formado e qual será mais estável. O diagrama de Ellingham, Fig. 6, relaciona a energia livre de formação com a temperatura, mostrando qual óxido é mais estável, ou seja, aquele que tem uma energia livre de formação mais negativa. Por outro lado, a taxa de oxidação não pode ser inferida pela energia livre, sendo um problema cinético [113]. Dessa maneira, pode haver casos em que a cinética de formação de determinado óxido é tão lenta, que apesar de haver a possibilidade de ocorrência do ponto de vista termodinâmico, esta formação não ocorrerá ou levará muito tempo para ocorrer [113].

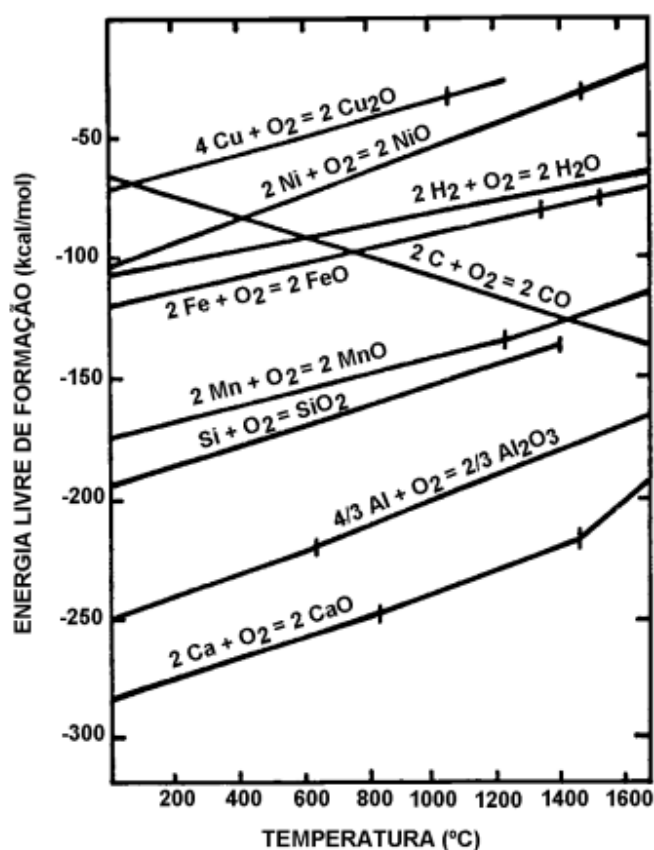


Figura 6 Diagrama de energia livre padrão para a formação de alguns óxidos comuns. Adaptado [113].

A avaliação da oxidação de materiais metálicos, em diferentes ensaios, normalmente é feita pela definição da cinética de formação do óxido e pela caracterização da camada de óxidos formada [113].

Apesar das considerações de variação de energia livre indicarem produto de reação mais estável, elas não podem prever o resultado de uma reação. Os fatores termodinâmicos não incluem os parâmetros cinéticos e estes são de importância fundamental. [110]

Vários são os fatores que afetam a cinética das reações de oxidação. Entre estes, destacam-se a temperatura e a pressão parcial de oxigênio (P'_{O_2}). [110]

Para películas finas formadas à temperatura ambiente ou próximo dela, as seguintes relações são observadas nas Equações 28, 29 e 30 [110]:

$$\text{Logarítmica: } y = A \ln t \quad (\text{Eq. 28})$$

$$\text{Inversa logarítmica: } \frac{1}{y} = A - B \ln t \quad (\text{Eq. 29})$$

$$\text{Assintótica: } y = A - B \ln t \quad (\text{Eq. 30})$$

Para películas grossas formadas em temperaturas mais elevadas, as leis de crescimento observadas tem sido as seguintes Equações 31 e 32 [110]:

$$\text{Parabólica: } y^2 = At \quad (\text{Eq. 31})$$

$$\text{Linear: } y = At \quad (\text{Eq. 32})$$

A cinética de oxidação a alta temperatura é em geral parabólica [105,106,110-112].

Para alguns metais existe uma faixa de temperatura intermediária entre a oxidação logarítmica e a parabólica, na qual Equação 33 [110]:

$$y^n = At \quad (\text{Eq. 33})$$

onde $n > 2$ [108].

Na oxidação parabólica existem dois fatores que promovem a reação [110]:

Existe um gradiente de concentração através da película (responsável pela difusão de íons através da película);

Existem um gradiente de potencial elétrico (responsável pela migração dos íons através da película)

Uma vez que a velocidade dos dois é inversamente proporcional à espessura, a velocidade de crescimento do óxido será como Equação 34[110]:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K_{\text{difusão}} + K_{\text{migração}}}{y} \quad (\text{Eq. 34})$$

Com $K_{\text{difusão}} + K_{\text{migração}} = K_p = \text{constante de crescimento parabólico}$.

Em temperaturas mais elevadas, $K_{\text{migração}}$ é desprezível com relação à $K_{\text{difusão}}$, de modo que $K_p = K_{\text{difusão}}$.

O valor de K_p é dado pela Equação 35, que é uma equação do tipo Arrhenius, uma vez que se trata de um processo ativado termicamente com Equação 35 [110]:

$$K_p = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 35})$$

Onde Q é a energia de ativação para o processo de difusão e K_0 é uma constante. Os valores de Q e K_0 podem ser determinados a partir do gráfico de $\ln K_p$ versus $1/T$ [110].

Se apenas um íon se difunde através do óxido durante o crescimento, Q será a energia de ativação para a difusão deste íon. [110].

O comportamento de oxidação da LMF Ni-Mn-Ga foi investigado sob temperatura isotérmica por meio de análise termogravimétrica (TGA). A LMF Ni-28,5Mn-20,5Ga (composição em porcentagem atômica) foi exposta a uma atmosfera de oxigênio de forma isotérmica, ou seja, entre 600 °C e 1000 °C, por 1 hora. O método gravimétrico foi utilizado para determinar a cinética de oxidação, ganho de massa por unidade de área em função do tempo,. Foi determinado que a constante de oxidação aumenta significativamente com a temperatura isotérmica. A energia de ativação da oxidação foi encontrada como 152 kJ/mol. Os padrões de difração de raios X das amostras tratadas termicamente contêm picos de óxido, pertencentes principalmente ao Mn_3O_4 . As análises de raios X demonstraram que a quantidade de óxido aumenta com a temperatura isotérmica enquanto a fase martensítica diminui. A análise de microscopia eletrônica de varredura equipada com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (SEM-EDX) também apresenta o mesmo resultado [114].

Em um dos estudos sobre oxidação, Pilling e Bedworth propuseram que a resistência à oxidação deve estar relacionada à razão entre os volumes do óxido formado e do metal, considerando a massa atômica do metal. Segundo esses pesquisadores, uma razão de volume inferior a 1,0 resulta em uma película de óxido insuficiente para cobrir completamente o metal, tornando-a não protetora. Por outro lado, uma razão de volume muito superior a 1,0 tende a introduzir grandes tensões de compressão na película, o que pode reduzir a resistência à oxidação devido ao surgimento de trincas. A razão ideal, de acordo com Pilling e Bedworth, estaria próxima de 1,0 [83].

No estudo da proteção fornecida por uma película de oxidação, é essencial considerar conjuntamente as propriedades dessa película antes de determinar se ela é ou não protetora. Por exemplo [83]:

O óxido de tungstênio (WO_3) é considerado protetor até cerca de 1000°C, pois em temperaturas mais altas se torna volátil. Por ter razão de Pilling-Bedworth muito acima de 1, o WO_3 pode se desprender por gerar tensões compressivas na camada de óxido.

O magnésio, por sua vez, se oxida de forma linear apenas em temperaturas relativamente elevadas; abaixo de 400°C, ele forma uma película protetora.

Em resumo, os metais utilizados na indústria podem ser classificados em diferentes categorias com base em seu comportamento frente a oxidantes gasosos [83]:

- Sódio (Na), Potássio (K) e Cálcio (Ca): Não formam películas protetoras contínuas, resultando em uma curva tempo-corrosão linear.
- Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Cobre (Cu): Formam películas compactas e contínuas, produzindo uma curva tempo-corrosão parabólica.
- Alumínio (Al) e Cromo (Cr): Também formam películas compactas e contínuas, com uma curva tempo-corrosão assintótica.
- Molibdênio (Mo) e Tungstênio (W): Formam películas compactas, mas que se volatilizam em altas temperaturas, resultando em uma curva tempo-corrosão linear acima dessas temperaturas.
- Prata (Ag), Ouro (Au) e Platina (Pt): Não se oxidam a altas temperaturas devido à elevada pressão de dissociação de seus óxidos.

Essas características são cruciais para entender o comportamento de diferentes metais em ambientes oxidantes e sua aplicabilidade em condições específicas.

Xu e Gao [115] utilizaram a Razão de Pilling-Bedworth (PBR) para descrever a mudança de volume causada pela formação de óxido durante a oxidação de metais. Verificou-se que o PBR para a oxidação de ligas não é o mesmo que para os metais. O trabalho desenvolveu um método para calcular a PBR para a oxidação de ligas. Várias ligas de Ni-Al foram usadas como exemplo para calcular o PBR. Os resultados indicaram que o PBR para ligas de Ni-Al é significativamente diferente do PBR para o metal Al. Os cálculos também indicaram que o PBR para a oxidação de ligas é influenciado pela estrutura cristalina e pelas constantes de rede da liga.

A Figura 7 ilustra esquematicamente um tipo de processo de oxidação para um metal [115]. Quando o crescimento do óxido é controlado pela difusão interna de ânions, o novo óxido se forma na interface óxido/metal (Fig. 7(b)). Esse óxido novo será restringido pelo metal do

substrato e pela camada de óxido existente. Portanto, uma tensão de crescimento será gerada entre o óxido e o substrato. A geração de tensão ocorre porque o volume específico do óxido raramente é o mesmo que o do metal que é consumido.

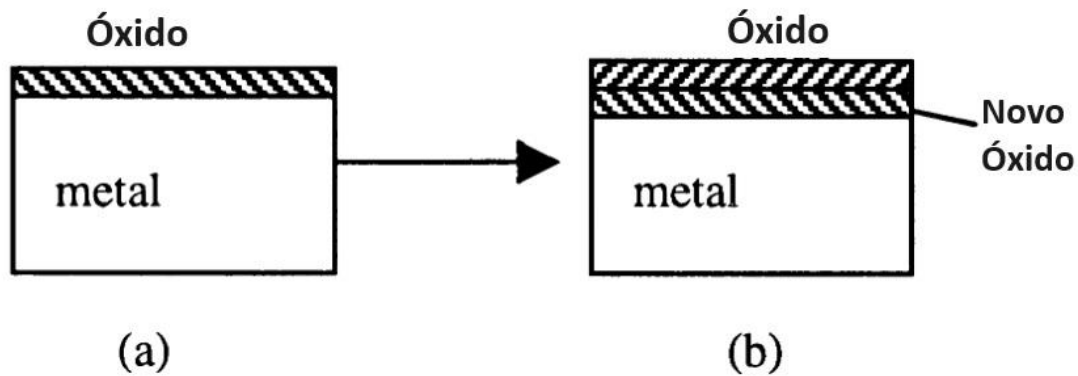


Figura 7 Ilustração da tensão de crescimento para metal: (a) uma camada de óxido se forma durante a oxidação inicial, e (b) o novo óxido se forma na interface óxido/metal devido à difusão interna de ânions. Adaptado [115].

A PBR foi, portanto, introduzida para quantificar as mudanças de volume após a oxidação. No caso da oxidação do metal Al, a formação de um mol de Al_2O_3 consome dois mols de metal Al [115].

A razão de Pilling-Bedworth é expressa como Equação 36 [115]:

$$PBR = \frac{\text{VolumedeummoldeAl}_2\text{O}_3}{\text{VolumedeummoldeAl}} \quad \text{Eq. (36)}$$

O volume (V) de um mol de óxido pode ser calculado como Equação 37 [115]:

$$V = \frac{W}{\rho} \quad \text{Eq. (37)}$$

onde W é a massa molar do óxido e ρ é a densidade do óxido. A densidade teórica de um sólido cristalino pode ser calculada com a massa atômica e os parâmetros de rede, que podem ser obtidos por difração de raios X. Conforme os cálculos realizados, para volume de um mol de Al_2O_3 pode ser encontrada a PBR da oxidação do metal Al o valor de $PBR_{Al}=1,29$.

4. METODOLOGIA

A Fig. 8 apresenta, de forma resumida, as etapas que fazem parte do procedimento experimental deste trabalho.

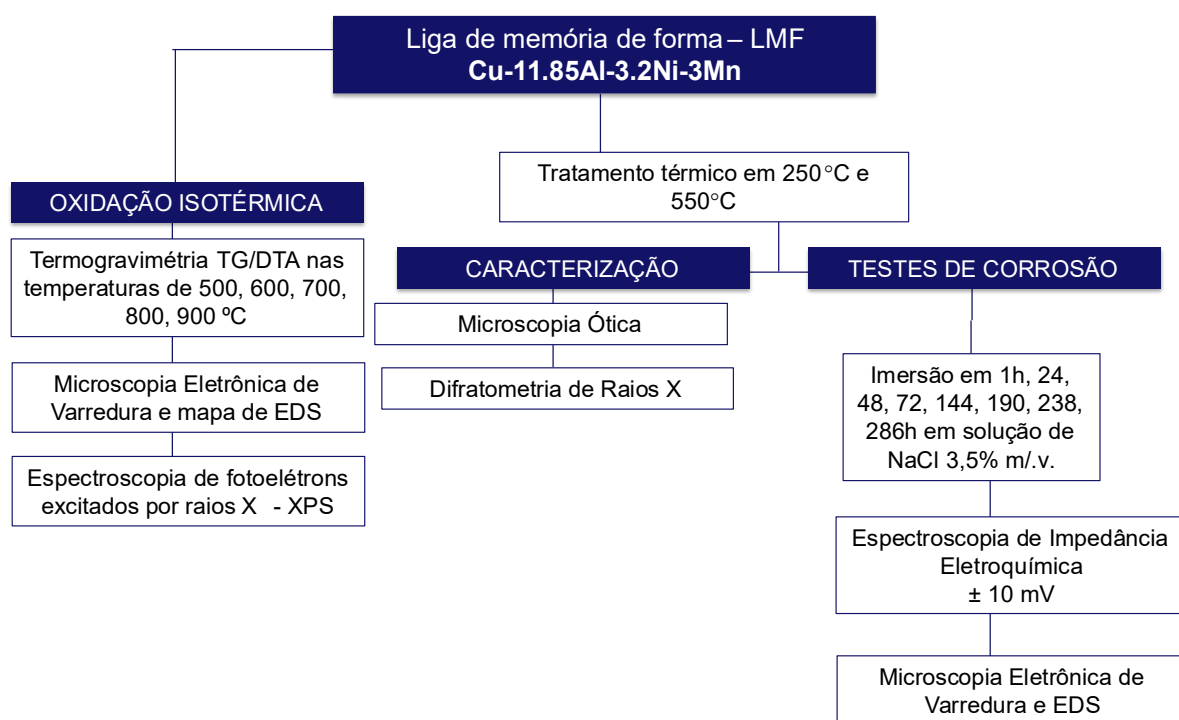


Figura 8 Metodologia do Procedimento experimental.

4.1. Conformação por spray da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn com efeito memória de forma e tratamento térmico

A LMF de composição nominal Cu-11,85Al-3,2Ni-3Mn (% em massa) foi produzida a partir de elementos de elevada pureza (>99.9%) através da fundição em cadinho revestido com refratário sílico-aluminoso em forno de indução com lança de argônio sobre o metal fundido no laboratório de fundição do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, SP, Brasil.

Ainda no estado líquido, o metal foi processado através da técnica de conformação por spray. Neste processo, o metal foi vazado em um tundish, que direcionou o fluxo de metal para uma câmara onde ocorre a atomização através da passagem de um gás inerte formando gotas. A formação do lingote se dá pela interrupção destas gotas por um substrato, formando um depósito. Posteriormente, este depósito foi cortado e usinado nos formatos desejados. O gás atomizador utilizado foi o nitrogênio (N₂) com pressão de 0,5 MPa e bocal de atomização de 6 mm. A vazão de gás e a vazão de massa de fusão foram 910,3 e 470,9 kg/h, respectivamente, o que equivale a um GMR de 1,93. As gotículas atomizadas foram depositadas em um disco de aço carbono simples de 280 mm de diâmetro girando a 60 rpm, posicionado 300 mm abaixo do bico de atomização. A carga inicial de material foi de 4 kg. O processo é apresentado na Fig. 9.

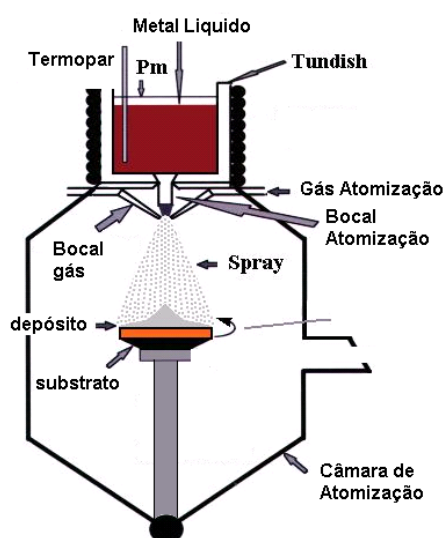


Figura 9 Modelo esquemático do funcionamento do equipamento de conformação por spray (Adaptado [13]).

O depósito resultante foi caracterizado por difratometria de raios X (XRD; Rigaku Difratorômetro ME210GF2 com radiação Cu K α), calorimetria exploratória diferencial (DSC, NETZCH 200 F3) a taxas de aquecimento e resfriamento de 40 K/min, microscopia óptica (MO, Olympus BX2 Series) e microscopia eletrônica de varredura (MEV; Philips FEG XL, 30 kV e Zeiss DSM 940 A) acoplados à espectroscopia dispersiva em energia (EDS). Para as análises microscópicas, as amostras foram atacadas com uma solução ácida de 3 HNO₃:1 HCl:1 H₂O. As análises químicas foram realizadas em um Espectrômetro de Emissão Atômica de Plasma

Modelo ICP-AES da VarianTM. A porosidade do depósito foi avaliada com base em uma análise quantitativa de imagens SEM, usando o software Image JTM. O tamanho do grão foi medido em diferentes regiões do depósito, usando um método descrito por Sotou et al. [13].

O material depositado inicialmente apresentou uma estrutura em camadas com uma maior fração de volume de poros irregulares (%P = 4%) devido à desestabilização inicial do processo de deposição. No entanto, à medida que o processo de deposição foi se estabilizando gradualmente, a porosidade diminuiu e grãos equiaxiais de tamanhos diferentes foram formados. Inicialmente, formaram-se grãos refinados de 25 μm devido ao efeito convectivo da atomização a gás combinado com o contato direto com o substrato frio, que impôs uma alta taxa de resfriamento ao material por transferência de calor por condução. Contudo, quando a espessura do depósito aumentou para mais de 2,5 mm, os grãos cresceram até 100 μm . A razão para isso é que o calor extraído por condução do material e transferido para o substrato diminuiu porque o depósito se tornou descolado do substrato, impedindo a condução de calor.

A microestrutura nessas duas regiões continha grãos equiaxiais com estrutura de martensita e um tamanho de grão semelhante de até 100 μm . Em termos de tamanho de grão, no entanto, a diferença entre as regiões central e periférica foi negligenciável, conforme valores apresentados na Tabela 1 [13].

Tabela 1 Distribuição dos poros e tamanho médio dos grãos nas regiões inferior, central e periférica do depósito [13].

	Fundo	Central	Periférico
Tamanho do grão (μm)	$15,0 \pm 2,7$	$135,2 \pm 20$	$161,4 \pm 24$
Porosidade (%)	$6,9 \pm 1,9$	$0,87 \pm 0,09$	$1,5 \pm 0,06$

Os padrões de difração de raios X (XRD) das regiões inferior, central e periférica do depósito, revelaram uma única fase constituída por martensita monoclinica β' (morfologia em zigue-zague) com os parâmetros de rede: $a = 0,443 \text{ nm}$, $b = 0,530 \text{ nm}$, $c = 1,278 \text{ nm}$ e $\beta = 95,8^\circ$, além do grupo espacial P21/m, confirmando o que foi observado nas micrografias de SEM [13].

Os termogramas de DSC produzidos a 40 K/min em diferentes regiões do depósito aquecidas a partir da temperatura ambiente até 250 $^\circ\text{C}$, seguidas de resfriamento na mesma faixa de

temperatura. O pico endotérmico na etapa de aquecimento representa a transformação da fase martensita para a austenita (as siglas As e Af representam as temperaturas de início e fim da formação da austenita). Na etapa de resfriamento, o pico exotérmico representa a transformação inversa, com Ms e Mf correspondendo às temperaturas de início e fim da formação da martensita [13].

O pico da martensita na região central/periférica se desloca em relação à região inferior. Em outras palavras, a região inferior do depósito solidificou a uma taxa de resfriamento maior do que as regiões central e periférica, promovendo o refino dos grãos e, assim, diminuindo a faixa da temperatura de transformação. Isso indica a forte influência do tamanho dos grãos no efeito de memória de forma. Além disso, uma comparação das regiões central e periférica revela que não houve alteração significativa na temperatura de transformação, o que pode ser explicado pelas condições de resfriamento quase idênticas nessas regiões, resultando em um tamanho de grão semelhante [13].

A Tabela 2 mostra os valores das temperaturas de transformação de fase e os valores do tamanho do grão em regiões solidificadas a diferentes taxas de resfriamento. Observa-se que a temperatura Ms diminuiu acentuadamente à medida que o tamanho do grão diminuiu de mais de 140 μm para 15 μm . Como um tamanho de grão muito menor pode ser obtido ao impor uma taxa de resfriamento mais alta, a maior alteração ocorreu na temperatura Ms. Além disso, uma comparação dessas regiões revela praticamente nenhuma mudança nas temperaturas de transformação de fase, uma vez que os tamanhos de grão nas regiões central e periférica eram os mesmos [13].

Esses resultados indicam que a conformação por spray foi uma rota de processamento eficiente para ligas de cobre com efeito de memória de forma, exigindo apenas ajustes nos parâmetros de processamento, como a razão gás-metal (GMR) e a distância percorrida pelas gotículas, a fim de produzir depósitos com grãos mais refinados nas regiões periférica e central, além de um aumento na faixa de temperaturas de transformação das ligas [13].

Tabela 2 Valores das temperaturas de As, Af, Ms e Mf e valores do tamanho do grão no regiões central, periférica e de fundo do depósito, representando as diferentes taxas de resfriamento impostas ao material [13].

Tamanho do grão (μm)	As ($^{\circ}\text{C}$)	Af ($^{\circ}\text{C}$)	Ms ($^{\circ}\text{C}$)	Mf ($^{\circ}\text{C}$)	Af-Mf ($^{\circ}\text{C}$)
Fundo - 15.0	120.4	162.2	117.8	62.5	57.9
Centro - 135.2	147.9	174.7	139.6	84.3	63.6
Periferia - 161.4	147.8	179	136.2	87.1	60.7

A conformação por spray da liga de memória de forma Cu–11,85Al–3,2Ni–3Mn resultou em um depósito com efeito de memória de forma, apresentando diferentes faixas de temperatura de transformação que foram fortemente influenciadas pelo tamanho dos grãos [13].

A liga Cu–11,85Al–3,2Ni–3Mn processada por conformação por spray foi laminada a quente a 820 $^{\circ}\text{C}$ em tiras e parte das amostras foi tratada termicamente a 250 $^{\circ}\text{C}$ e 550 $^{\circ}\text{C}$ por 60 min e depois resfriada em água a 25 $^{\circ}\text{C}$. A temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$ foi escolhida para garantir que o tratamento ocorresse no campo austenítico, sem formação de nenhuma outra fase. A temperatura de 550 $^{\circ}\text{C}$ foi escolhida devido à possibilidade de formar outras fases no equilíbrio e possuir menos austenita após o resfriamento. As temperaturas de tratamento térmico foram selecionadas com base em pesquisas anteriores [116, 117].

4.2. Caracterização microestrutural das amostras

A microestrutura das amostras com tratamento térmico e sem tratamento térmico foram analisadas anteriormente aos testes de imersão e eletroquímico utilizando a técnica de microscopia ótica (MO) para análise da microestrutura. As amostras foram submetidas ao processo de preparação metalográfica composto pelas seguintes etapas: lixamento, polimento e ataque químico. As amostras foram lixadas com lixas de granulações entre 800 a 4000 e polidas em uma politriz com disco giratório em feltro utilizando alumina 1 μm como abrasivo. Após esse procedimento as amostras foram submetidas a um ataque químico para revelar as características que não são visíveis com as amostras apenas polidas. Para esse procedimento, utilizou-se uma solução de Cloreto Férrico com Picral 4% durante 10 segundos. Uma vez atacadas quimicamente, as amostras foram limpas com álcool isopropílico para garantir a inexistência de resíduos que possam prejudicar as análises. Utilizou-se o microscópio ótico da

marca LEICA equipado com uma câmera digital com resolução de 640 x 480 pixels e software analisador de imagens Leica MW.

Após os testes eletroquímicos de EIE com 286 horas de imersão em solução salina aquosa de NaCl 3,5% m/v, a superfície das amostras foi examinada por difração de raios X (DRX) e MEV com espectroscopia dispersiva em energia (EDS). Os padrões de DRX foram registrados utilizando um difratômetro de raios X, PHILIPS, modelo PW 1710, sistema operando a 40 kV e 30 mA. Os padrões de XRD foram obtidos em um passo de $0,02^\circ$ (2θ) e usando $\text{CuK}\alpha$ como fonte de radiação ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) equipado com tubo de Cu e cristal monocromador de grafite. A superfície da liga foi caracterizada por análise MEV, utilizando o equipamento JSM6360, JEOL (Tóquio, Japão) e tensões de aceleração variando de 15 kV a 20 kV.

4.3. Ensaios de imersão e testes eletroquímicos

Antes de cada análise, as amostras foram polidas mecanicamente com lixas de malha 800, 1200, 4000, limpas em álcool isopropílico, enxaguadas com água, secas e imersa na solução teste. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de NaCl a 3,5% m/v. Os ensaios de imersão foram realizados por 1, 24, 48, 72, 148, 190, 238 e 286 h. Amostras foram retiradas das tiras laminadas da LMF Cu-11,85Al-3,2Ni-3Mn, com e sem tratamento térmico, em forma de discos com 10 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Foram imersas, separadamente, uma amostra sem tratamento térmico, uma tratada termicamente a 250°C e outra tratada termicamente a 550°C em 100 mL de solução salina em temperatura ambiente, sem agitação. As mostras mediam $0,54 \text{ cm}^2$ de área superficial, e foram utilizadas para testes eletroquímicos em temperatura ambiente após cada tempo de imersão determinado. Uma célula de três eletrodos foi utilizada para os testes eletroquímicos; o eletrodo de referência foi o eletrodo de calomelano saturado (SCE), o contra-eletrodo foi de platina e a amostra foi o eletrodo de trabalho. Medições de potencial de circuito aberto foram realizadas durante uma hora ou até a estabilização do potencial. A análise de EIE foi realizada utilizando o potenciostato AUTOLAB 100 com amplitude de potencial de $\pm 10 \text{ mV}$ em relação ao potencial de circuito aberto e faixa de frequência de 100 kHz a 5 mHz.

4.4. Oxidação isotérmica por TG/DTA e caracterização da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn

O comportamento da oxidação em alta temperatura da LMF Cu-11,85Al-3,2Ni-3Mn (% em massa), processada por conformação por spray, foi estudada utilizando o método

termogravimétrico TG/DTA no equipamento TGA-50 Shimadzu. Foram cortados e usinados 5 corpos de prova com diâmetro de 3 mm e espessura de 0,5 mm. Amostras com área superficial de 7,07 mm² foram utilizadas nos testes de oxidação. Antes de cada análise, a amostra foi polida mecanicamente com lixas de malha 800, 1200 e 4000, limpa com álcool isopropílico, enxaguada com água e seca. As amostras limpas foram colocadas no equipamento TG/DTA e aquecidas a temperaturas de oxidação de 500, 600, 700, 800 e 900 °C, com taxa de aquecimento de 50 °C/min, em ambiente de gás N₂ puro. Após alcançarem as temperaturas de oxidação determinadas no equipamento, as amostras foram mantidas por 90 minutos sob fluxo de oxigênio de 100 ml/min. Consequentemente, dados de ganho de massa dependentes do tempo foram obtidos para as amostras nas temperaturas de oxidação determinadas.

A caracterização da superfície das amostras oxidadas foi realizada pela análise de MEV e EDS, utilizando o equipamento QUANTA 3D, com voltagens de aceleração variando de 15 a 20 kV, equipado com um espectrômetro de raios X por dispersão em energia. A análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi empregada para avaliar os estados químicos da superfície da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn, utilizando um espectrômetro Amicus Kratos, operando com radiação Mg- $k\alpha$ (120 W). O instrumento foi calibrado com a linha espectral C 1s a 285 eV. Espectros de alta resolução sobre Al 2p, C 1s, O 1s, Mn 2p, Ni 2p e Cu 2p foram registrados utilizando uma energia de passagem constante de 0,1 eV/step.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise microestrutural do material

As macrografias da LMF Cu-11,85Al-3,2Ni-3Mn sem e com tratamento térmico antes dos testes eletroquímicos são mostradas na Fig. 10. A microestrutura da LMF sem tratamento apresenta grãos com martensita, nas quais as faixas paralelas na martensita são do tipo macla. A martensita foi observada principalmente na forma de agulha dispostas em diferentes orientações, o que é uma característica morfológica típica das LMFs Cu-Al-Ni [88]. As LMFs tratadas termicamente em 250°C e 550 °C não apresentam diferença microestrutural em comparação com a amostra não tratada, sem nenhuma formação de fase aparente na superfície [117].

Em geral, as macrografias apresentam indícios de característica porosa, que é um traço das amostras produzidas pelo método de conformação por spray, assim como reportado por Afonso et al. [118], e parecem demonstrar redução da porosidade com o tratamento térmico. Tais constatações confirmam que a conformação por spray é um método eficaz para gerar uma microestrutura mais refinada e equiaxial nas ligas com memória de forma do sistema Cu-Al-Ni [119].

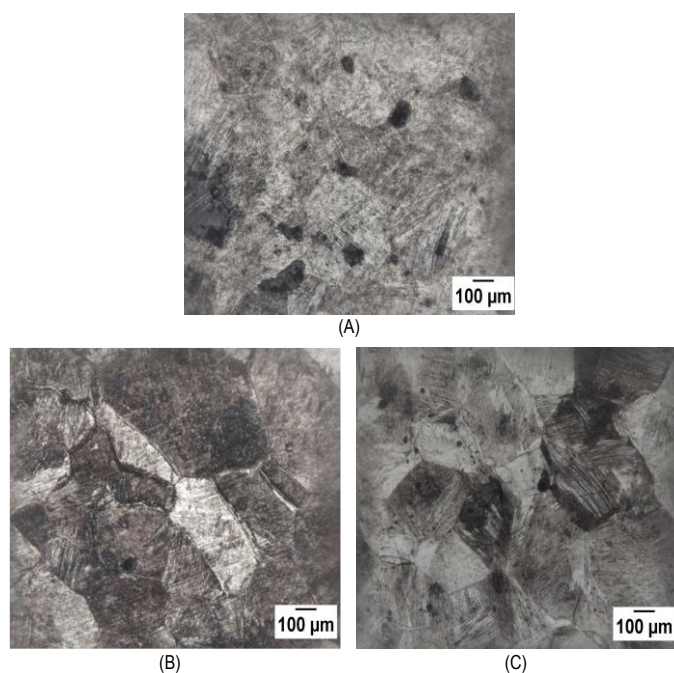
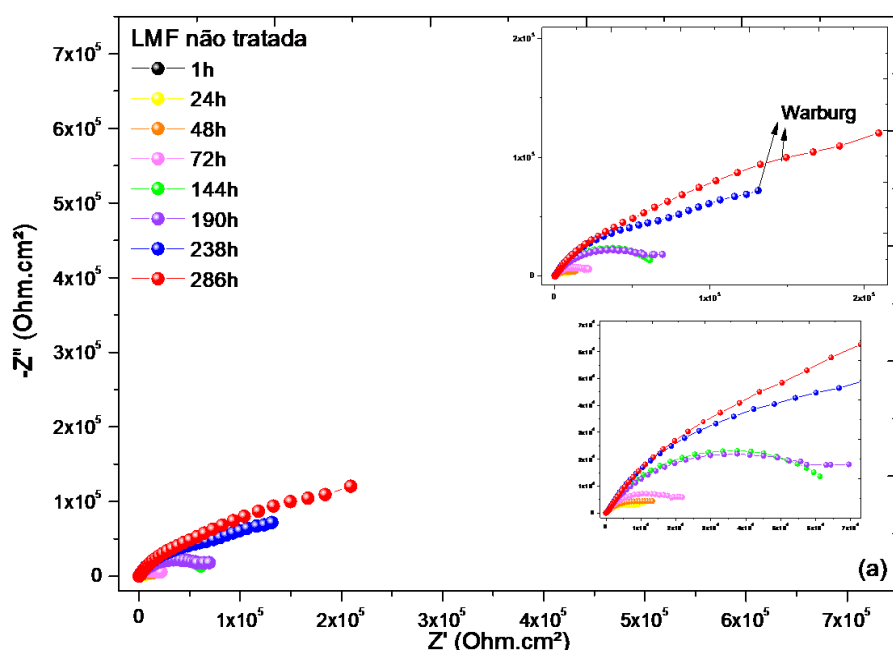


Figura 10 Micrografia ótica da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn sem tratamento térmico (A), com tratamento térmico a 250 °C (B) e com tratamento térmico a 500 °C (C), antes dos testes eletroquímicos.

5.2 Medidas eletroquímicas

A Fig.11 mostra as curvas do Diagrama de Nyquist obtidas pelos testes das amostras da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn não tratada e tratada termicamente a 250 °C e 550 °C com diferentes tempos de imersão em solução de 3,5% m/v NaCl. Para todas as amostras de forma geral houve aumento da resistência de polarização com o tempo de imersão. Nas LMFs tratadas termicamente verificou-se o aumento da resistência à polarização da LMF com a temperatura.

Na LMF não tratada, as curvas dos maiores tempos de imersão apresentaram impedância de Warburg, indicando comportamento difusivo devido às prováveis imperfeições/heterogeneidades no filme de óxido formado na superfície metálica. Para as LMF tratadas termicamente a 250 °C houve um discreto aumento da resistência à polarização e os semicírculos apresentaram um comportamento mais resistivo em relação a não tratada, indicando a possibilidade da formação de um filme mais homogêneo. A LMF tratada a 550 °C apresentou as maiores resistências à polarização associadas à formação de um filme de óxido mais homogêneo e com caráter mais protetor. Verificou-se também que os semicírculos em 550 °C apresentam um comportamento mais capacitivo.



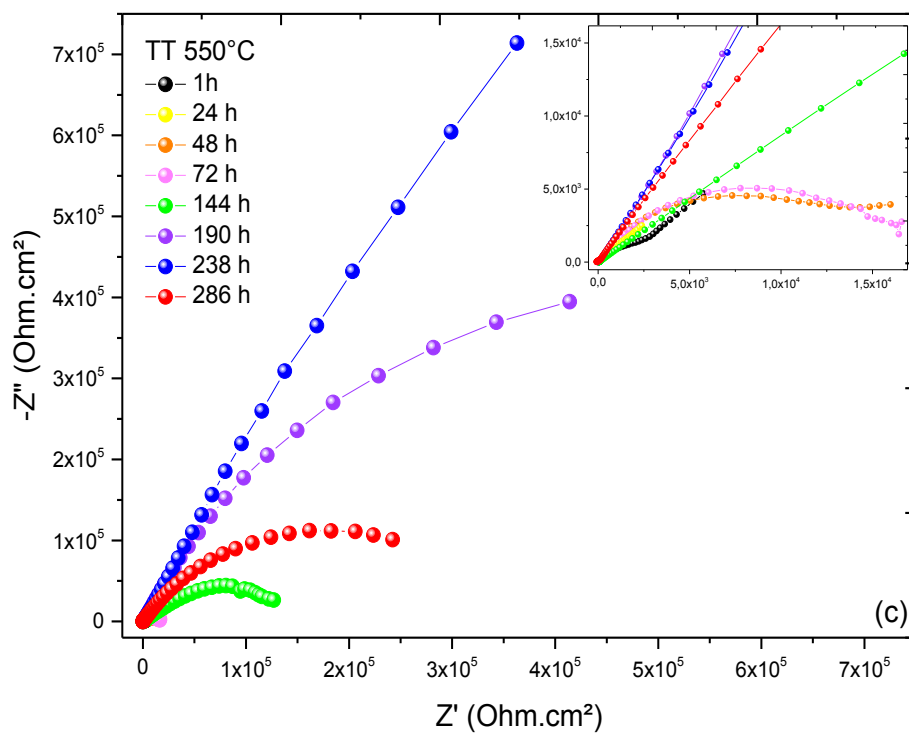
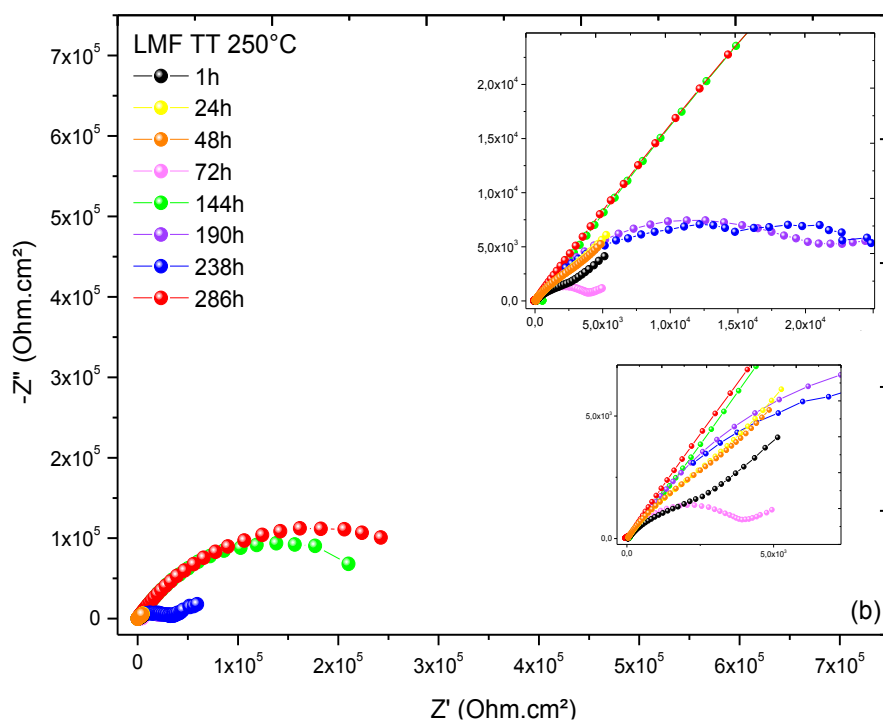
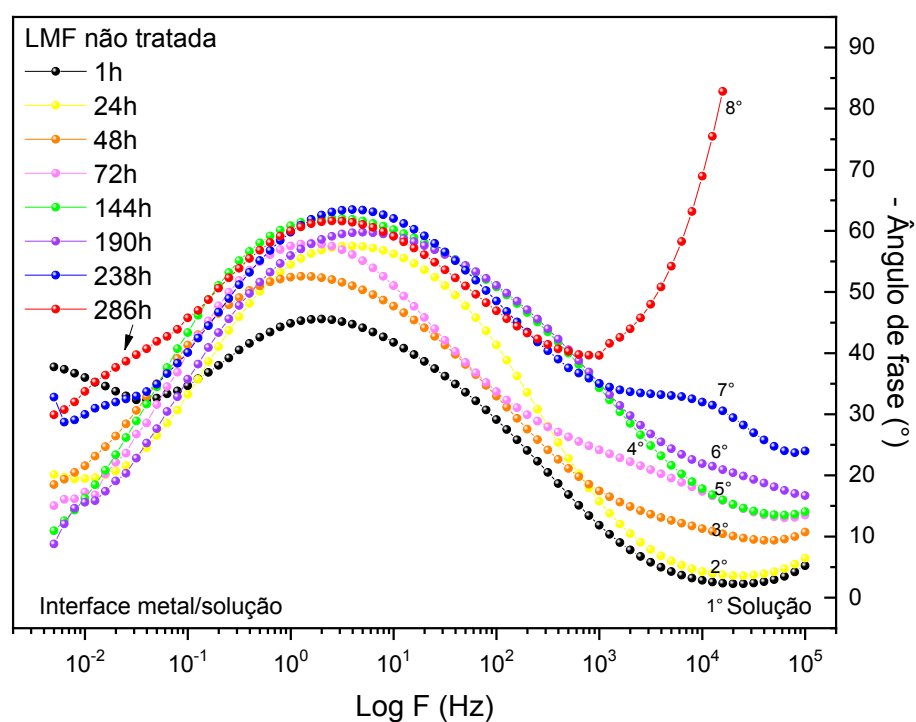


Figura 11- Diagrama de Nyquist para liga memória de forma Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (a) sem tratamento e com tratamento térmico em (b) 250°C e (c) 550°C após diferentes tempos de imersão em solução de H_2O_2 3,5% m/v.

No diagrama de Bode na Fig. 12 os valores do ângulo de fase para os diferentes tempos de imersão da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn tratada termicamente em 250 °C foi $< -60^\circ$ e em 550 °C de $< -66^\circ$, enquanto da amostra não tratada foi de $< -65^\circ$. Para todas as amostras no tempo de 1h o ângulo de fase é próximo de -50° , associado a um comportamento difusivo do filme devido à menor espessura e presença de descontinuidades/heterogeneidades. Com o tempo de imersão, tem-se o aumento do ângulo de fase promovido pelo espessamento do filme. No caso das LMFs tratadas termicamente, com o aumento da temperatura de tratamento verificou-se que as constantes de tempo ocuparam uma maior faixa de frequência, indicando filmes mais estáveis com o tempo de imersão. Para os maiores tempos de imersão (acima de 144 h) as curvas apresentaram duas constantes de tempo. A primeira constante de tempo atribuída ao filme do óxido protetor e, a segunda, ao processo eletroquímico que ocorre na interface metal/óxido, associado à dupla camada elétrica. As mudanças observadas no ângulo de fase máximo com o tempo indicam as diferenças nas constantes de tempo de relaxamento para os diferentes tempos de imersão. Nas regiões de alta frequência (10^4 e 10^5 Hz), observa-se também um aumento nos valores do ângulo de fase com o tempo de imersão, comportamento associado a reações que ocorreram na amostra próximo da solução eletrolítica. O gráfico do módulo da impedância na Fig. 13 mostra o aumento dos valores da magnitude da impedância total em relação ao aumento do tempo de imersão da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn de até uma ordem de grandeza (10^4 - 10^5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) promovida pela película de óxido mais protetora.

Para amostra tratada a 250 °C no tempo de 144 h de imersão, o ângulo de fase se manteve elevado até uma menor frequência, indicando espessamento e maior estabilidade do filme de óxido formado para essa condição de tratamento térmico (Fig. 12B). Verificou-se a presença de duas constantes de tempo, um máximo em 10^{-2} Hz e um máximo em 10^{-1} Hz, associados respectivamente a camada de óxido e aos processos eletroquímicos na interface metal/camada de óxido. A amostra apresentou em 144 h os maiores ângulos de fase e maiores valores do módulo de impedância na região de baixa frequência como mostrado nas Fig. 12B e 13B. Posteriormente, ocorreu a redução tanto do ângulo de fase (Fig. 12B) quanto do módulo de impedância (Fig. 13B), provavelmente pela dissolução parcial do filme devido à mudança de mecanismo de corrosão. Entretanto, mesmo com a dissolução parcial do filme de óxido após 144 h, manteve-se mais estável quando comparada a amostra não tratada para todos os tempos de imersão.

Em 550 °C (Fig. 12C) tem-se maiores valores do ângulo de fase com tempo de imersão. A partir de 144 h identificou-se também a formação de duas constantes de tempo (Fig. 12C) e os maiores valores de impedância foram observados nos tempos de 190 h ($1,72 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) e 238 h ($2,02 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) (Fig. 13C). Verificou-se que as curvas ficaram mais deslocadas para as regiões de baixas frequências, promovido pela maior estabilidade e resistência dos filmes formados nessa condição de tratamento térmico. O aumento dos valores do ângulo de fase com o tempo de imersão na zona de frequência intermediária mostra que houve redução na taxa de corrosão (comportamento mais capacitivo), apresentando a maior resistência à corrosão em meio salino.



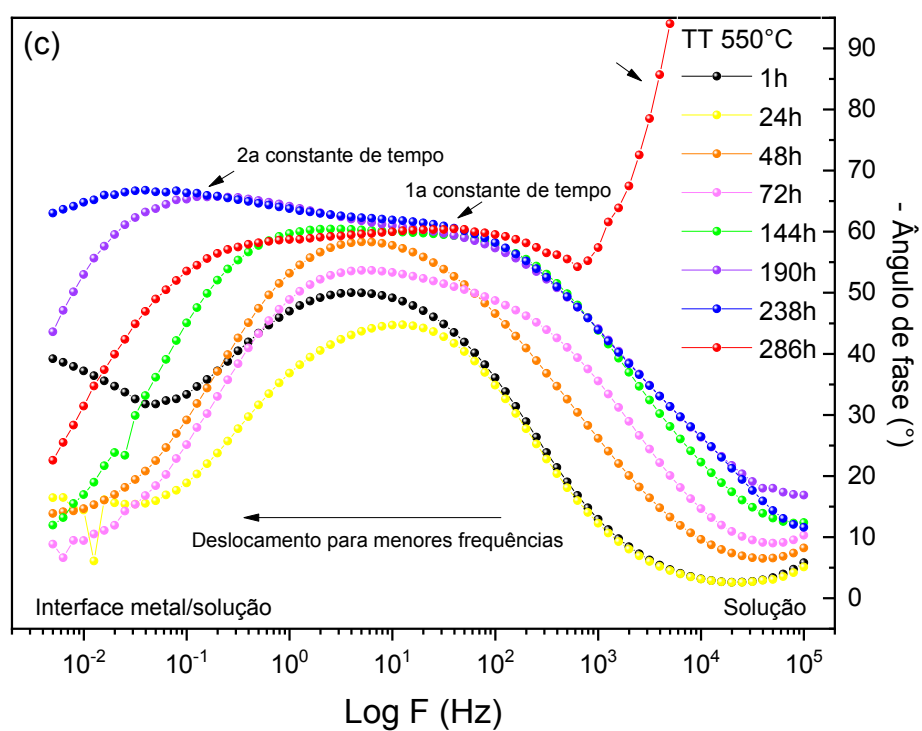
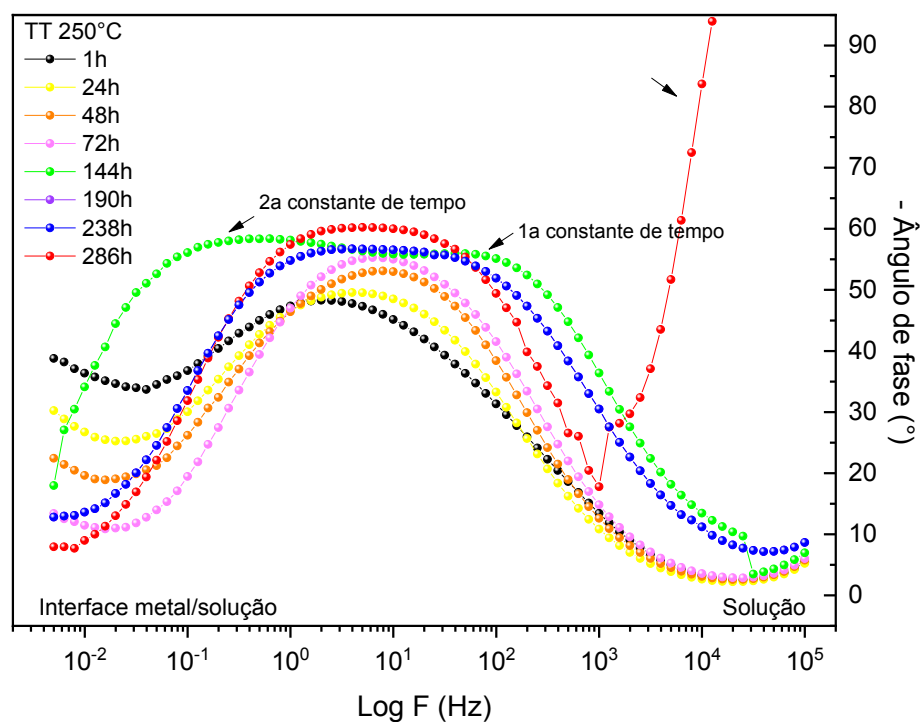
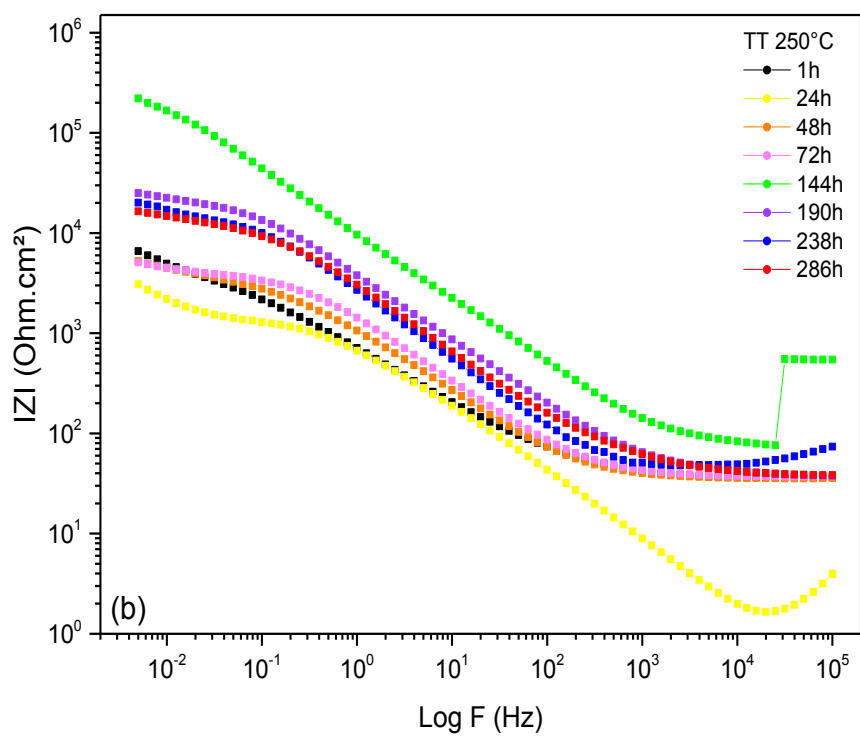
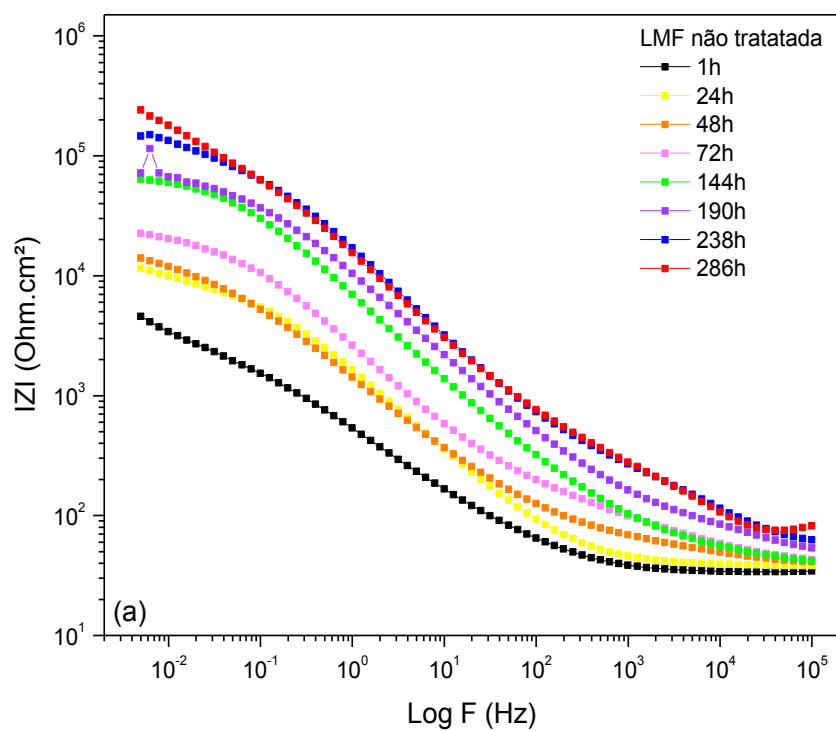


Figura 12 Diagrama de Bode: Ângulo de fase para liga memória de forma Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (a) sem tratamento e com tratamento térmico em (b) 250°C e (c) 550°C após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl.



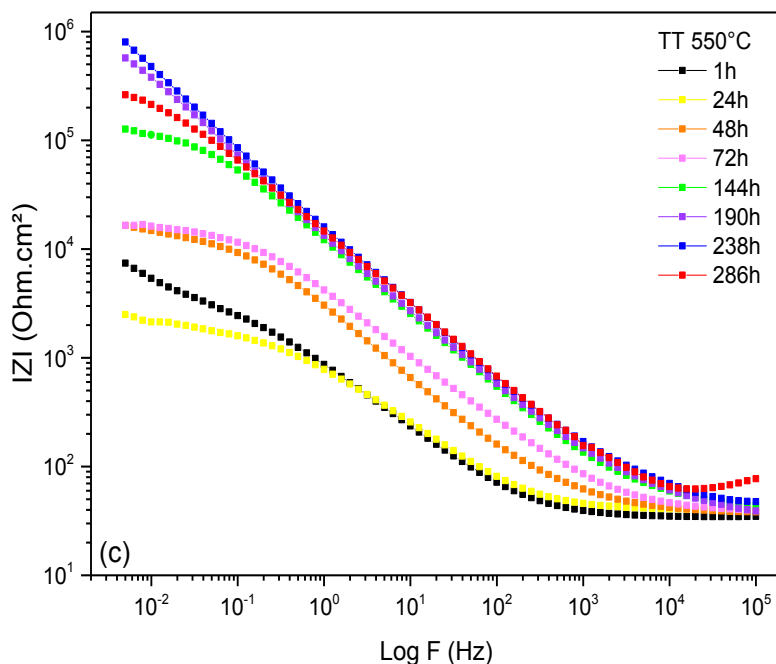


Figura 13 Diagrama de Bode: Módulo de Impedância para liga memória de forma Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (a) sem tratamento e com tratamento térmico em (b) 250°C e (c) 550°C após diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5% m/v.

A literatura [120-122] relata a avaliação da resistência à corrosão de um metal em um meio específico usando os valores de impedância em baixa frequência, 10 mHz ou 30 mHz. Em frequências mais altas, é medida a impedância do eletrólito e da camada externa do eletrodo. Em frequências mais baixas, é medida a impedância dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface metal/produtos de corrosão associados à corrosão do metal. As Fig. 14–16 mostram o módulo de impedância a 30 mHz da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn em solução salina, com e sem tratamento térmico.

Os valores de impedância da LMF tratada a 205°C (Fig. 15) aumentaram com o tempo de imersão até 144 horas ($2,06 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$), decaindo uma ordem de grandeza com o avanço do tempo até 286 h ($5,68 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$), diferentemente do observado no diagrama de Nyquist.

Para a LMF não tratada (Fig. 14), a impedância aumentou progressivamente com o tempo de imersão, atingindo seu valor máximo em 286 h ($1,07 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Na amostra tratada termicamente a 550°C (Fig. 16) foi observado em 238 h de imersão o maior valor de impedância

($2,02 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$), apresentando posteriormente em 286 h uma redução discreta do valor ($1,27 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$), comportamento semelhante ao observado no diagrama de Bode de módulo de impedância (Figs. 12C e 13C). Tal comportamento pode estar associado a mudanças de mecanismo de corrosão.

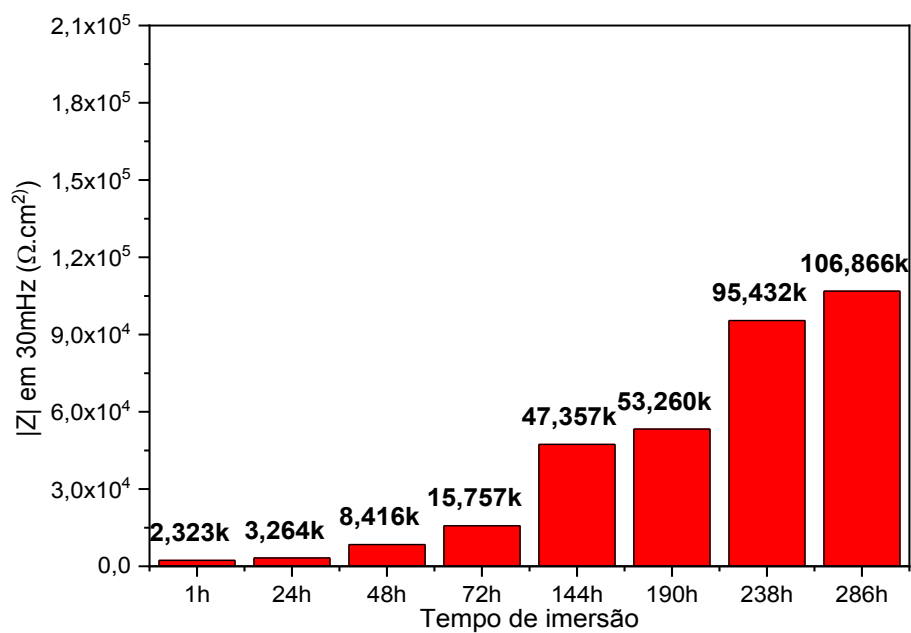


Figura 14 Módulo de impedância da liga Cu-11.85Al-3.21Ni-3Mn sem tratamento térmico na frequência constante de 30 mHz.

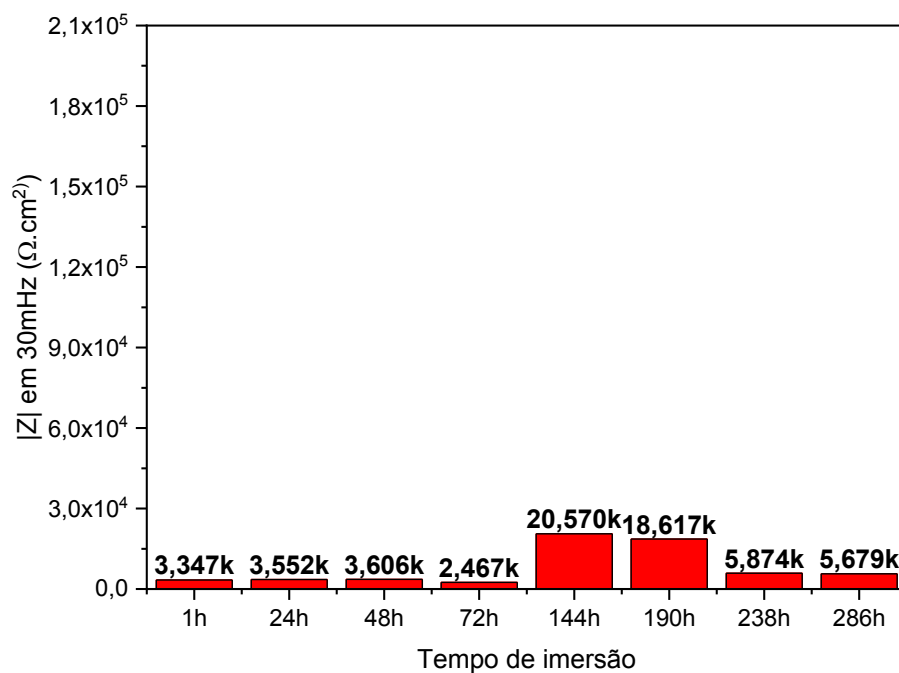


Figura 15 Módulo de impedância da liga Cu-11.85Al-3.21Ni-3Mn tratada termicamente a 250 °C na frequência constante de 30 mHz

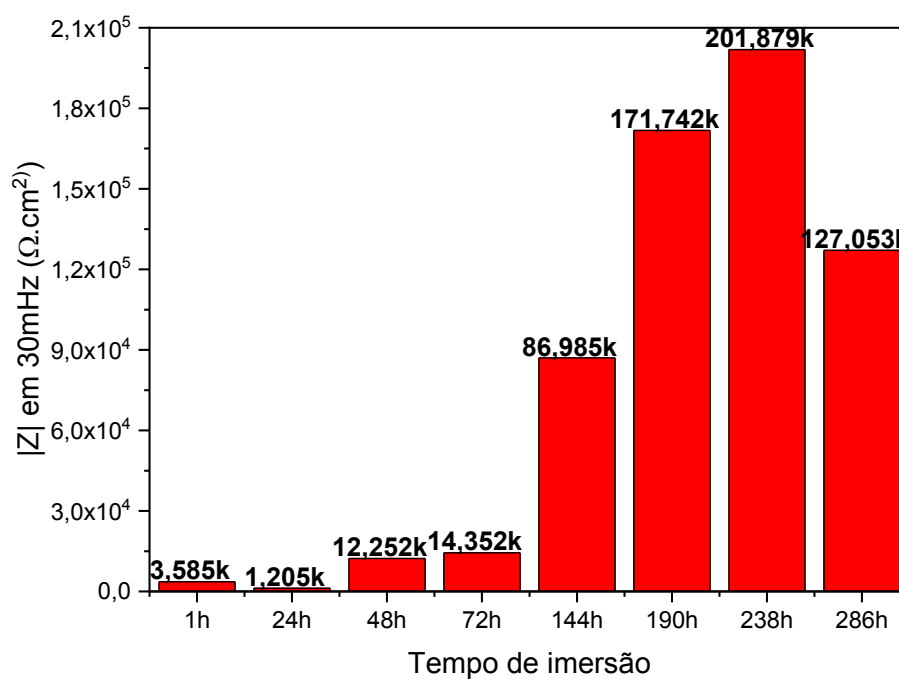


Figura 16 Módulo de impedância da liga Cu-11.85Al-3.21Ni-3Mn tratada termicamente a 550 °C na frequência constante de 30 mHz

5.3 Análise da superfície da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn após testes eletroquímicos

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram usadas para caracterizar a morfologia das superfícies da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn com e sem tratamento termoquímico após os testes eletroquímicos. Análises por EDS foram realizadas para identificar os elementos químicos dos filmes de óxidos formados nas superfícies. As micrografias antes e depois dos testes de imersão e eletroquímicos da LMF no tempo de 286 h em solução de NaCl 3,5% m/v são mostradas na Fig. 17, e as análises por EDS, na Fig. 18. A formação de pites foram identificados nas superfícies de todas as condições após 286 h de imersão em solução salina (Fig. 17 b, d, f) bem como o enriquecimento em alumínio e manganês como identificado nas análises de EDS (Fig. 18). O alumínio e o manganês são mais ativos que o cobre e o níquel e, portanto, são preferencialmente dissolvidos. Seus óxidos possuem energias livres de formação mais negativas do que os óxidos de cobre e níquel, sendo, portanto, mais estáveis e termodinamicamente mais propensos a serem formados [67, 123].

A presença de cloro foi identificada nos óxidos devido as elevadas concentrações de cloreto na solução de teste.

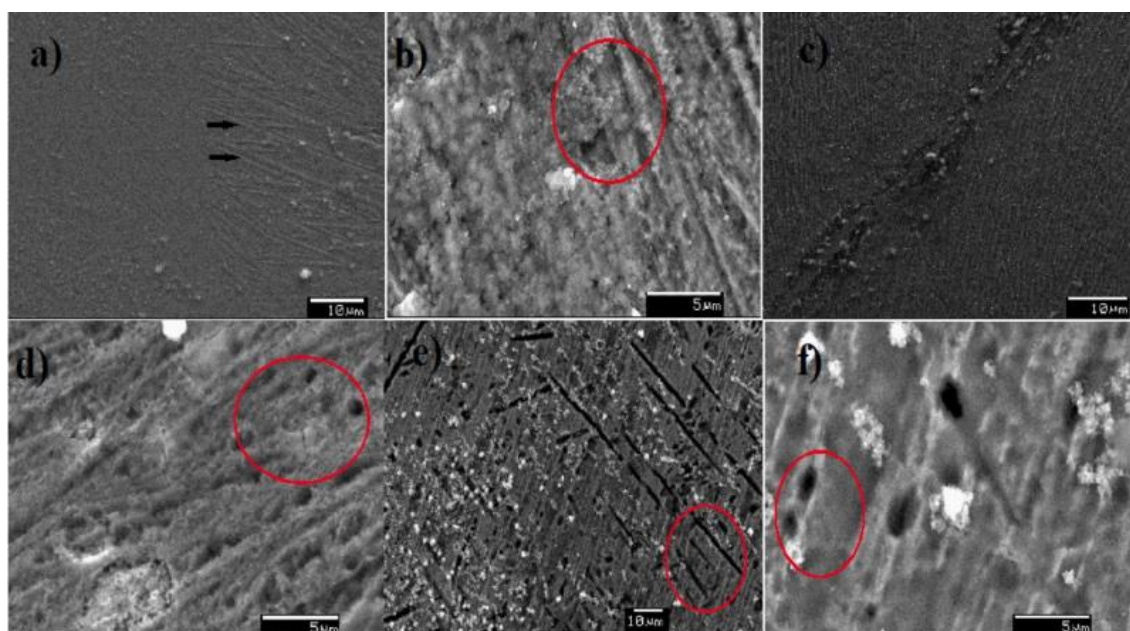


Figura 17 Micrografia MEV de liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn não tratada (a, b), tratada termicamente a 250 °C (c, d), tratada termicamente a 550 °C (e, f) da superfícies da liga, antes (a,c,e) e após (b,d,f) 286 horas de imersão em solução salina.

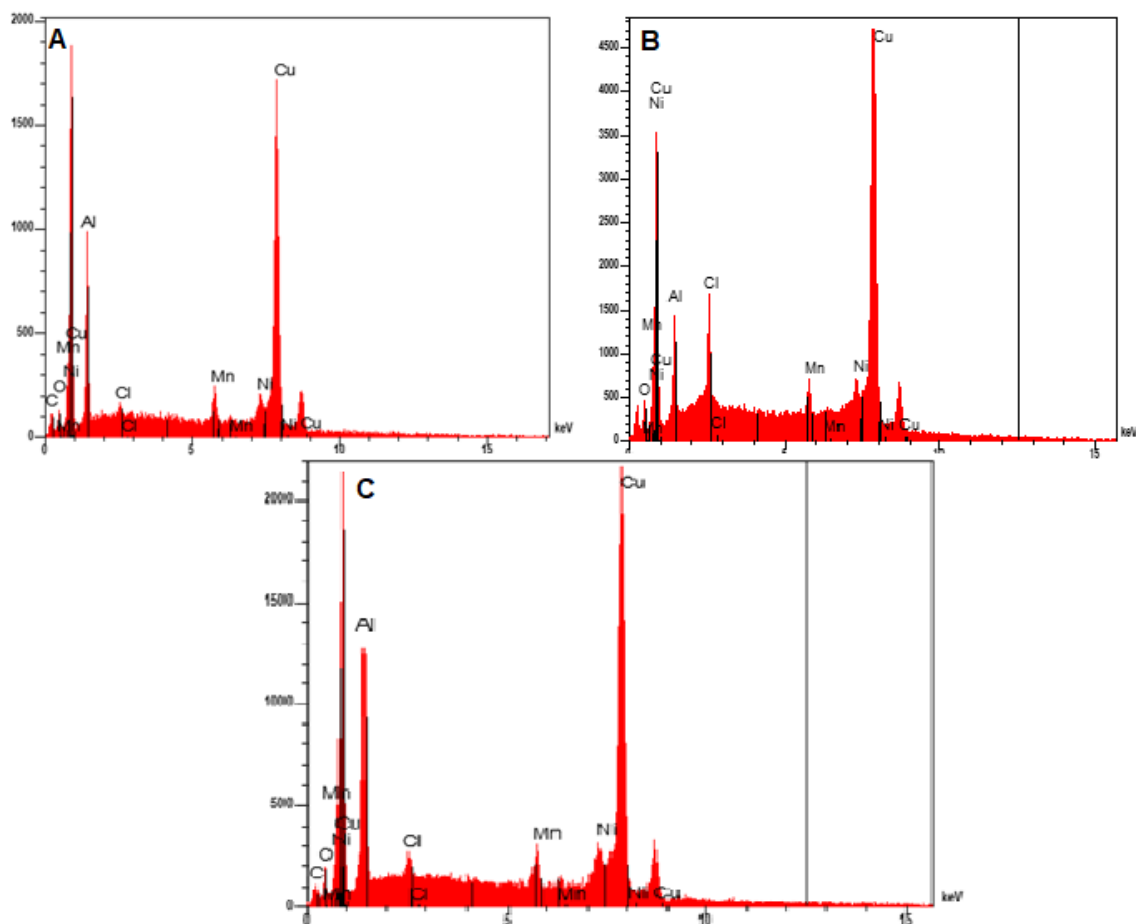


Figura 18 Análise semi-quantitativa de composição (EDS) da superfície d liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn não tratada (a), tratada termicamente a 250 °C (b), tratada termicamente a 550 °C (c) após 286 h de imersão em solução salina(b).

A Fig. 19 mostra os padrões de difração de raios-X da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn antes dos testes de imersão. A formação de martensita foi identificada em todas as amostras, as análises de MEV mostram a martensita maclada (Fig. 17). Na LMF tratada termicamente a 550 °C, diferentemente das demais condições, foi identificado picos de austenita. Nas duas amostras tratadas termicamente também foram identificados picos menores referentes a outras fases de equilíbrio.

O tratamento térmico promoveu a ordenação atômica da microestrutura [116], influenciando nas temperaturas de transformação de fase e energias interfaciais. Uma estrutura mais ordenada possui menor energia e maior estabilidade o que aumenta a resistência à corrosão. Além disso, a ordenação afeta outros mecanismos atômicos, como os mecanismos de deformação das ligas. A medição da ordenação atômica é complexa, e deve ser realizada por meio de medidas indiretas [116]. Para uma LMF de Cu-Al-Mn-Zn-Zr, tem-se a formação de Cu_2O , Al_2O_3 ,

MnO/Mn₂O₃, MnO₂ e Al(OH)₃ no primeiro dia de imersão em solução aquosa de NaCl, após longo tempo de imersão o Cu₂O é transformado em CuO e o Al₂O₃ em Al(OH)₃ [124].

O tratamento térmico contribuiu para homogeneização da microestrutura, reduzindo a porosidade do SMA proveniente da solidificação das microgotas na produção da conformação por spray, aumentando a resistência à corrosão da LMF em meio salino, e este efeito foi mais pronunciado para a temperatura de 550 °C.

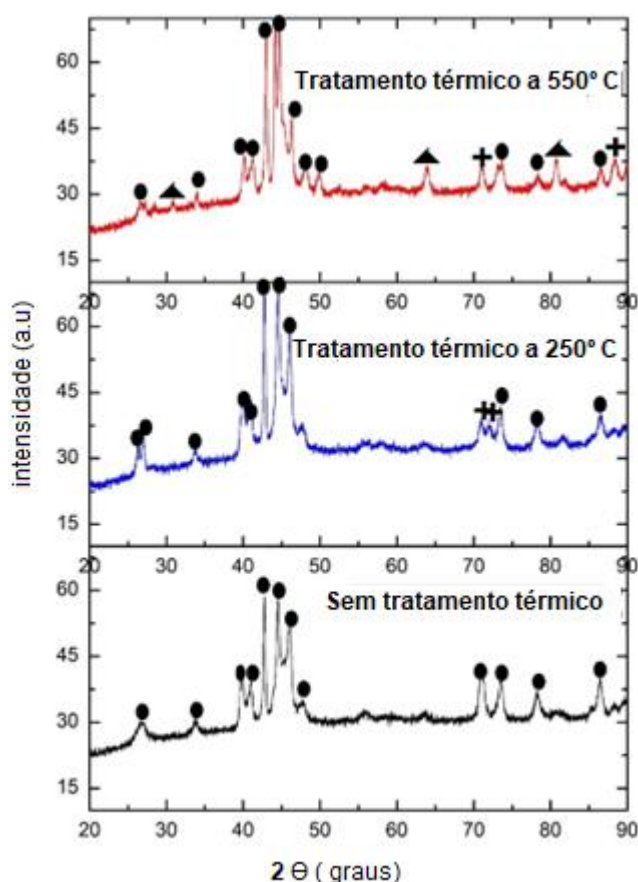


Figura 19 Padrões de difração de raios-X da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn antes dos testes de imersão. O símbolo (▲) indica a fase austenítica, e o símbolo (●) indica a fase martensítica monoclinica.

5.4 Oxidação isotérmica da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn

O ganho de massa devido à oxidação pode seguir uma tendência linear, logarítmica, cúbica ou parabólica [114]. Conforme ilustrado na Fig.20, a curva de ganho de massa exibe um formato

parabólico. A constante parabólica (K_p) da oxidação isotérmica foi calculada usando a Equação 38 abaixo [114]:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = K_p t \quad (38)$$

Para determinar a constante parabólica da oxidação isotérmica, o expoente (n) foi definido como 2. A inclinação do gráfico de $(\Delta W/A)^2$ vs. (t) forneceu a constante de oxidação (K_p), e os valores calculados de K_p são apresentados na Tabela 3. Os coeficientes de correlação foram 0,88, 0,95, 0,95, 0,93 e 0,96 para as temperaturas de 500 °C a 900 °C, indicando que a oxidação da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn seguiu a lei parabólica [114]. As análises estatísticas resultaram em valores de qui-quadrado de $2,43 \times 10^{-4}$, $4,97 \times 10^{-4}$, 0,00297, 0,0039 e 0,00496 nas temperaturas de 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C, respectivamente. Notavelmente, a taxa de oxidação da liga é uma ordem de grandeza menor a 500 e 600 °C do que em temperaturas mais altas, uma característica comumente observada em metais susceptíveis à oxidação em atmosferas oxidantes [114].

No entanto, a 700 e a 900 °C houve um aumento substancial na taxa de oxidação. Os valores da constante de oxidação para 700 e 800 °C foram quase idênticos, sugerindo que a liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn atingiu seu limite de saturação em oxigênio. A literatura [125] relatou a cinética de oxidação do sistema Cu-Al-Ni-Fe em atmosfera de oxigênio para temperaturas de 500 °C a 900 °C, e os valores de K_p são da ordem de $10^{-5} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ a 500 °C e 600 °C, e $10^{-4} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ de 700 °C a 900 °C, menores do que os obtidos neste estudo (Tabela 3). Yildiz [126] estudou a oxidação isotérmica de uma liga Cu-Al-Fe em atmosfera de oxigênio e encontrou valores de K_p de $10^{-3} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, também uma ordem de grandeza menor do que os valores obtidos neste trabalho (Tabela 3).

As taxas de oxidação da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn foram maiores do que as taxas de oxidação das LMFs Cu-Al-Ni-Fe e Cu-Al-Fe devido à maior tendência de formação de óxido exibida pelo Mn em relação ao Fe [127]. A literatura relata o efeito adverso do manganês na resistência à oxidação de ligas de Fe [127]. Comparando os valores da constante parabólica da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn com os valores de K_p da LMF Ni-Mn-Ga, o resultado é muito próximo a 800 °C [114]. Ligas com memória de forma contendo manganês apresentam valores

mais altos da constante parabólica em oxidação isotérmica em atmosfera de oxigênio. A camada de óxido das LMFs Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn, Cu-Al-Ni-Fe e Cu-Al-Fe consistiu principalmente de óxido de alumínio, um semiconductor do tipo n, com vacâncias aniônicas [123].

O óxido de alumínio possui uma energia livre de formação mais negativa do que outros óxidos, como óxidos de níquel, ferro e cobre, sendo mais termodinamicamente estável [123]. Além disso, ele possui uma razão de Pilling-Bedworth de 1,275, indicando uma natureza protetora [123]. Para o Al_2O_3 , K_p é inversamente proporcional à pressão de oxigênio elevada a 1/6 [123]. Assim, a oxidação em ar de ligas com efeito memória contendo alumínio será mais intensa do que em atmosfera de oxigênio puro. A literatura existente sobre o comportamento de oxidação de LMFs à base de Cu-Al-Ni ou Cu-Al-Ni-base [128–130] aborda principalmente o comportamento da oxidação não isotérmica, fornecendo informações sobre a quantidade de oxigênio difundida na superfície da liga, em vez da constante de oxidação, um parâmetro que é especificamente obtido através de métodos isotérmicos.

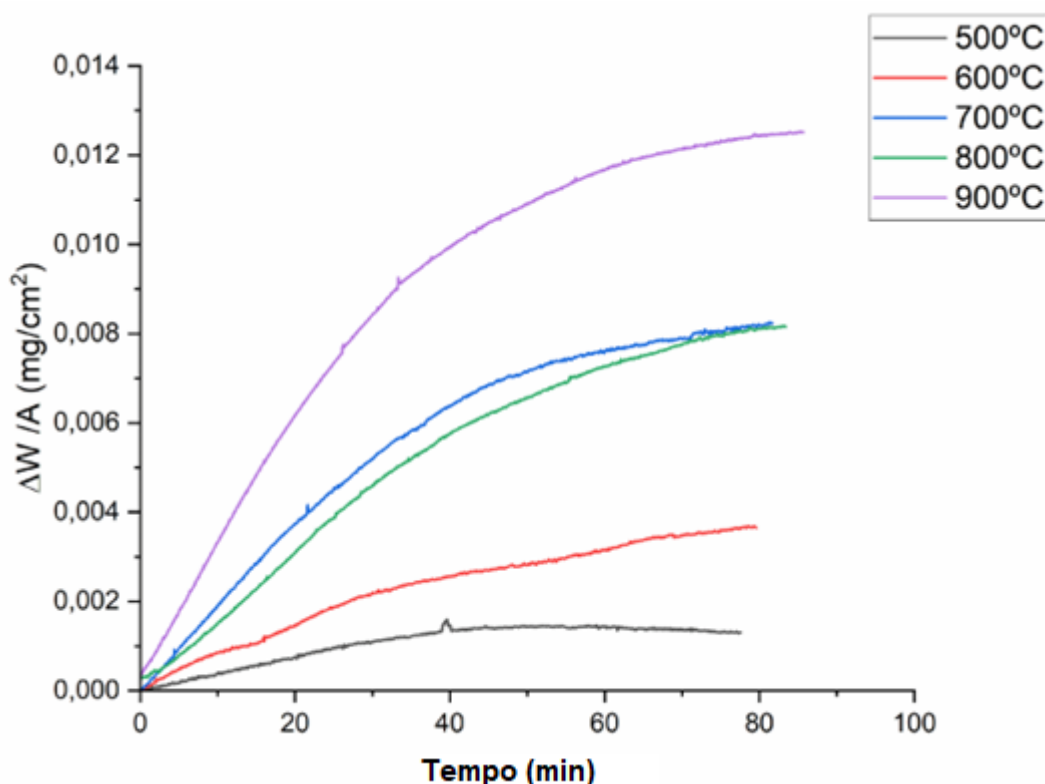


Figura 20 Curvas de ganho de massa da liga com memória de forma Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn com temperaturas de oxidação por 90 minutos.

Tabela 3 Valores da constante de oxidação das ligas Cu11.85Al3.2Ni3Mn estudadas em atmosfera de oxigênio comparados com a literatura

Temperatura (°C)	K_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	K_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	K_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	K_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)
	Cu11.85Al3.2Ni3Mn	CuAlFe [126]	CuAlNiFe [125]	NiMnGa [114]
500	2,35.10 ⁻³	1,53.10 ⁻³	3,38.10 ⁻⁵	-
600	5,14.10 ⁻³	2,90.10 ⁻³	4,39.10 ⁻⁵	5,22.10 ⁻⁴
700	1,22.10 ⁻²	1,66.10 ⁻³	2,23.10 ⁻⁴	6,79.10 ⁻³
800	1,15.10 ⁻²	2,20.10 ⁻³	4,78.10 ⁻⁴	1,01.10 ⁻²
900	1,89.10 ⁻²	3,30.10 ⁻³	4,91.10 ⁻⁴	1,05.10 ⁻¹
1000	-	-	-	5,18.10 ⁻¹

De acordo com a equação de Arrhenius, a energia de ativação (E_0) para a oxidação é determinada pela seguinte Equação 39:

$$K_p = k_0 \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \quad \text{Eq. (39)}$$

Na qual k_0 é a constante pré-exponencial, T é a temperatura absoluta e R é a constante dos gases [128, 129]. A Fig. 21 mostra o gráfico de $1/T$ vs. $\ln K_p$ para a faixa de temperatura estudada. A inclinação da curva, ou seja, a energia de ativação para a oxidação (E_0), foi determinada no valor de 45,68 kJ/mol, de acordo com a inclinação desta curva. Um estudo de oxidação não isotérmica foi conduzido para calcular a energia de ativação do processo de oxidação de LMFs Cu-Al-Ni e Cu-Al-Ni-Mn, com e sem exposição à radiação. Os valores de energia de ativação para as ligas não expostas à radiação foram determinados como 29,3 e 56,46 kJ/mol, respectivamente [128, 129].

Ao comparar o valor da energia de ativação da liga ternária memória de forma Cu-Al-Ni, a energia de ativação mais alta para a oxidação observada na liga Cu-Al-Ni-Mn pode ser atribuída à presença de manganês em sua estrutura [114,125]. A energia de ativação da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn investigada neste estudo está em estreita concordância com os estudos da literatura [129-133]. Em comparação com a LMF Ni-Ti, torna-se evidente que a energia de ativação do Cu-Al-Ni-Fe é mais baixa [125]. Dagdelen e Ercan determinaram um valor de energia de ativação de 65,47 kJ/mol para uma liga Ni-45,16%Ti (atômico) [133]. Essa discrepância pode

ser atribuída à taxa de oxidação mais baixa do níquel em comparação com outros elementos dentro das ligas Ni-Ti [133].

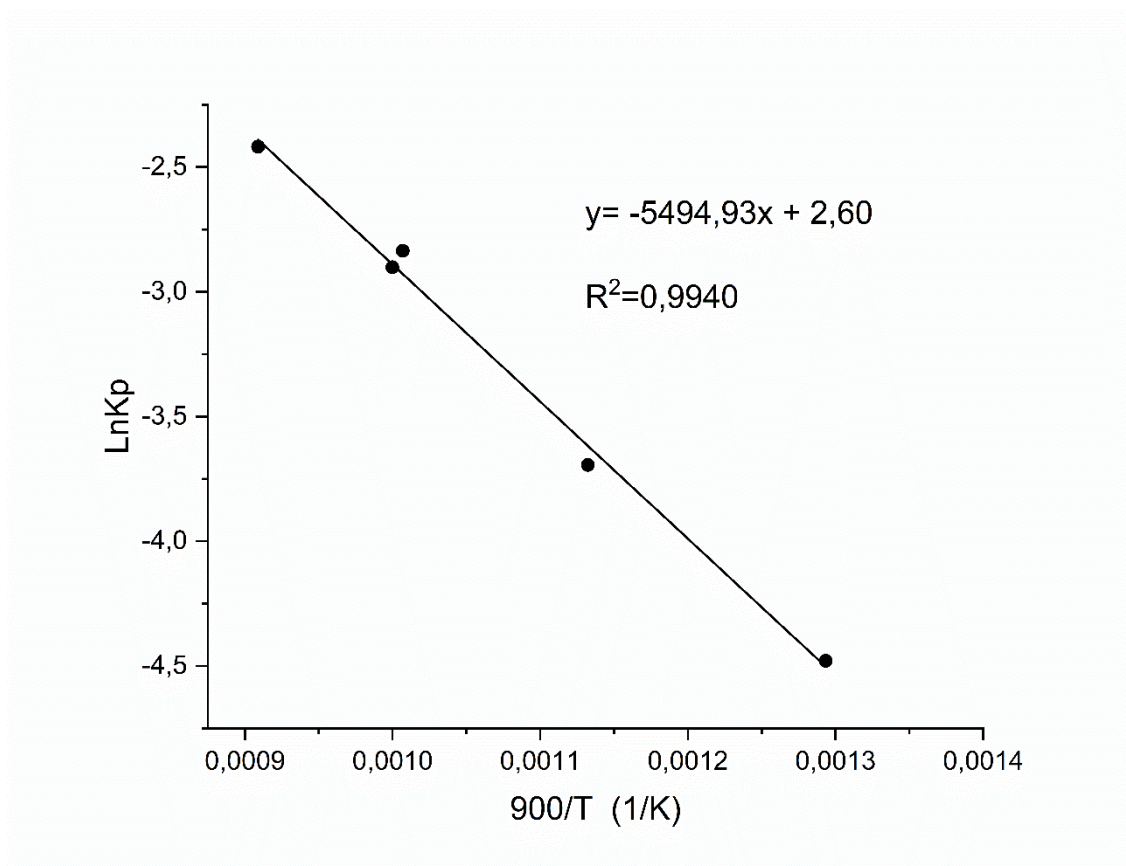


Figura 21 Curva de Arrhenius para a constante parabólica de oxidação (K_p) em uma faixa de temperatura de 500 a 900 °C.

5.5 Análise morfológica da superfície da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn pós oxidação isotérmica

Na Fig. 22, uma micrografia de MEV/EDS da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn submetida a atmosfera de oxigênio por 90 minutos a 500 °C é apresentada. Bastões de óxido podem ser identificadas na Fig. 22 [131, 134]. A martensita monoclinica β' é o único constituinte de fase detectada nesta liga [135]. A análise elementar dos bastões, realizada usando análise EDS, na Fig. 22, revelou a presença de oxigênio e manganês na superfície. Uma área coberta com óxido de alumínio e o substrato de cobre foram identificados.

A micrografia de MEV/EDS da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn exposta a uma atmosfera de oxigênio por 90 minutos a 600 °C é mostrada na Fig. 23. As partículas de bastões de óxido observadas na amostra tratada a 500 °C ainda estão presentes a 600 °C. De forma consistente, a análise EDS na Fig. 23 confirma que essas partículas são constituídas predominantemente de manganês, com cobre sendo identificado na superfície da liga.

No estudo da oxidação em alta temperatura da liga Fe-Mn-Al-Si-C [136], os elementos manganês e alumínio foram os mais reativos e formaram óxidos mais facilmente (oxidação seletiva). Observou-se que esses óxidos têm uma tendência termodinâmica de ocorrer, mas requerem energia para se formar na superfície óxido-ar. Assim, tais óxidos são preferencialmente formados em regiões de maior energia, como contornos de grão e arranhões de polimento, e tendem a ter uma forma esférica para minimizar a energia de superfície (nódulos de óxido de manganês) [136]. Jackson e Wallwork também relataram a ocorrência de nódulos de óxido de manganês na superfície de uma liga Fe-Mn-Al após oxidação isotérmica em alta temperatura em atmosfera de oxigênio puro [137]. A partir de 900 °C, onde já há energia suficiente para sua formação, sua morfologia se torna mais poligonal do que esférica [136].

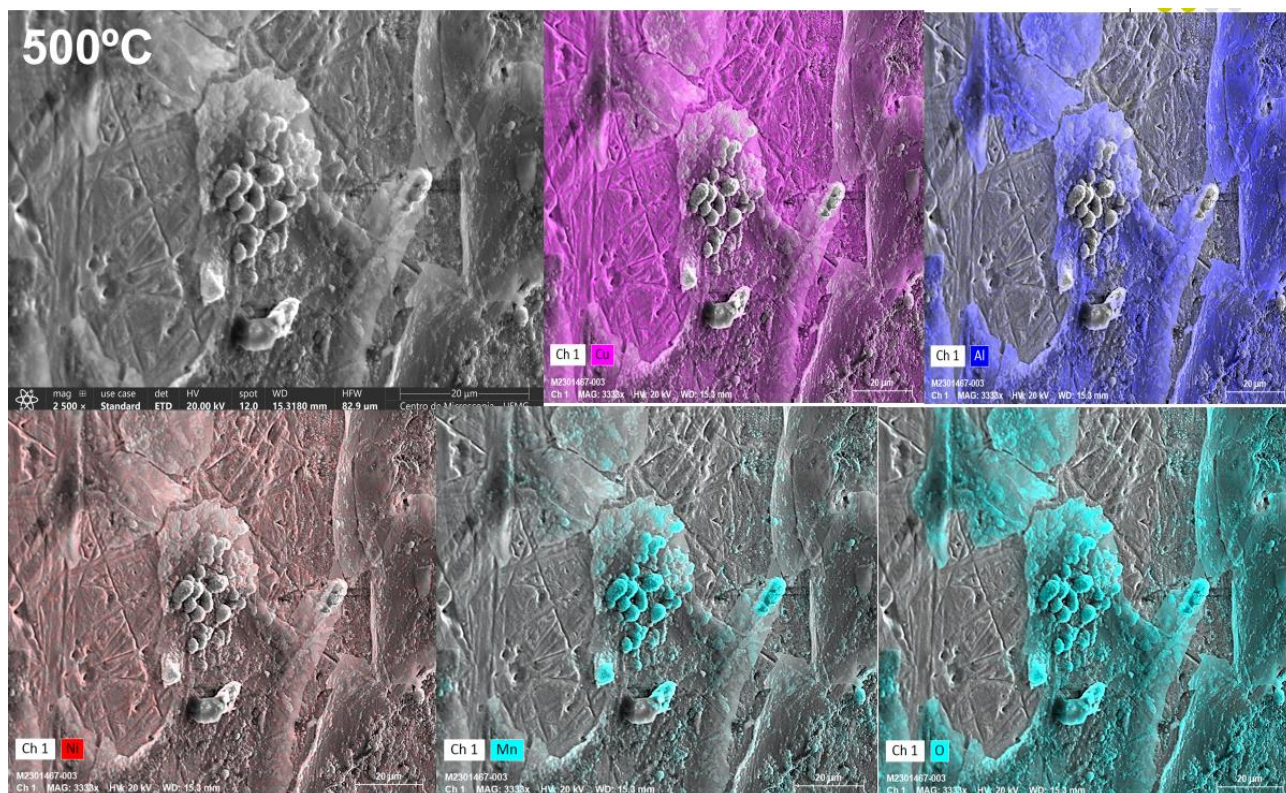


Figura 22 Imagens de MEV e mapas EDS da LMF Cu11.85Al3.2Ni3Mn após teste TG/DTA por 90 minutos da amostra exposta a 500 °C.

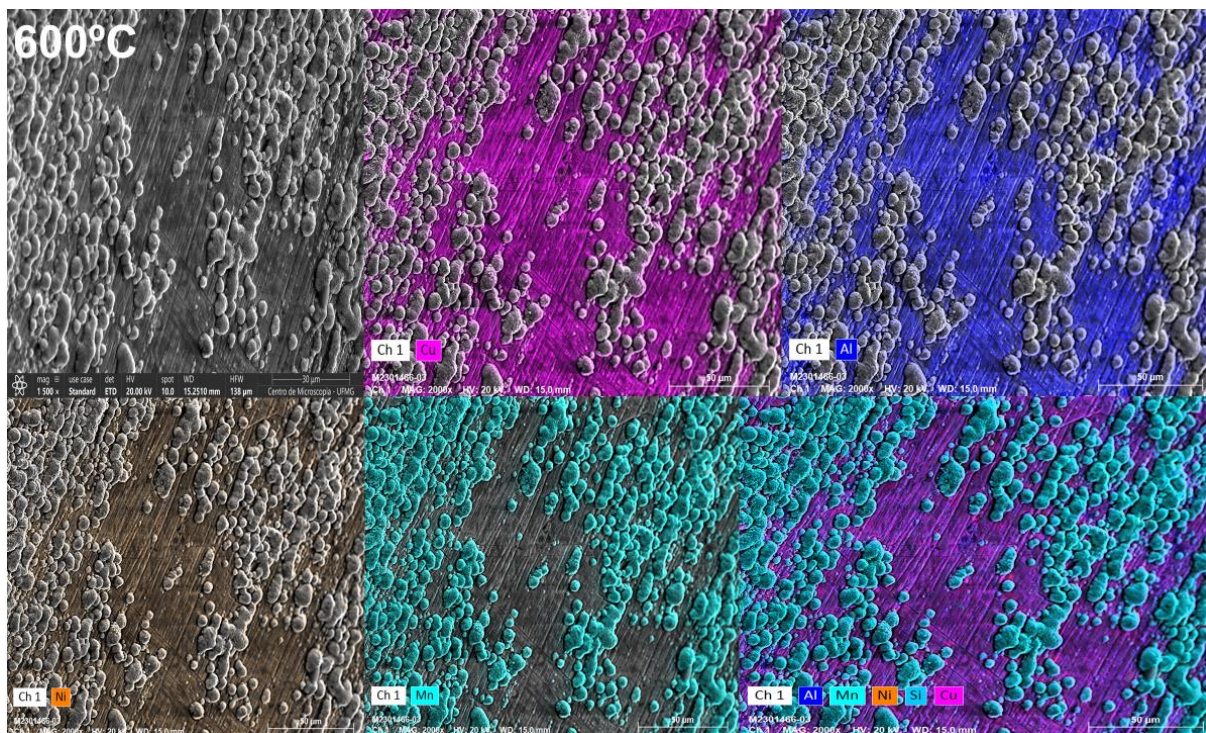


Figura 23 Imagens de MEV e mapas EDS da LMF Cu11.85Al3.2Ni3Mn após teste TG/DTA por 90 minutos da amostra exposta a 600 °C.

Na superfície da amostra oxidada a 700 °C, foram observados mais bastões de óxido em comparação com as amostras tratadas a 500 °C e 600 °C, conforme ilustrado na Fig. 24. Além disso, alumínio, manganês e níquel foram detectados por análise de EDS em partículas de óxido (Fig. 24). Como mostrado nas Fig. 25 e 26, a análise por MEV revela uma superfície mais uniforme nas amostras oxidadas a 800 °C e 900 °C. As imagens nas Fig. 25 e 26 mostraram regiões onde o substrato de cobre é visível. Óxidos de manganês e alumínio foram identificados pela análise de EDS na Fig. 25, enquanto óxidos de manganês foram identificados na Fig. 26. A 900 °C, a taxa de oxidação aumenta novamente, e uma maior cobertura de óxido é observada na superfície da liga.

A Fig. 27 mostra uma micrografia da seção transversal da LMF oxidada a 800 °C e o mapa de composição obtido por espectroscopia de dispersão em energia (EDS) mostrando a distribuição dos principais elementos da liga: Cu, Al, Mn, Ni, além de oxigênio. Um enriquecimento em oxigênio na borda da amostra é visível na Fig. 27, e a espessura avaliada da camada de óxido é de 1,5 µm. No estudo de Lins et al. [136], a espessura da camada de óxido da liga Fe-31,8Mn-6,09Al-1,60Si-0,40C oxidada a 800 °C foi de 7-12 µm [136]. A espessura das camadas de óxido da LMF oxidada a 500 °C-900 °C foi de 1-2 µm.

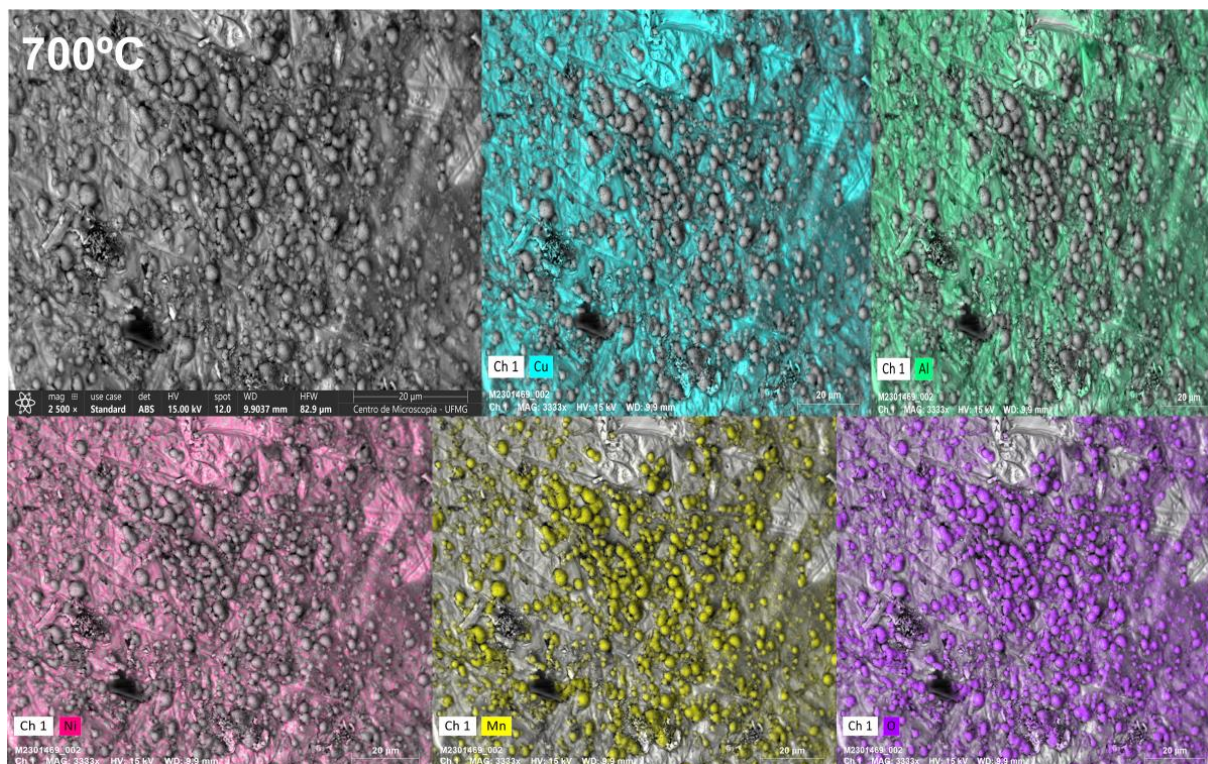


Figura 24 Imagens de MEV e mapas EDS da LMF Cu_{11.85}Al_{3.2}Ni₃Mn após teste TG/DTA por 90 minutos da amostra exposta a 700 °C.

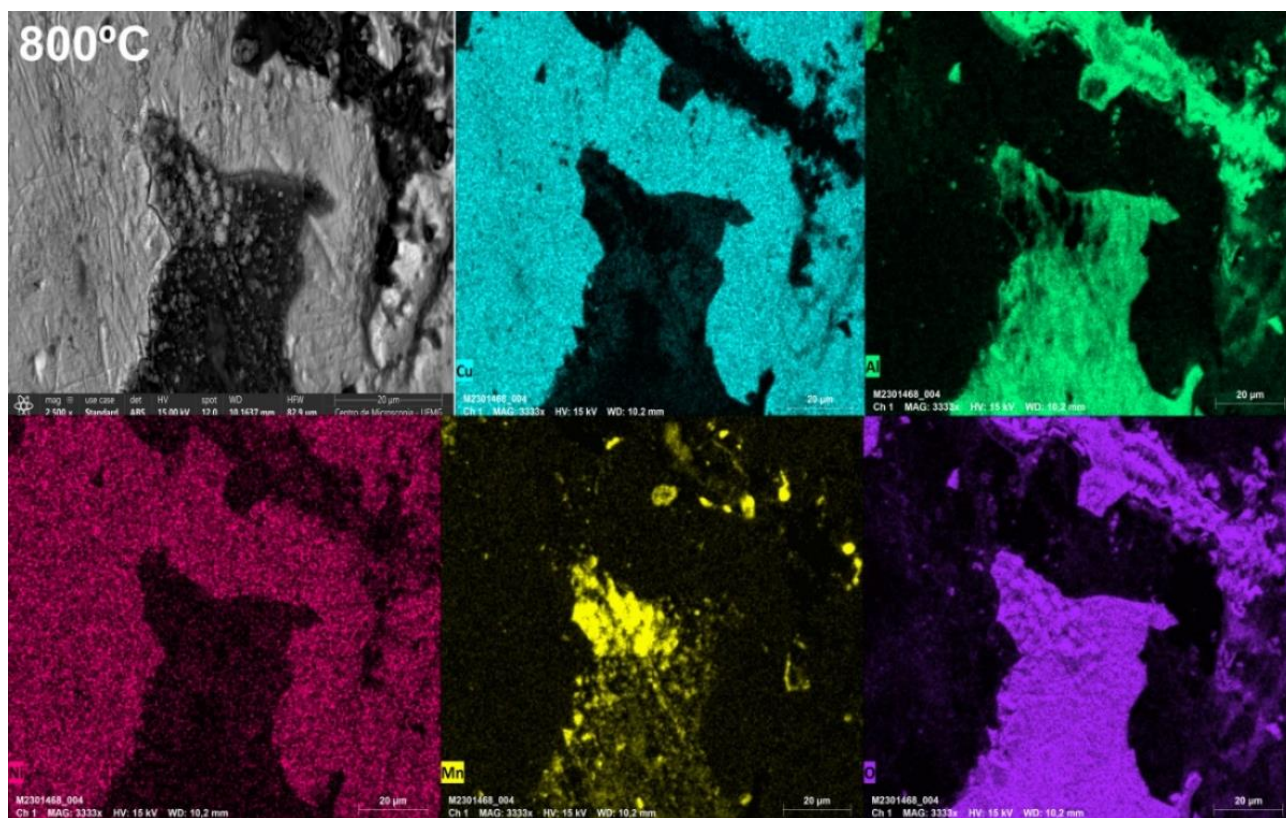


Figura 25 Imagens de MEV e mapas EDS da LMF Cu_{11.85}Al_{3.2}Ni₃Mn após teste TG/DTA por 90 minutos da amostra exposta a 800 °C.

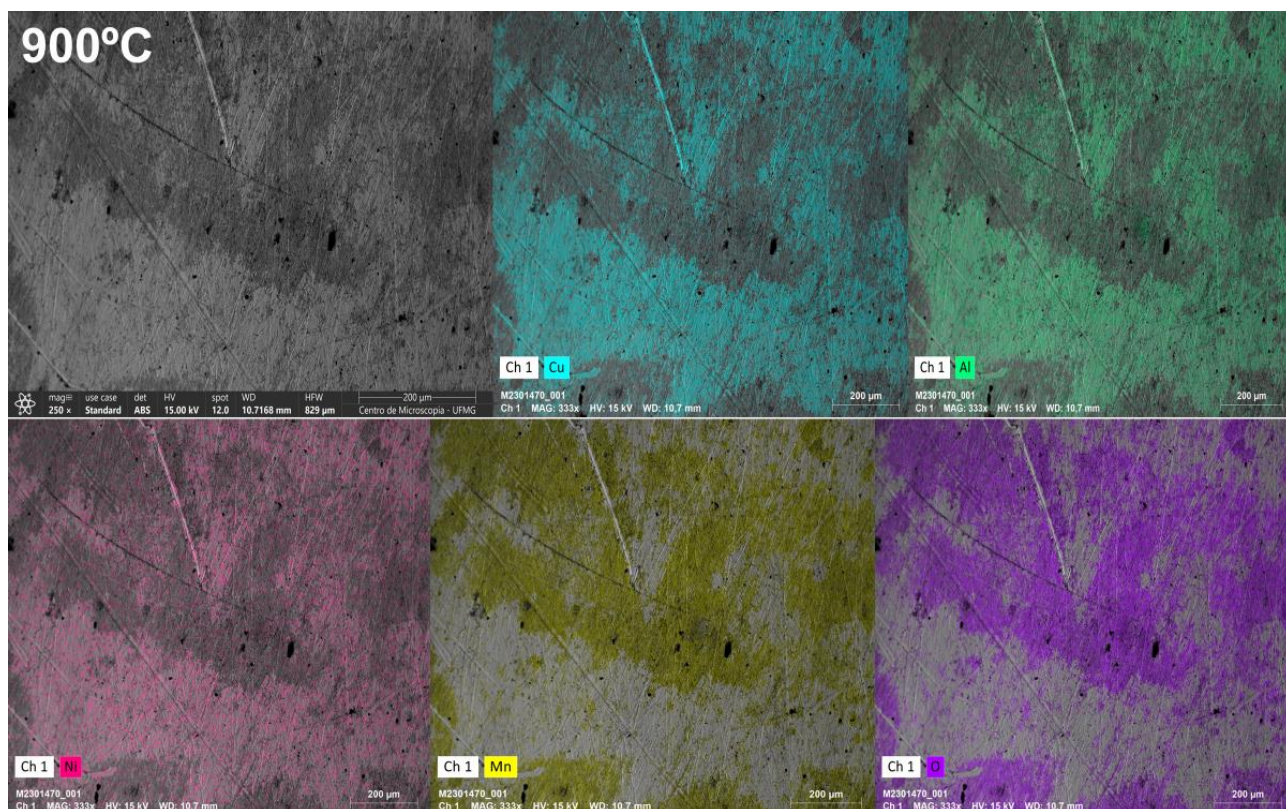


Figura 26 Imagens de MEV e mapas EDS da LMF Cu_{11.85}Al_{3.2}Ni₃Mn após teste TG/DTA por 90 minutos da amostra exposta a 900 °C.

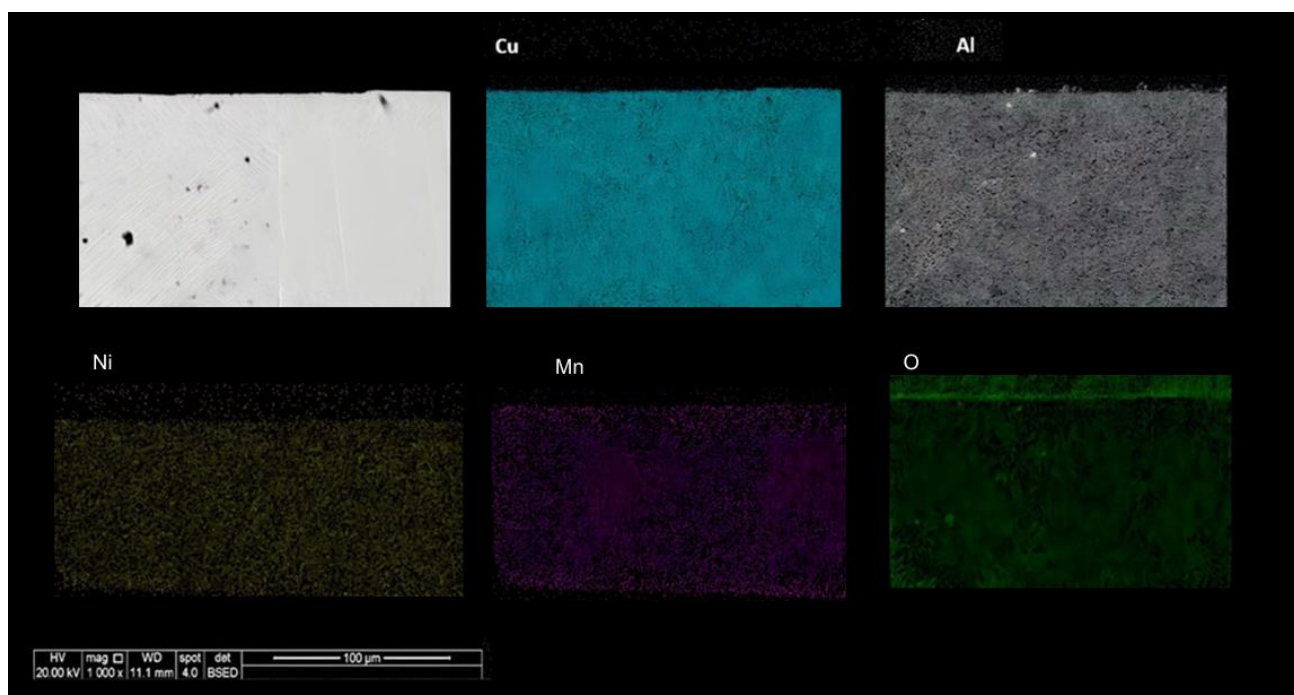


Figura 27 Micrografia em corte transversal da LMF Cu_{11.85}Al_{3.2}Ni₃Mn oxidada a 800 °C e mapa de composição obtido por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) mostrando a distribuição de Cu, Al, Mn, Ni e oxigênio.

A análise por XPS apresenta uma notável sensibilidade da amostra, fornecendo informações valiosas sobre a composição química e estados de oxidação de uma camada superficial tão fina quanto 3-5 nm [11]. Em contraste, o método EDS oferece uma análise mais profunda, sondando profundidades de aproximadamente 1 μm [11]. Conforme ilustrado na Fig. 28 espectros de energia XPS amplos adquiridos após testes termogravimétricos (TG) revelam amostras semelhantes caracterizadas por picos proeminentes de O 1s, Mn 2p_{3/2} e Al 2p. Os espectros das amostras das cinco temperaturas de oxidação foram muito semelhantes, portanto, os espectros de XPS são apresentados apenas na Fig. 28. Os produtos de corrosão são enriquecidos em Al e Mn, o que confirma resultados similares obtidos por EDS. A partir da Fig. 28a, podemos ver que o pico de Al 2p pode ser atribuído ao estado de oxidação Al (3+) na superfície do óxido de alumínio. Os espectros de alta resolução na região de Al 2p mostram um pico forte de Cu 3p, que também está presente no espectro devido ao alto teor de cobre na liga, conforme observado por outros autores [74, 138]. O pico Mn 2p (Fig. 28b) é composto por um pico duplo. O pico principal, Mn 2p_{3/2}, pode ser atribuído a MnO/Mn₂O₃. Lins et al. [136] estudaram a cinética de oxidação em alta temperatura do aço Fe-31.8Mn-6.09Al-1.60Si-0.40C. Os resultados mostraram que a camada de óxido das amostras oxidadas a 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C consiste principalmente em Mn₂O₃, Mn₃O₄ e outros óxidos contendo Mn (espinélios). No entanto, espinélios como MnAl₂O₄ foram observados em temperaturas superiores a 1000 °C [136].

Em temperaturas de oxidação de 600 °C a 800 °C, o óxido Mn₂O₃ predomina e Mn₃O₄ é identificado em temperaturas superiores a 900 °C [136]. Guo et al. [139] relataram que o Mn se oxida na presença de oxigênio a altas temperaturas, como 800 °C e 900 °C, e produz uma estrutura em camadas múltiplas; e a sequência da camada de óxido da parte externa para a interna na escala é Mn₂O₃, Mn₃O₄ e MnO. Espécies relacionadas ao oxigênio foram identificadas com base nos níveis de núcleo O 1s mostrados na Fig. 28c. O espectro da amostra foi deconvoluído em três componentes. Ligações do tipo óxido (O²⁻) e do tipo hidróxido (OH⁻) foram as principais espécies de oxigênio, enquanto água adsorvida (H₂O_{ads}) apareceu como uma contribuição menor.

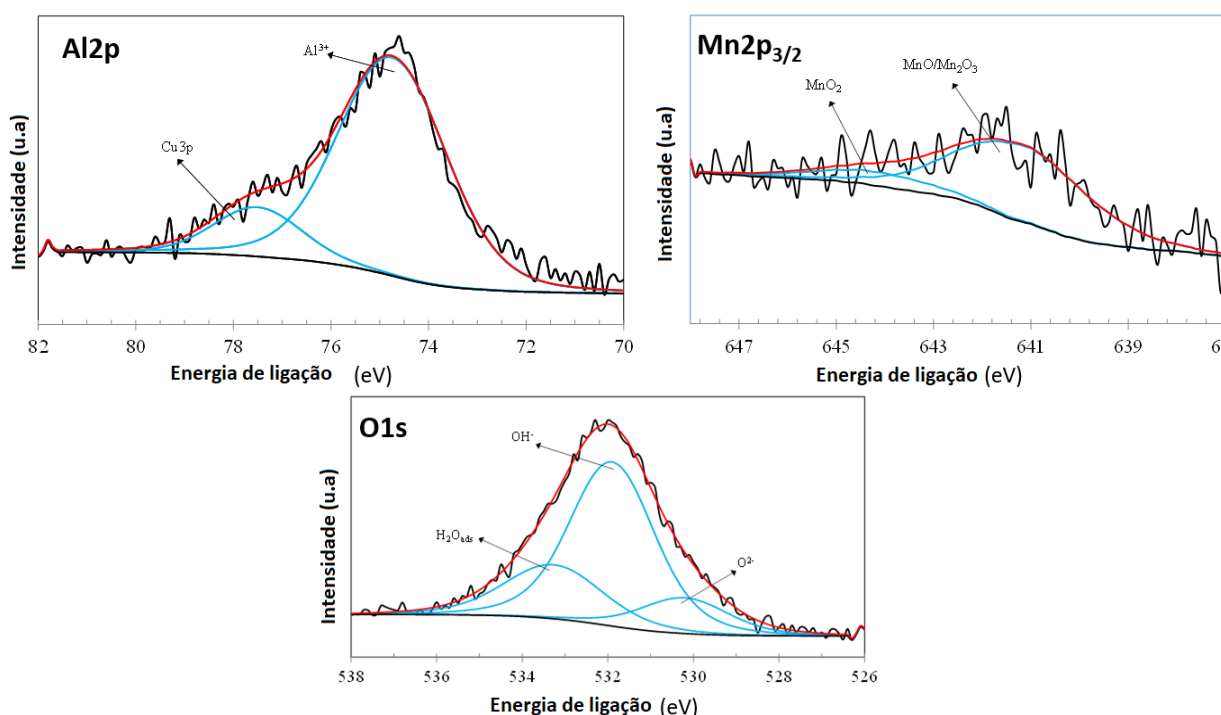


Figura 28 Espectros de alta resolução de XPS para a liga Cu1185Al13.2Ni3Mn após o teste TG a 900 °C: a) Al 2p; b) Mn 2p_{3/2}; c) O 1s.

Uma análise quantitativa foi possível com base nos resultados de XPS (Tabela 4). Como os óxidos de cobre têm um valor absoluto menor para a entalpia de formação (-170 kJ/mol para Cu₂O), ou seja, são menos estáveis termodinamicamente, eles mostram uma tendência de aumento de seu teor com o aumento da temperatura [140]. Os óxidos mais estáveis são os óxidos de alumínio (-1675 kJ/mol para a entalpia de formação), que já são formados em temperaturas mais baixas, mas mostram um aumento percentual a 700 °C, onde é notado um aumento no valor da constante parabólica [140].

Os óxidos de manganês têm grande estabilidade, com uma entalpia de formação (-971 kJ/mol) e um valor absoluto ligeiramente inferior aos óxidos de alumínio [140]. É interessante citar que a reação rápida entre o oxigênio e os elementos mais reativos, como alumínio e manganês, inibe a difusão de oxigênio na liga, prevenindo a oxidação interna. Os resultados na Tabela 4 mostram a reação imediata do alumínio com o oxigênio a 500 °C, que se intensifica a partir de 700 °C. O manganês se mostra mais reativo do que o cobre, apresentando uma oxidação maior que a do cobre até 800 °C. A oxidação do manganês é mais alta a 600 °C. Aos 900 °C, onde há um maior suprimento de energia, a oxidação do cobre aumentou. A oxidação do cobre é desfavorável a temperaturas mais baixas porque tem um valor absoluto menor da entalpia de formação do seu óxido, mas a oxidação do cobre começa a aumentar a 700 °C. Óxidos de manganês, como Mn₂O₃, são formados em temperaturas mais baixas, até 800 °C [136]. É interessante notar que,

na Fig. 23d, há muitos nódulos de óxido de manganês, o que concorda com a maior porcentagem atômica de manganês a 600 °C (Tabela 4).

Tabela 4 Porcentagem Atômica (%) dos principais picos na análise de XPS.

Peak	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
Mn 2p _{3/2}	4	14	1	5	1
O1s	28	45	38	36	33
Cu3p	1	1	2	3	4
Al2p	12	15	30	27	28

6. CONCLUSÃO

O estudo do comportamento frente à corrosão de LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn em solução de NaCl a 3,5% m/v foi investigado por espectroscopia de impedância eletroquímica após tempos de imersão de até 286 horas. A LMF estudada foi processada por conformação por spray, laminada a quente a 850 °C e tratada termicamente a 250 °C e 550°C, dessa forma, pode-se concluir:

- O maior valor de resistência à polarização ($2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) foi obtido pela análise de EIE para a LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn tratada termicamente a 550 °C por 60 min e temperada com água, indicando o efeito benéfico do tratamento térmico na resistência à corrosão da liga em meio salino. Após uma hora de imersão, a LMF tratada termicamente a 550 °C apresentou a maior resistência à polarização de acordo com as análises por espectroscopia de impedância eletroquímica.
- A impedância total da LMF não tratada aumentou com o tempo de imersão até 286 horas devido ao contínuo crescimento da camada de produtos de corrosão na superfície da liga. No entanto, o tempo em que foi observada a maior resistência à corrosão diminuiu para 144 horas para a LMF tratada termicamente a 250 °C e para 238 horas para a LMF tratada termicamente a 550 °C.
- A análise por difração de raios-X (XRD) identificou a formação de austenita na LMF à base de Cu após o tratamento térmico a 550 °C. O surgimento de uma nova fase na LMF não foi prejudicial à resistência à corrosão da liga, devido ao baixo teor de austenita.
- A análise por EDS mostrou um enriquecimento de alumínio e manganês na superfície da liga Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn após 286 horas de imersão em solução salina, uma vez que são os elementos mais reativos, cujos óxidos têm as energias livres de formação mais negativas.

A partir da investigação do comportamento de oxidação isotérmica da LMF Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn em altas temperaturas e seu impacto nas propriedades estruturais e morfológicas, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- A constante de oxidação (K_p) é de $2,35 \cdot 10^{-3}$ e $5,14 \cdot 10^{-3} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ a 500°C e 600°C, mas aumentou para $10^{-2} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ conforme a temperatura de oxidação subiu. A taxa de oxidação foi constante a 700°C e 800°C, e aumentou novamente a 900°C.

- As análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) revelaram que Al_2O_3 , MnO_2 e $\text{MnO/Mn}_2\text{O}_3$ foram as principais espécies oxidadas presentes no filme da superfície de todas as amostras.
- As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dos espectros de EDS estavam em estreita concordância com aqueles obtidos das análises de XPS, proporcionando uma validação adicional do comportamento de oxidação e das espécies identificadas na superfície da liga.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Z. G. Wei, R. Sandström, e S. Miyazaki, “Shape-memory materials and hybrid composites for smart systems - Part I Shape-memory materials”, *J. Mater. Sci.*, 1998.
- [2] S. J. Savage, “Engineering Aspects of Shape Memory Alloys”, *Surf. Eng* (2), vol. 7, no 4, p. 299–299, 2014.
- [3] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, e M. A. Gibson, “A review of shape memory alloy research, applications and opportuNi-Ties”, *Mater. Des.*, vol. 56, p. 1078–1113, 2014.
- [4] J. Van Humbeeck, “Non-medical applications of shape memory alloys”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 273–275, p. 134–148, 1999.
- [5] L. M. Schetky, “ A review of: ‘ ENGINEERING ASPECTS OF SHAPE MEMORY ALLOYS ’ by T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stockel, and CM. Waymanb Butterworth-Heinemann 499 pages, hardcover, 1990 ”, *Mater. Manuf. Process.*, vol. 8, no 4–5, p. 567–569, 2007.
- [6] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, M. L. Nó, e J. San Juan, “Study by resonant ultrasound spectroscopy of the elastic constants of the β phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 370, no 1–2, p. 488–491, 2004.
- [7] N. Zárubová, J. Gemperlová, V. Gärtnerová, e A. Gemperle, “Stress-induced martensitic transformations in a Cu-Al-Ni shape memory alloy studied by in situ transmission electron microscopy”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 481–482, no 1-2 C, p. 457–461, 2008.
- [8] G. Lojen, I. Anžel, A. Kneissl, A. Krizman, E. Unterweger, B. Kosec, M. Bizjak, J. Microstructure of rapidly solidified Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons. *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 162–163, p. 220–229, 2005.
- [9] S. N. Saud et al., “Influence of Silver nanoparticles addition on the phase transformation, mechanical properties and corrosion behaviour of Cu-Al-Ni shape memory alloys”, *J. Alloys Compd.*, vol. 612, no 14, p. 471–478, 2014.
- [10] M. Zare e M. Ketabchi, “Effect of chromium element on transformation, mechanical and corrosion behavior of thermomechanically induced Cu–Al–Ni shape-memory alloys”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 127, no 3, p. 2113–2123, 2017.
- [11] Vrsalović, vrislav, Ivanić, Ivana, Kožuh, Stjepan, Kosec, Borut, Bizjak, Milan, Kovač, Janez, Gabor, Urška and Gojić, Mirko. "Influence of heat treatment on the corrosion properties of CuAlMn shape memory alloys" *Corrosion Reviews*, vol. 37, no. 6, pp. 579-589, 2019.

- [12] E.M. Mazzer, M.R. da Silva, P. Gargarella, Revisiting Cu-based shape memory alloys: recent developments and new perspectives, *J. Mater. Res*, 37, 162–182, 2022.
- [13] R.D. Cava, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, E.M. Mazzer, W.J.B Filho, P. Gargarella, J. Eckert, ‘Spray forming of Cu–11.85Al–3.2Ni–3Mn (wt%) shape memory alloy’, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 615, p.602–606, 2014.
- [14] Ölander A. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. *Am Chem Soc*, vol. 54, p. 3819–33, 1932.
- [15] Vernon LB, Vernon HM. Process of manufacturing articles of thermoplastic synthetic resins. In: US Patent 2234993; 1941.
- [16] Buehler WJ, Gilfrich JV, Wiley RC. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *Appl Phys*, vol. 34, 1475–1477, 1963.
- [17] Kauffman G, Mayo I. The story of Ni-Tinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications. *Chem Educator*, vol. 2, p. 1–21, 1997.
- [18] Wu MH, Schetky LM. Industrial applications for shape memory alloys. In: International conference on shape memory and superelastic technologies. Pacific Grove, California, USA, p. 171–82, 2000.
- [19] Zider RB, Krumme JF. Eyeglass frame including shape-memory elements. In: US Patents 4772112. Menlo Park, California, USA: CVI/Beta Ventures, Inc.; 1988.
- [20] Hautcoeur A, Eberthardt A. Eyeglass frame with very high recoverable deformability. In: US Patents 5640217. Fergaflex, Inc., Montreal, Canada; 1997.
- [21] Furuya Y. Design and material evaluation of shape memory composites. *Intell Mater Syst Struct*, vol. 7, p. 321–30
- [22] Butera F, Coda A, Vergani G. Shape memory actuators for automotive applications. In: Nanotec IT newsletter. Roma: AIRI/nanotec IT, p. 12–6, 2007.
- [23] Leo DJ, Weddle C, Naganathan G, Buckley SJ. Vehicular applications of smart material systems, p. 106–116, 1998.
- [24] Stoeckel D. Shape memory actuators for automotive applications. *Mater Des*, vol. 11, p.302–307, 1990.
- [25] Bil C, Massey K, Abdullah EJ. Wing morphing control with shape memory alloy actuators. *J Intell Mater Syst Struct*, vol. 24, p. 879–898, 2013.

- [26] Hartl DJ, Lagoudas DC. Aerospace applications of shape memory alloys. *Proc Inst Mech Eng, Part G: J Aerospace Eng*, vol. 221, p. 535–552, 2007.
- [27] Humbeeck JV. Non-medical applications of shape memory alloys. *Mater Sci Eng*, p. 134–148, 1999.
- [28] McDonald Schetky L. Shape memory alloy applications in space systems. *Mater Des*, vol. 12, p. 29–32, 1991.
- [29] Sun L, Huang WM, Ding Z, Zhao Y, Wang CC, Purnawali H, et al. Stimulusresponsive shape memory materials: a review. *Mater Des*, vol. 33, p. 577–640, 2012.
- [30] Kohl M. Shape memory microactuators (microtechnology and MEMS). 1 ed. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin; 2010.
- [31] Kahny H, Huffz MA, Heuer AH. The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS. *Micromech Microeng*, vol. 8, p. 213–221, 1998.
- [32] Fujita H, Toshiyoshi H. Micro actuators and their applications. *Microelectron J*, vol. 29, p. 637–640, 1998.
- [33] Kheirikhah M, Rabiee S, Edalat M. A review of shape memory alloy actuators in robotics. In: Ruiz-del-Solar J, Chown E, Plöger P, editors. *RoboCup 2010: Robot Soccer World Cup XIV*. Berlin Heidelberg: Springer, p. 206–217, 2011.
- [34] Sreekumar M, Nagarajan T, Singaperumal M, Zoppi M, Molfino R. Critical review of current trends in shape memory alloy actuators for intelligent robots. *Ind Rob.: Int J*, vol. 34, p. 285–294, 2007.
- [35] Furuya Y, Shimada H. Shape memory actuators for robotic applications. *Mater Des*, vol. 12, p. 21–28, 1991.
- [36] Petrini L, Migliavacca F. Biomedical applications of shape memory alloys. *J Metall*, vol. 2011, p. 1-15, 2011.
- [37] Song C. History and current situation of shape memory alloys devices for minimally invasive surgery. *Open Med Dev J*, vol. 2, p. 24–31, 2010.
- [38] Morgan NB. Medical shape memory alloy applications – the market and its products. *Mater Sci Eng, A*, vol. 378, p. 16–23, 2004.
- [39] Machado LG, Savi MA. Medical applications of shape memory alloys. *Braz J Med Biol Res*, vol. 36, p. 683–691, 2003.
- [40] Mantovani D. Shape memory alloys: properties and biomedical applications. *JOM*, vol. 52, p.

36–44, 2000.

- [41] Duerig T, Pelton A, Stöckel D. An overview of Ni-Tinol medical applications. *Mater Sci Eng, A*; p. 273–275:149–160, 1999.
- [42] Langenhove LV, Hertleer C. Smart clothing: a new life. *Int J Clothing Sci Technol*, vol. 16, p. 63–72, 2004.
- [43] Wilkes K, Liaw P, Wilkes K. The fatigue behavior of shape-memory alloys. *JOM*, vol. 52, p. 45–51, 2000.
- [44] Cederström J, Van Humbeeck J. Relationship between shape memory material properties and applications. *J Phys IV France*, vol. 05, C2-335-C2- 41, 1995.
- [45] Hodgson DE, Wu MH, Biermann RJ. Shape memory alloys. *ASM Handbook: ASM International*, p 897–902, 1990.
- [46] Huang W. On the selection of shape memory alloys for actuators. *Mater Des*, vol. 23, p. 11–19, 2002.
- [47] Borroni-Bird CE. Smarter vehicles. *Smart structures and materials industrial and commercial applications of smart structures technologies*. San Diego, CA; 1997.
- [48] Butera F, Coda A, Vergani G. Shape memory actuators for automotive applications. In: *Nanotec IT newsletter*. Roma: AIRI/nanotec IT, p. 12–16, 2007.
- 4%Ni shape memory alloy [J]. *Materials Letters*, vol. 59, p. 3304–3307, 2005.
- [49] Otsuka K, Ren X. Recent developments in the research of shape memory alloys [J]. *Intermetallics*, vol. 7, p. 511–528, 1999.
- [50] A. Kunzmann, J. Frenzel, U. Wolff, J.W. Han, L. Giebeler, D. Piorunek, M. Mittendorff, J. Scheiter, H. Reith, N. Perez, K. Nielsch, G. Eggeler, G. Schierning. The role of electrons during the martensitic phase transformation in NiTi-based shape memory alloys, *Materials Today Physics*, vol. 24, p. 100671, 2022.
- [51] K. Otsuka, X. Ren. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Prog. Mater. Sci.* vol. 50, p. 511–678, 2005.
- [52] T. Waitz, T. Antretter, F.D. Fischer, H.P. Karnthaler. Size Effects on Martensitic Phase Transformations in Nanocrystalline NiTi Shape Memory Alloys. *Mater. Sci. Technol.* vol. 24, p. 934–940, 2008.
- [53] J. Dutkiewicz, T. Czeppe, J. Morgiel. Effect of titanium on structure and martensic transformation in rapidly solidified Cu–Al–Ni–Mn–Ti alloys. *Mater. Sci. Eng.: A*. vol 273–275, p. 703– 707,

1999.

- [54] J. Dutkiewicz, J. Pons, E. Cesari. Effect of γ precipitates on the martensitic transformation in CuAlMn alloys. *Mater. Sci. Eng.: A*, vol. 158, p. 119–128, 1992.
- [55] C. Segui, E. Cesari, J.V. Humbeeck. Phenomenological approach to the coexistence of Two types of martensites in Cu-Zn-Al-Mn alloys *Mater. Trans. JIM*, vol 32, p. 898–904, 1991.
- [56] E.M. Mazzer, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, R.D. Cava, W.J. Botta, P. Gargarella, F. Audebert, M. Galano, Phase transformation and shape memory effect of a Cu-Al-Ni-Mn-Nb high temperature shape memory alloy, *Materials Science and Engineering: A*, vol 663, p. 64-68, 2016.
- [57] Dasgupta R. A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects . *Journal of Materials Research*, vol. 29, issue 16, p. 1681-1698, 2014.
- [58] Font J, Cesari E, Muntasell J, Pons J. Thermomechanical cycling in Cu-Al-Ni-based melt-spun shape-memory ribbons [J]. *Materials Science and Engineering A*, vol. 354, p. 207-211, 2003.
- [59] Tatar C, Zengin R. The effects of $\hat{U}$ -irradiation on some physical properties of Cu-13.5%Al-4%Ni shape memory alloy [J]. *Materials Letters*, vol. 59, p. 3304-3307, 2005.
- [60] Otsuka K, Ren X. Recent developments in the research of shape memory alloys [J]. *Intermetallics*, vol. 7, p. 511-528, 1999.
- [61] Dagdelen T G F, Aydogdu A, Aydogdu Y, Adigu Zel O. Effects of thermal treatments on transformation behaviour in shape memory Cu-Al-Ni alloys [J]. *Materials Letters*, vol. 57, p. 1079-1085, 2003.
- [62] Sari U. Influences Of 2.5wt% Mn Addition On The Microstructure And Mechanical Properties Of CuAlNi shape memory alloys [J]. *Int J Miner Metall Mater*, vol. 17, p. 192-198, 2010.
- [63] Sari U, Aksoy ø. Electron microscopy study of 2H and 18R martensites in Cu-11.92wt%Al-3.78wt%-Ni shape memory alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 417, p. 138-142, 2006.
- [64] Kuo H, Wang W, Hsu Y, Huang C. The corrosion behavior of Cu-Al and Cu-Al-Be shape-memory alloys in 0.5 M H₂SO₄ solution [J]. *Corrosion Science*, vol. 48: p. 4352-4364, 2006.
- [65] Badawy W, El-Rabiei M, Nady H. Synergistic effects of alloying elements in Cu-ternary alloys in chloride solutions [J]. *Electrochimica Acta*, vol. 120, p. 39-45, 2014.
- [66] Badawy W, El-Rabiee M, Helal N, Nady H. Effect of nickel content on the electrochemical behavior of CuAlNi alloys in chloride free neutral solutions [J]. *Electrochimica Acta*, vol. 56,

p. 913-918, 2010.

- [67] S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, and H. R. Bakhsheshi-Rad, "Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu-Al-Ni-X (X=Mn or Ti)," Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 25, no. 4, p. 1158–1170, 2015.
- [68] Juliana Sarango de Souza, Mara Cristina Lopes de Oliveira, Renato Altobelli Antunes, Ricardo Alexandre Galdino da Silva, Quaternary CuAlMn-based alloys with Gd and Sn additions: Surface chemistry and corrosion behavior in sodium chloride solution, Journal of Materials Research and Technology, vol 16, p. 1213-1230, 2022.
- [69] C.S. Kiminami, W.J. Botta, C. Bolfarini, Materialwiss. Processing of glass former alloys by spray forming. Materwiss Werksttech, 41, p. 513-523, 2010.
- [70] E.M. Mazzer, CS Kiminami, P. Gargarella, RD Cava, LA Basilio, C. Bolfarini, Atomization and selective laser melting of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy. Materials Science Forum, vol 802, p. 343-348, 2014.
- [71] P. Gargarella, CS Kiminami, E.M Mazzer, R.D Cava, LA Basilio, C. Bolfarini, WJ Botta, J. Eckert, T. Gustmann and S. Pauly, Phase formation, thermal stability and mechanical properties of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy prepared by selective laser melting, Materials Research, vol. 18, p. 35-38, 2015.
- [72] Lachenicht, V., Scharf, G., Zebrowski, D. et al. SPRAY FORMING – A Promising Process For Making High-Quality Steels And Alloys. Metallurgist, vol. 54, p. 656–668, 2011.
- vol. 273–275, p. 134–148, 1999.
- [73] A. Leathem, "Spray forming: Alloys, products, and markets," J. Met., vol. 51, No. 4, p. 28-37, 1999.
- [74] M.-y Yin, Z. LI, Z. Xiao, Y. Pang, Y.-p Li, Z.-y Shen, Corrosion behavior of Cu-Al-Mn-Zn-Zr shape memory alloy in NaCl solution, Trans. Nonferrous Met Soc. China, 31, 1012–1022, 2021.
- [75] A.A. Magalhaes, I.C. Margarit, O.R. Mattos, Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel, 225-229, Electro Acta, vol 44, p. 4281–4287, 1999.
- [76] V.F.C. Lins, M.D.A. Lage, M.D. Oliveira, P.H.R. Pereira, R.B. Figueiredo, Corrosion behavior of Al-3Mg-0.2Sc alloy processed by high pressure torsion and annealed, J. Mater. Res Technol, vol 18, p. 2745–2753, 2022.
- [77] R.A. Adnan, I. A. Annon, S. M. Noori, D. S. Dauod. Effect of short heat treatment on mechanical properties and shape memory properties of Cu–Al–Ni shape memory alloy. Open Engineering, vol 14, p. 8, 2024.

- [78] F.R. Milhorato, E.M. Mazzer, Effects of aging on a spray-formed Cu-Al-Ni-Mn-Nb high temperature shape memory alloy, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 753, 2019, Pages 232-237.
- [79] A.V. Benedetti, R.T.A. Sumodjo, K. Nobe, P.L. Cabot, W.G. Proud, Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: Impedance results in 0.5 M NaCl, *Electrochim. Acta*, vol. 40, p. 257-268, 1995.
- [80] H. Wojtas, S. Virtanen, H. Böhni, Electrochemical characterization of new stainless Cu-Al-Sn alloys, *Corr. Sci.*, vol. 37, p. 793-799, 1995.
- [81] Z. Han, Y.F. He, H.C. Lin, Dealloying characterizations of Cu-Al alloy in marine environment, *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 19, p. 393-395, 2000.
- [82] J.A. Wharton, K.R. Stokes, The influence of nickel-aluminium bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion, *Electrochim. Acta*, vol. 53, p. 2463-2473, 2008.
- [83] Gentil, V. *Corrosão*. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- [84] C. Kato, J.E. Castle, B.G. Ateya, H.W. Pickering, On the Mechanism of Corrosion of Cu-9.4 Ni-1.7 Fe Alloy in air Saturated Aqueous NaCl Solution," II-Composition of the Protective Surface Layer, *J. Electrochem. Soc.*, vol 127, 1897-1903, 1980.
- [85] C. Kato and H. W. Pickering, A Rotating Disk Study of the Corrosion Behavior of Cu-9.4Ni-1.7Fe Alloy in Air Saturated Aqueous NaCl Solution, *J. Electrochem. Soc.*, vol 131, 1219-1224, 1984.
- [86] Mathiyarasu, J., Palaniswamy, N. & Muralidharan, V.S. An insight into the passivation of cupronickel alloys in chloride environment. *J Chem Sci*, vol 113, p. 63–76, 2001.
- [87] D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, Deterministic models for passivity breakdown, *Corrosion Science*, Vol 31, 1990.
- [88] R.F. North, M.J. Pryor, The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys, *Corrosion Science*, Vol 10, Issue 5, p. 297-311, 1970.
- [89] Kear, G., Barker, B.D., Stokes, K. and Walsh, F.C, Electrochemical Corrosion Behaviour of 90-10 Cu-Ni Alloy in Chloride-Based Electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol 34, p. 659-669, 2004.
- [90] A Schüssler, HE Exner , The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater—I. Protective layer formation and the passivation mechanism , *Corrosion Science*, vol. 34, p. 1803, 1993.

- [91] W.A. Badawy, K.M. Ismaila, A.M. Fathi, Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions, *Electrochim. Acta*, vol. 50, p. 3603, 2005.
- [92] S. Montecinos, S. Simison, Corrosion behavior of Cu–Al–Be shape memory alloys with different compositions and microstructures, *Corrosion Science*, vol. , p. 387–39, 2013.
- [93] A.V. Benedetti, P.T.A. Sumodjo, K. Nobe, P.L. Cabot, W.G. Proud, Electrochemical studies of copper, copper–aluminium and copper– aluminium–silver alloys: Impedance results in 0.5 M NaCl, *Electrochim. Acta*, vol 40 (16), p. 2657–2668, 1995.
- [94] Z. Han, H. Zhao, Effect of b martensite transformation on dealuminification behaviour of Cu–9Al–2Mn alloy in a marine environment, *Mater. Sci. Eng. A*, vol 345, p. 8–13, 2003.
- [95] Souza, R. E. A. Corrosão De Liga com Memória de Forma de Cu-Al-Ni em Fluido Produzido de Campo Terrestre de Petróleo, *Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracajú*, 2007.
- [96] Gojić, M, Vrsalović, L, Kožuh, S; Kneissl, A; Anžel, I; Gudić, S; Kosec, B; Kliškić, M. Electrochemical and Microstructural Study of Cu–Al–Ni Shape Memory Alloy. *Science Direct, Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n. 41, p. 9782-9790, 2011.
- [97] Vrsalović, L; Ivanić, I; Čudina, D; Lokas, L; Kožuh, S; Gojić, M. The Influence Of Chloride Ion Concentration On The Corrosion Behavior Of The CuAlNi Alloy. *Original Cientific Paper, Technical Journal* vol. 11, p. 67-72, 2017.
- [98] K.M. Ismail, A.M. Fathi, W.A. Badawy, Effect of Nickel Content on the Corrosion, *Corrosion*, vol. 60, p. 795, 2004.
- [99] A. Jardy, A. Legal Lasalle-Molin, M. Keddam, H. Takenouti, Copper Dissolution In Acidic Sulphate Media Studied By Qcm And Rrde Under Uc Signal, *Electrochim. Acta*, vol. 37, p. 2195, 1992.
- [100] J.C. Scully, *The Fundamentals of Corrosion*, Pergamon Press, Materials and Corrosion, vol. 42, p. 53-54, 1991.
- [101] H.H. Strehblow, B. Titze, The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by esca and ISS, *Electrochem. Acta*, vol. 25, p. 839, 1980.
- [102] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibrium Diagrams in Aqueous Solutions*, NACE, Houston, TX, 1966.
- [103] Saud, S.N., Hamzah, E., Abubakar, T. et al. Effects of Mn Additions on the Structure, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys. *J. of*

Materi Eng and Perform. vol 23, p. 3620–3629, 2014.

- [104] L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kožuh, S. Gudić, B. Kosec, M. Gojić, Effect of heat treatment on corrosion properties of CuAlNi shape memory alloy, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. vol 28, p. 1149–1156, 2018.
- [105] Wrigth, I. G. High-Temperature Corrosion, *Metals Handbook*, 9. ed., v. 13, p. 97-103; 1987.
- [106] Birks, N.; Meier, G. H. Mechanisms of Oxidation: Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, p.31-65, 1983.
- [107] Betteridge, W. Environments, Corrosion – Metal / Environment Reactions, chapter 7, High Temperature Corrosion, v. 1, p. 7:3-7:12, 1979.
- [108] Betteridge, W. Environments, Corrosion – Metal / Environment Reactions, chapter 7, High Temperature Corrosion, 3. Ed., vol. 1, p. 7:3- 7:15, 1995.
- [109] Brill, U.; Klöwer, J. High Temperature Corrosion of Intermetallic Phases Based on Ni₃Al. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, v. 213, p. 963- 968, 1990.
- [110] Wolyneć, S. Oxidação de Metais, Corrosão e Proteção Contra Corrosão de Metais. IPT. (Publicação IPT Nº 1127), Coordenador Deniol K. Tanaka, p. 75-104, 1981.
- [111] Nardou, F.; Ranaivoniarivo, L.; Raynaud, P.; Billy M. Relaxation of the Mechanical Stresses Developed Through Oxide Scales During Oxidation of Metals, *High Temperature Alloys-Their Exploitable Potential*, Commission of The European Communities, p. 89-96.
- [112] McKee, D. W., Fleischer, R. L. Oxidation Behavior of Advanced Intermetallic Compounds, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, v. 213, p. 969-974, 1990.
- [113] Khanna, A.S. (2002). Introduction to high temperature oxidation and corrosion. Ohio: ASM International, 2202.
- [114] Kok M, Pirge G, Aydogdu Y. Isothermal oxidation study on Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy at 600–1000°C. *Appl. Surf. Sci.*, vol 268, p. 136–40, 2013.
- [115] C. Xu, W. Gao, Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys, *Mat Res Innovat*, vol. 3, p. :231–235, 2000.
- [116] EM Mazzer, CS Kiminami, C. Bolfarini, RD Cava, WJ Botta, P. Gargarella, Análise termodinâmica do efeito do recozimento na estabilidade térmica de uma liga com memória de

forma Cu – Al – Ni – Mn. *Thermochim. Acta*, vol 608, p. 1–6, 2015.

- [117] R. Smith, J. Mabe, R. Ruggeri, R.D. Noebe, Spray forming of NiTi and NiTiPd shape memory alloys, *Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies II*, SPIE Conf. Proc. vol. 6930, 2008.
- [118] Afonso, C.R.M., Amigó, A., Stolyarov, V. et al. From Porous to Dense Nanostructured β -Ti alloys through High-Pressure Torsion. *Sci Rep.* vol 7, p.13618, 2017.
- [119] A. Agrawal, R.K. Dube, Methods of fabricating Cu-Al-Ni shape memory alloys, *J. Alloys Compd.* Vol 750, p. 235–247, 2018.
- [120] D.Q. Martins, W.R. Osorio, M.E.P. Souza, R. Caram, A. Garcia, Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications, *Electro Acta*, vol 53, p. 2809–2817, 2008.
- [121] A. A. Magalhaes, I. C. Margarit, O. R. Mattos, Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel, *Electro Acta*, vol 44, p. 4281–4287, 1999.
- [122] V.F.C. Lins, M.D.A. Lage, M.D. Oliveira, P.H.R. Pereira, R.B. Figueiredo, Corrosion behavior of Al-3Mg-0.2Sc alloy processed by high pressure torsion and annealed, *J. Mater. Res Technol*, p. 1022, 2021.
- [123] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer, New York, 2010.
- [124] M.-y Yin, Z. Li, Z. Xiao, Y. Pang, Y.-p Li, Z.-y Shen, Corrosion behavior of Cu–Al–Mn–Zn–Zr shape memory alloy in NaCl solution, *Trans. Nonferrous Met Soc. China*, vol 31, p. 1012, 1974.
- [125] Kök, M., Yildiz, K. Oxidation parameters determination of Cu–Al–Ni–Fe shape-memory alloy at high temperatures. *Appl. Phys. A*, vol 116, p. 2045–2050, 2014.
- [126] Yildiz, K. Oxidation of high-temperature Cu–Al–Fe shape memory alloy. *J Therm Anal Calorim 1*, vol 23, p. 409–412, 2016.
- [127] Z.C. Luo, Y.X. Cui, Z.X. Liu, T.L. Liu, F.X. Yin, K.H. Zheng, Oxidation mechanism of high-manganese heat-resistant steels reinforced by in situ second-phase particles, *Corrosion Science*, vol 227, 111720, 2024.
- [128] C. Tatar, R. Zengin, The effects of neutron irradiation on oxidation behavior, microstructure and transformation temperatures of Cu–12.7wt.% Al–5wt.% Ni–2wt.% Mn shape memory alloy, *Thermochimica Acta*, vol. 433, p. 56-58, 2005.
- [129] C. Tatar, R. Zengin, The effects of neutron radiation on shape memory properties and oxidation

- behaviour of a Cu–13Al–4Ni alloy, *International Journal of Thermal Sciences*, Volume 47, 2008, p. 899-902, 2008.
- [130] R Zengin, S Ozgen, M Ceylan, Oxidation behaviour and kinetic properties of shape memory CuAl_xNi₄ (x=13.0 and 13.5) alloys, *Thermochimica Acta*, vol 414, p. 79-84, 2004.
- [131] Wang, X. and Li, Y., Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/Nanorods. *Chemistry – A European Journal*, vol. 9, p. 300-306, 2003.
- [132] Li Y, Yang Y, Lin ZM, Li JT: Investigation of isothermal and non-isothermal oxidation of SiC powder using an analytic kinetic model. *Appl Surf Sci*, vol. 257, p. 463, 2010.
- [133] Dagdelen, F., Ercan, E. The surface oxidation behavior of Ni–45.16%Ti shape memory alloys at different temperatures. *J Therm Anal Calorim*, vol. 115, p. 561–565, 2014.
- [134] C.H. Xun, Y.L. Liu, S.Q. Shi, *HTM*. 2011, 30, 267.
- [135] W. Wolf, E. M. Mazzer, The influence of particle size and heat treatments on the transformation energies of a gas atomized Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy, *Thermochim. Acta*, vol. 707, p. 179107, 2022.
- [136] Lins, V.F.C., Freitas, M.A. and Paula e Silva, E.M., 2004, Oxidation Kinetics of an Fe–31.8Mn–6.09Al–1.60Si–0.40C Alloy at Temperatures from 600 to 900°C, *Corros. Sci*, vol. 46, p. 1895-1907, 2004.
- [137] P.R.S. Jackson, G.R. Wallwork, High temperature oxidation of iron-manganese-aluminum based alloys, vol. 21, p. 135, 1984.
- [138] A. Uhart, J.B Ledeuil, D. Gonbeau, J.C. Dupina, J.P. Bonino, F. Ansart, J. Esteban, An Auger and XPS survey of cerium active corrosion protection for AA2024-T3 aluminum alloy, *Appl. Surf. Sci*, vol. 390, p. 751-759, 2016.
- [139] Y. Guo, J. Zhao, B. Xu, C. Gu, K. Feng, Y. Wang, Effect of high-temperature oxidation on the subsurface microstructure and magnetic property of medium manganese austenitic steel, *J. Alloys Compd*, vol. 913, p. 165254, 2022.
- [140] S.S. Zumdahl, *Chemical Principles*, Ed. Houghton Mifflin Company, Boston 2009.

ANEXO I - ARTIGO PUBLICADO SOBRE A TESE - OXIDAÇÃO



Received: 18 April 2024 | Accepted: 3 July 2024

DOI: 10.1002/maco.202414438

ARTICLE

Materials and Corrosion

High-temperature oxidation of Cu–Al–Ni–Mn shape-memory alloy

Edelize Angélica Gomes¹ | Renato Altobelli Antunes² |
Eric Marchezini Mazzer³ | Vanessa de Freitas Cunha Lins⁴¹Graduate Program in Mechanical Engineering Department, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil²Center for Engineering, Modeling, and Applied Social Sciences, Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo, Brazil³Department of Materials Engineering, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brazil⁴Chemical Engineering Department, Graduate Program in Mechanical Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

Correspondence

Vanessa de Freitas Cunha Lins, Chemical Engineering Department, Graduate Program in Mechanical Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil.

Email: vlins@deq.ufmg.br

Funding information

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—Brasil (CAPES), Grant/Award Number: 001; UFMG; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Grant/Award Numbers: CNPq 304172/2022-7, CNPq 311764/2022-3

Abstract

The isothermal oxidation behavior of the Cu-11.35Al-3.2Ni-3.5Mn (wt.%) shape-memory alloy (SMA) in the temperature range of 500–900°C in oxygen was studied using the thermogravimetric (TG) method. TG curve showed that the alloy has parabolic isothermal oxidation characteristics. The effect of oxidation on the surface morphology and chemical composition of the Cu–Al–Ni–Mn alloy was determined by scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses. The oxidation rate of SMA increases up to 700°C, remains stable at 800°C, and increases again up to 900°C. The XPS analysis identified that the corrosion products mainly contained MnO₂, MnO/Mn₂O₃, and Al₂O₃.

KEYWORDS

Cu–Al–Ni–Mn; high-temperature; oxidation; shape-memory alloy, thermogravimetry

1 | INTRODUCTION

Shape-memory alloys (SMAs) have attracted great attention as smart materials, given their ability to function as sensors and actuators. Therefore, SMAs have also become a goal for different scientific disciplines, and martensitic transformations are studied with different approaches by experimental and theoretical researchers.^[1] The shape-memory effect is related to thermoelastic martensitic transformations, where an elastic accommodation of strain occurs with the variants of martensite. It is implicit in the concept of thermoelastic transformation that there is a reversible behavior involved in the martensite ↔ austenite transformations.^[2,3] Therefore, reversible transformation occurs during alloy heating, and the martensitic transformation advances with the formation of the martensite

plates, and the earlier formed plates vanish later during the reverse transition on heating. The SMAs can be used as components in some devices applied in a wide variety of applications such as biomechanics, vibration control, medicine, industry, and aerospace engineering.^[4–6] Binary Ni–Ti and ternary Cu-based SMAs are widely used in these applications. Although the Cu-based SMAs have the advantage of a lower price, they are prone to martensite stabilization^[1,7] causing shifts in the transformation temperatures,^[8,9] particularly, in Cu–Zn–Al SMAs. The ternary Cu–Al–Ni SMAs alternative to Cu–Zn–Al alloys exhibit the memory effect in a wide composition range of alloying elements, such as nickel or aluminum.^[10]

While much research has centered on exploring the impact of heat treatment on the mechanical properties and microstructure of SMAs, the corrosion and oxidation

behavior of these materials hold significant relevance for practical applications. Surface analysis of heat-treated Cu–Al–Mn alloy samples using energy-dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has revealed that corrosion products predominantly comprise aluminum and manganese oxides. However, the relative percentages of these oxides vary depending on the specific site of analysis.^[11]

The potential for application at elevated operating temperatures gives Cu-based alloys a distinct advantage over other conventional SMAs. While Cu–Al–Ni SMAs have a high transformation temperature and better thermal stability, their applications are limited because of their low workability and are expected to produce a brittle intergranular crack, which could be a result of an extreme elastic anisotropy and large grain size.^[12,13] To overcome the problems, several researchers studied the addition of alloying elements on the Cu–Al–Ni SMA such as titanium, boron, zirconium, and manganese, and performed heat treatment of the samples controlling grain size and improving their mechanical properties.^[14,15] Thus, Saud et al.^[12] studied the effect of Mn content on the properties of Cu–Al–Ni SMA. The obtained results show that the transformation temperatures and mechanical properties of Cu–Al–Ni SMAs exhibited the best results with 0.7 wt.% of Mn addition. These kinds of enhancements are mainly due to the type, amount, and morphology of the martensite phase, including grain refinement. The result of the electrochemical test showed that an increment in Mn content up to 0.7 wt.% improved the corrosion resistance of Cu–Al–Ni SMA. There is a growing demand for SMAs capable of serving as smart materials at temperatures exceeding 200°C. This trend continues to escalate, making it important to understand the oxidation behavior of Mn at high temperatures.^[16,17]

It is widely acknowledged that many metals exhibit a pronounced inclination for oxidation in oxidative atmospheres, a propensity that intensifies with rising temperatures.^[18] However, the presence of a substantial number of components with diverse oxidation affinities renders the oxidation process more intricate in alloys compared to pure metals.^[19] Prolonged exposure to air induces surface oxidation, causing alterations in the surface microstructure of shape-memory actuators. Consequently, this phenomenon results in a reduction of shape-memory effects.^[20,21] Hence, the investigation of alloy oxidation resistance remains a significant focus, particularly, to discern potential applications in high-temperature atmospheric environments.^[22] While oxidation does contribute to some functional loss, it concurrently enhances the wear resistance of SMAs, presenting certain advantages.^[23]

Therefore, a meticulous examination of the oxidation behavior of SMAs is crucial for their effective utilization in high-temperature applications.

The primary objective of this investigation was to explore the isothermal oxidation characteristics of the Cu–11.35Al–3.2Ni–3.5Mn SMA within a temperature range of 500–900°C. Examining and determining the oxidation behaviors of SMAs, especially at elevated temperatures, holds considerable importance. Heat treatment in the atmosphere results in the oxidation of the Cu–Al–Ni–Mn alloy, which is used as a sensor or actuator. There is no detailed research in the literature on the oxidation of Cu–Al–Ni–Mn alloy at isothermal heat treatment conditions. In this study, the oxidation behavior of Cu–Al–Ni–Mn alloy in an oxygen atmosphere at temperatures between 500°C and 900°C was investigated by using thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA), scanning electron microscopy (SEM), EDS, and XPS analyses. Consequently, this study aims to provide insights into the functional behaviors exhibited by the SMA during applications at elevated temperatures in atmospheric environments.

1 | MATERIALS AND METHODS

1.1 | Alloy processing

The SMA with a nominal composition of Cu–11.35Al–3.2Ni–3.5Mn (wt.%) was fabricated using high-purity elements (>99.9%) in an induction furnace. An argon lance was employed to maintain an inert atmosphere during the melting process. The molten metal was then directed into a spray-forming chamber. For a comprehensive understanding of the production process, refer to Cava et al.^[24] The SMA underwent processing via the spray-forming technique. This involved pouring the molten metal into a tundish, which controlled the flow into a chamber where atomization took place under the influence of an inert gas. This process yielded spherical droplets of the alloy. The formation of an ingot occurred as these droplets were intercepted by a substrate, resulting in a deposition. Subsequently, the deposited material was sectioned and machined into the desired shapes. Nitrogen was employed as the atomizing gas, with a pressure of 0.5 MPa, and a 6 mm atomization nozzle was utilized. The initial material load amounted to 4 kg. Following deposition, the ingot underwent hot rolling at 850°C, with a perpendicular reduction of 95% relative to the rolling direction.

From now on, the studied alloy will be referred to as Cu–Al–Ni–Mn.

1.1 | Isothermal oxidation and SMA characterization

The oxidation behavior of the high-temperature Cu-11.35Al-3.2Ni-3.5Mn (wt.%) SMA processed by spray-forming was studied using the TG method in the TGA-50 Shimadzu TG/DTA system. Subsequently, five specimens with a diameter of 3 mm and a thickness of 0.5 mm were cut and machined. Samples with a surface area of 7.07 mm² were used for the oxidation tests. Before each analysis, the sample was mechanically polished with sandpapers of 800, 1200, and 4000 mesh, cleaned in isopropyl alcohol, rinsed with water, and dried. The cleaned samples were placed in the TG/DTA furnace, and for this study, they were heated to oxidation temperatures of 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, and 900°C with a heating rate of 50°C min⁻¹ within a pure N₂ gas environment.

After the samples were heated to the determined oxidation temperatures in the equipment, they were kept for 90 min under 100 mL/min flowing oxygen. Accordingly, time-dependent mass gain data for the samples at relevant oxidation temperatures were obtained.

Surface characterization of the oxidized specimens was performed using the equipment QUANTA three-dimensional and accelerating voltages ranging from 15 to 20 kV, equipped with an energy-dispersive spectroscope. XPS analysis was employed to assess the surface chemical states of the Cu-Al-Ni-Mn alloy, using Amicus, Kratos spectrometer, operating with Mg-ka radiation (120 W). Before characterization, the samples were heated to oxidation temperatures of 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, and 900°C for 90 min. The instrument was standardized against the C 1s spectral line at 285eV. Higher resolution spectra over the Al 2p, C 1s, O 1s, Mn

2p, Ni 2p, and Cu 2p were recorded using a constant pass energy at 0.1 eV/step.

2 | RESULTS AND DISCUSSION

2.1 | Isothermal oxidation kinetics

The weight gain due to oxidation can follow either a linear, logarithmic, cubic, or parabolic trend.^[25] As depicted in Figure 1, the mass gain curve exhibits a parabolic shape, providing insights into the mass gain per unit area at a constant temperature. The parabolic isothermal oxidation constant (k_p) was computed using the equation provided below^[25]:

$$\frac{f_1 \Delta W h^n}{A} = k_p t. \quad (1)$$

To determine the parabolic isothermal oxidation constant, the exponent (n) was set to 2. The slope of the $(\Delta W/A)^2$ versus (t) graph yielded the oxidation constant (k_p), and the calculated k_p values are presented in Table 1. The correlation constants were 0.88, 0.95, 0.95, 0.93, and 0.96 for temperatures of 500–900°C, indicating that the oxidation of the Cu-Al-Ni-Mn alloy adhered to the parabolic law.^[25] The statistical analyses yielded chi-squared values of 2.43×10^{-4} , 4.97×10^{-4} , 0.00297, 0.0039, and 0.00496 at temperatures of 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, and 900°C, respectively. Notably, the oxidation rate of the alloy is one magnitude order lower at 500°C and 600°C than at higher temperatures, a characteristic commonly observed in metals susceptible to oxidation in oxidizing atmospheres.^[25] However, at 700°C and 900°C, there was a substantial increase in

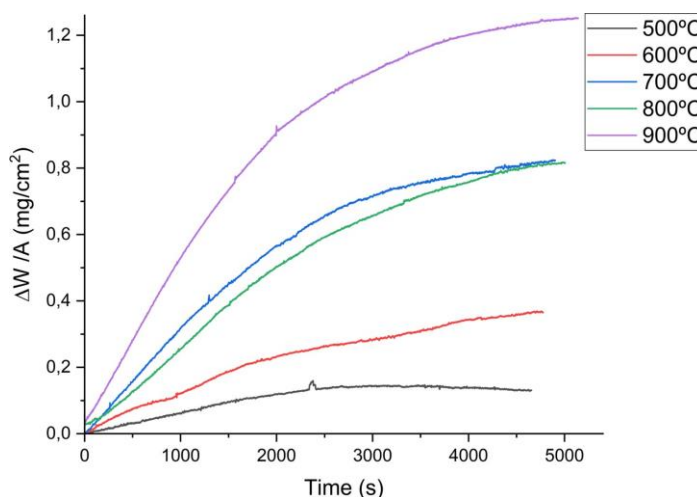


FIGURE 1 Mass gain curves of Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy with oxidation temperatures for 90 min. [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.202414438)]

TABLE 1 The oxidation constant values of the studied Cu–Al–Ni–Mn alloys in oxygen atmosphere compared with literature.

Temperature (°C)	k_p ($\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$) Cu–Al–Ni–Mn	k_p ($\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$) Cu–Al–Fe ^[26]	k_p ($\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$) Cu–Al–Ni–Fe ^[27]	k_p ($\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$) Ni–Mn–Ga ^[25]
500	2.35×10^{-3}	1.53×10^{-3}	3.38×10^{-5}	–
600	5.14×10^{-3}	2.90×10^{-3}	4.39×10^{-5}	5.22×10^{-4}
700	1.22×10^{-2}	1.66×10^{-3}	2.23×10^{-4}	6.79×10^{-3}
800	1.15×10^{-2}	2.20×10^{-3}	4.78×10^{-4}	1.01×10^{-2}
900	1.89×10^{-2}	3.30×10^{-3}	4.91×10^{-4}	1.05×10^{-1}
1000	–	–	–	5.18×10^{-1}

the oxidation rate. The oxidation constant values at 700°C and 800°C were nearly identical, suggesting that the present Cu–Al–Ni–Mn alloy reached its oxygen saturation limit. K k and Yildiz^[27] reported the oxidation kinetics of the Cu–Al–Ni–Fe system in an oxygen atmosphere for tempera-

tures from 500°C to 900°C, and the values of k_p are of the order of $10^{-5} \text{ mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ at 500°C and 600°C, and $10^{-4} \text{ mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ at 700–900°C, lower than those obtained in this study (Table 1). Yildiz^[26] studied the isothermal oxidation of one Cu–Al–Fe alloy in an oxygen atmosphere and found values of k_p of $10^{-3} \text{ mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$, also one magnitude order lower than the values obtained in this work (Table 1). The oxidation rates of the Cu–Al–Ni–Mn alloy were higher than the oxidation rates of Cu–Al–Ni–Fe and Cu–Al–Fe due to the greatest tendency for the oxide formation exhibited by Mn in relation to Fe.^[28] Literature reports the adverse effect of manganese on the oxidation resistance of Fe alloys.^[28] Comparing the values of the parabolic constant of the Cu–Al–Ni–Mn alloy with the k_p values of the Ni–Mn–Ga alloy, the result is very close at 800°C. SMA containing manganese presents higher values of the parabolic constant in isothermal oxidation in an oxygen atmosphere. The oxidation layer of Cu–Al–Ni–Mn, Cu–Al–Ni–Fe, and Cu–Al–Fe alloys consisted mainly of aluminum oxide, a n-type semiconductor, with anion vacancies.^[29] Aluminum oxide has a more negative free energy of formation than other oxides such as nickel, iron, and copper oxides, being more thermodynamically stable.^[29] Furthermore, it has a Pilling–Bedworth ratio of 1.275, indicating that it has a protective nature.^[29] For the Al_2O_3 , k_p is inversely proportional to the oxygen pressure raised to 1/6.^[29] Thus, the oxidation in air of aluminum-containing memory-effect alloys will be more intense than in the pure oxygen atmosphere. Existing literature on the oxidation behavior of Cu–Al–Ni- or Cu–Al–Ni-based alloys^[30–32] primarily delves into nonisothermal oxidation behavior, providing insights into the amount of oxygen diffused into the alloy surface rather than the oxidation constant, a parameter that is specifically attainable through isothermal methods.

According to Arrhenius' equation, the activation energy (E_0) for oxidation is found by the following equation:

$$k_p = k_0 \exp \left(-\frac{E_0}{RT} \right) \quad (2)$$

where k_0 is the pre-exponential constant, T is the absolute temperature, and R is the gas constant.^[30,31] Figure 2 shows the graph for $900/T$ versus $\ln k_p$ for the studied temperature range. The slope of the curve, that is, activation energy for oxidation (E_0), was determined to be 45.68 kJ/mol, according to the slope of this curve. A nonisothermal oxidation investigation was conducted to calculate the activation energy for the oxidation process of Cu–Al–Ni and Cu–Al–Ni–Mn SMAs, both with and without exposure to radiation. Activation energy values for the alloys exposed and not exposed to radiation were determined to be 29.3 and 56.46 kJ/mol, respectively.^[30,31] When comparing these values with those of the ternary Cu–Al–Ni SMA, the lower activation energy for the oxidation observed for the Cu–Al–Ni–Mn alloy can be attributed to the presence of manganese within its structure. The activation energy of the Cu–Al–Ni–Mn alloy investigated in this study closely aligns with the literature findings.^[32–35] Compared to Ni–Ti, it becomes apparent that the activation energy of Cu–Al–Ni–Fe is lower. Dagdelen and Ercan determined an activation energy value of 65.47 kJ/mol for a Ni–45.16% Ti (atomic) alloy.^[35] This discrepancy can be attributed to the lower oxidation rate of nickel compared to other elements within Ni–Ti alloys.^[35]

1.1 | Analysis of the crystal structure and morphology

In Figure 3a, SEM image of the Cu–Al–Ni–Mn subjected to an oxygen atmosphere for 90 min at 500°C is given. Martensite plaques and oxide nanorods are clearly seen in Figure 3a.^[33,36] The monoclinic β' martensite is the only

FIGURE 2 Arrhenius' curve for the parabolic oxidation constant (k_p) in a temperature range of 500–900°C.

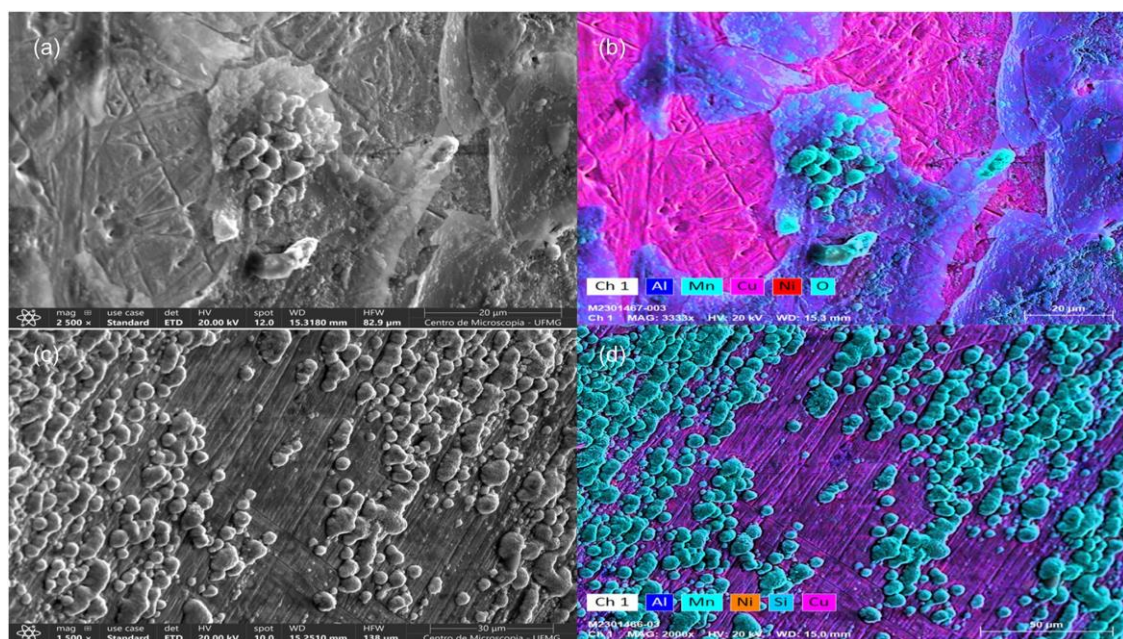
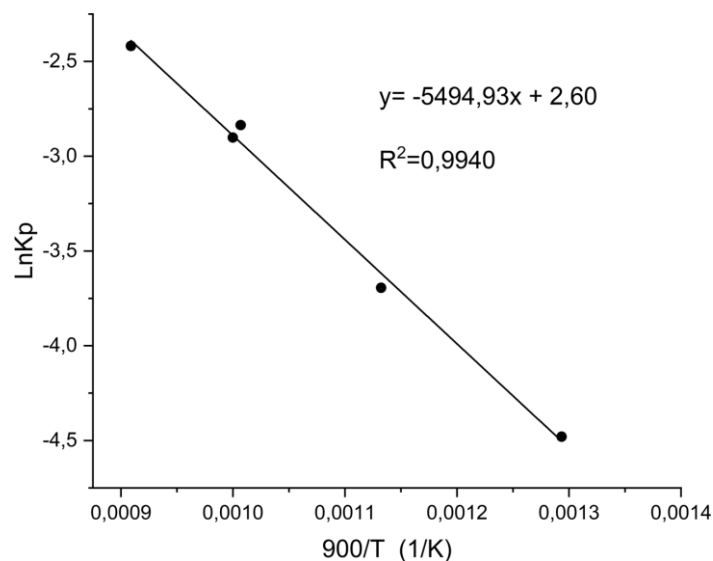


FIGURE 3 Scanning electron microscopy (SEM) images and EDS maps of the Cu-Al-Ni-Mn alloy after thermogravimetric test for 90 min: SEM micrograph for the sample exposed at 500°C (a); EDS mapping for the sample exposed at 500°C (b); SEM micrograph for the sample exposed at 600°C (c); EDS mapping for the sample exposed at 600°C (d). EDS, energy-dispersive spectroscopy. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

detected constituent in this alloy.^[37] This phase belongs to the space group P21/m, with the following lattice parameters: $a = 0.443$ nm, $b = 0.530$ nm, $c = 1.278$ nm, and $\beta = 95.8^\circ$.^[33] The elemental analysis of the rods,

carried out using EDS analysis, in Figure 3b, revealed the presence of oxygen and manganese on the surface. An area covered with aluminum oxide and copper substrate was identified.

The SEM image of the Cu–Al–Ni–Mn alloy exposed to an oxygen atmosphere for 90 min at 600°C is depicted in Figure 3c. The spherical oxide particles observed on the specimen treated at 500°C are still present at 600°C. Consistently, EDS analysis in Figure 3d confirms that these spherical particles predominantly consist of manganese and oxygen, with copper on the alloy surface. In our previous work,^[38] the high-temperature oxidation of the Fe–Mn–Al–Si–C alloy was studied. The elements manganese and aluminum are the most reactive and tend to form oxides more readily (selective oxidation). It was observed that these oxides have a thermodynamic tendency to occur but require energy to form the oxide–air surface. Thus, such oxides are preferentially formed in high-energy regions such as grain boundaries and polishing scratches and tend to have a spherical shape to minimize surface energy (manganese oxide nodules).^[38] Jackson and Wallwork also reported the occurrence of manganese oxide nodules on the surface of a Fe–Mn–Al alloy after isothermal high-temperature oxidation in a pure oxygen atmosphere.^[39] From 900°C onward, where there is already sufficient energy for its formation, its morphology becomes more polygonal than spherical.^[38]

On the sample surface oxidized at 700°C, more nanorods were observed if compared to those treated at 500°C and 600°C, as illustrated in Figure 4a. Additionally, aluminum, manganese, and nickel were detected by EDS analysis in oxide particles (Figure 4b). As depicted in Figure 4c,e, SEM analysis reveals a more uniform surface of the sample oxidized at 900°C (Figure 4e). The images in Figure 4d,f show regions where the copper substrate is visible. Manganese oxides are identified with EDS analysis in Figure 4d and nickel oxides are identified in Figure 4f. At 900°C, the oxidation rate increases again, and greater oxide coverage is observed on the alloy surface.

Figure 5 shows a cross-section image of the SMA oxidized at 800°C and the composition map obtained by energy-dispersive spectroscopy (EDS) showing the distribution of oxygen, and the main elements of the alloy: Cu, Al, Mn, and Ni. An oxygen enrichment at the edge of the sample is visible in Figure 5, and the evaluated thickness of the oxide layer is 1.5 µm. In our previous work, we studied the oxidation behavior at 800°C of steel containing aluminum and manganese and the thickness of the oxide layer evaluated was 7–12 µm.^[38] The thickness of the oxide layers of SMA oxidized at 500–900°C was 1–2 µm.

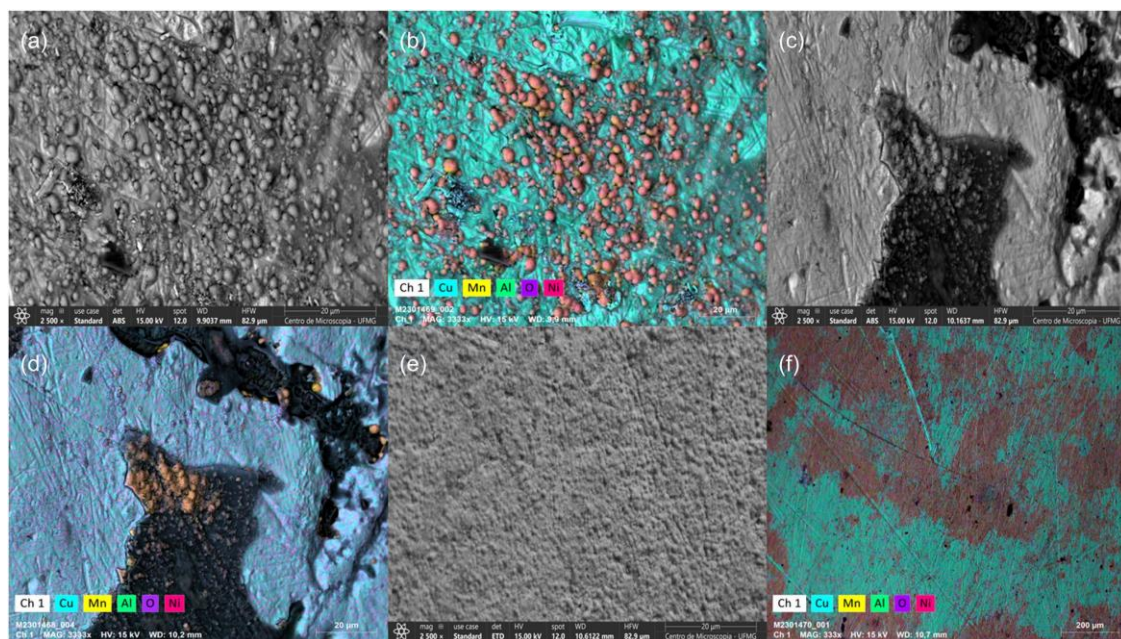


FIGURE 4 Scanning electron microscopy (SEM) images and EDS maps of the Cu–Al–Ni–Mn alloy after thermogravimetric test: SEM micrograph for the sample exposed at 700°C (a); EDS mapping for the sample exposed at 700°C (b); SEM micrograph for the sample exposed at 800°C (c); EDS mapping for the sample exposed at 800°C (d); SEM micrograph for the sample exposed at 900°C (e); EDS mapping for the sample exposed at 900°C (f). EDS, energy-dispersive spectroscopy. [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.202414438)]

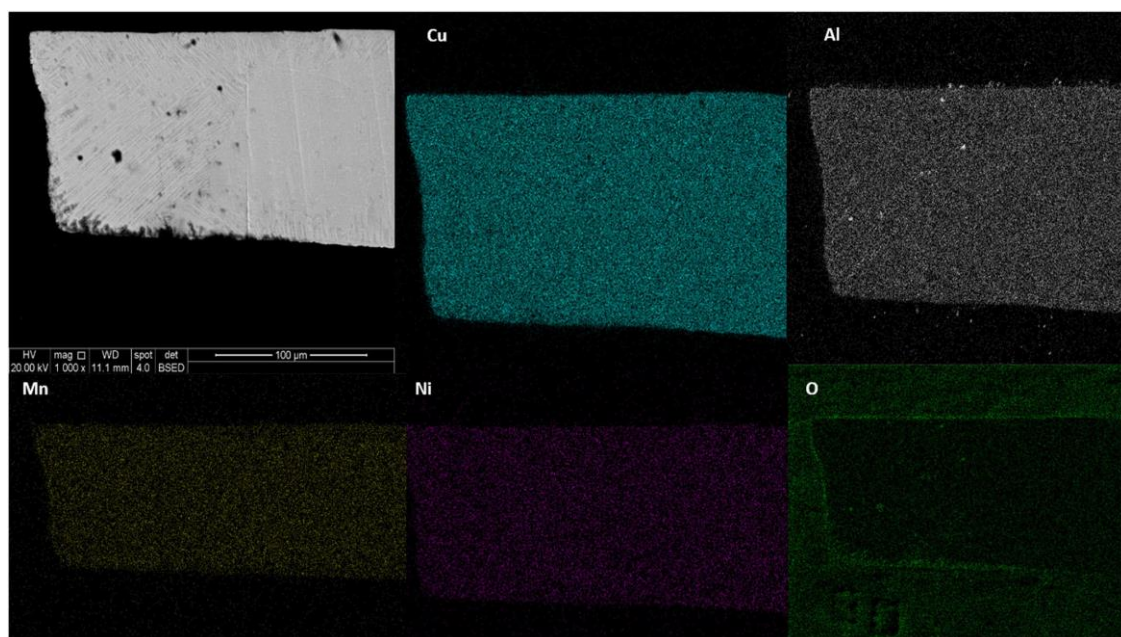


FIGURE 5 Cross-section image of the shape-memory alloy oxidized at 800°C temperature and the composition map obtained by energy-dispersive spectroscopy showing the distribution of Cu, Al, Mn, Ni, and oxygen. [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.202414438)]

The XPS method exhibits remarkable surface sensitivity, extracting valuable insights into chemical composition and oxidation states from a surface layer as thin as 3–5 nm.^[40] In contrast, the EDS method offers deeper analysis, probing depths of approximately 1 μm .^[40] As illustrated in Figure 5, wide energy XPS spectra acquired post-TG testing reveal similar samples characterized by prominent O 1s, Mn 2p_{3/2}, and Al 2p peaks. Spectra from samples were very similar, therefore, the XPS spectra are only given in Figure 6. The corrosion products are enriched in Al and Mn, which confirms similar EDS results. From Figure 6a, we can see that the Al 2p peak can be assigned to the Al (3+) oxidation state at the surface of Al oxide. The narrow scan spectra in the Al 2p region show a strong Cu 3p peak also present in the spectrum due to the high copper content in the alloy, as observed by other authors.^[41,42] The Mn 2p peak (Figure 6b) is composed of a double peak. The main one Mn 2p_{3/2} may be assigned to MnO/Mn₂O₃. Lins et al.^[38] studied the high-temperature oxidation kinetics of Fe-31.8Mn-6.09Al-1.60Si-0.40C steel. The results showed that the oxide layer of the samples oxidized at 600°C, 700°C, 800°C, and 900°C mainly consist of Mn₂O₃, Mn₃O₄, and other Mn-containing oxides (spinel). However, spinels such as MnAl₂O₄ were observed at temperatures higher than 1000°C.^[38] At oxidation

temperatures of 60–800°C, the Mn₂O₃ oxide prevails, and Mn₃O₄ is identified at temperatures greater than 900°C.^[38] Guo et al.^[43] reported that Mn oxidizes in the presence of oxygen at high temperatures such as 800°C and 900°C and produces a multilayer structure; and the oxide layer sequence from outer to inner in the scale is Mn₂O₃, Mn₃O₄, and MnO. Oxygen-related species were identified based on the O 1s core levels shown in Figure 6c. The spectrum of the sample was deconvoluted with three components. Oxide-type (O²⁻) and hydroxide-type bonds (OH⁻) were the major oxygen species, whereas adsorbed water (H₂O_{ads}) appeared as a minor contribution.

A quantitative analysis was possible based on the XPS results (Table 2). As copper oxides have a lower absolute value for enthalpy of formation (−170 kJ/mol for Cu₂O), that is, they are less thermodynamically stable, they show a tendency to increase their content with increasing temperature.^[44] The most stable oxides are aluminum oxides (−1675 kJ/mol for the enthalpy of formation), which are already formed at lower temperatures but show a percentage increase at 700°C where an increase in the value of the parabolic constant is noted.^[44] Manganese oxides have great stability, with a negative enthalpy of formation (−971 kJ/mol) and an absolute value slightly lower than aluminum oxides.^[44] The rapid

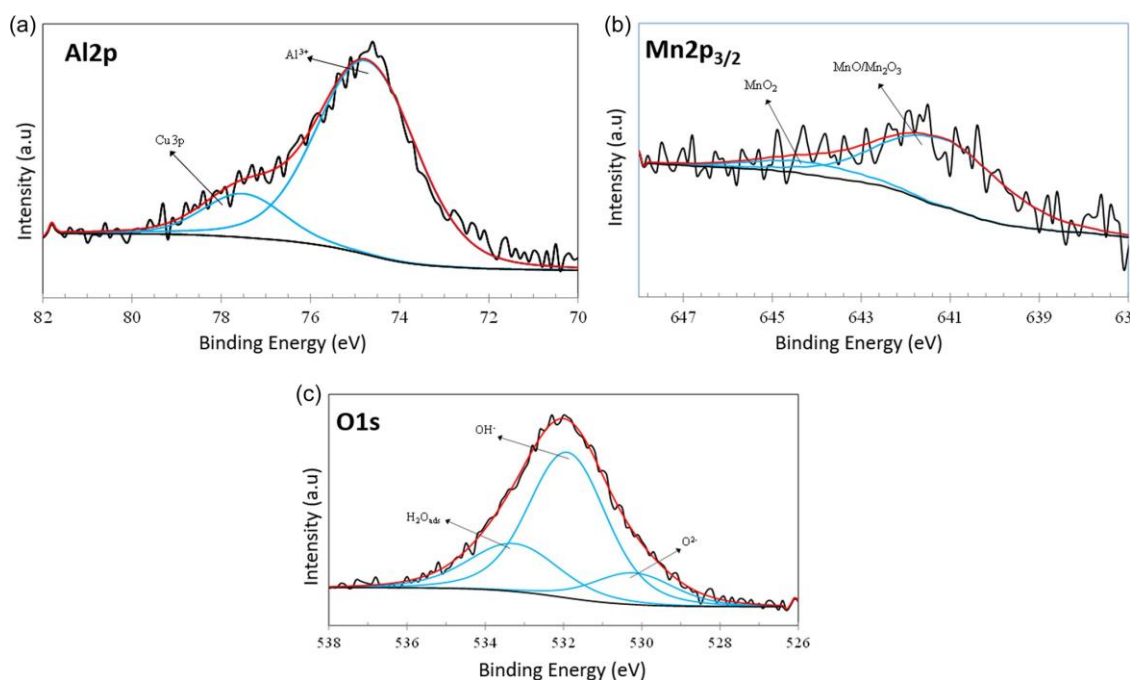


FIGURE 6 X-ray photoelectron spectroscopy high-resolution spectra for the Cu-Al-Ni-Mn alloy after thermogravimetric test at 900°C temperature: (a) Al 2p; (b) Mn 2p_{3/2}; (c) O 1s. [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.202414438)]

TABLE 2 Atomic (%) of main peaks in XPS analysis.

Peak	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
Mn 2p _{3/2}	4	14	1	5	1
O 1s	28	45	38	36	33
Cu 3p	1	1	2	3	4
Al 2p	12	15	30	27	28

Abbreviation: XPS, X-ray photoelectron spectroscopy.

reaction between oxygen and the most reactive elements, such as aluminum and manganese, inhibits the diffusion of oxygen into the alloy, preventing internal oxidation. The results in Table 2 show the immediate reaction of aluminum with oxygen at 500°C, which intensifies from 700°C onward. Manganese proves to be more reactive than copper, showing higher oxidation than copper up to 800°C. Manganese oxidation is highest at 600°C. At 900°C, where there is a greater energy supply, copper oxidation increased. Copper oxidation is unfavorable at lower temperatures because it has a lower absolute value of the formation enthalpy of its oxide, but copper oxidation begins to increase at 700°C. Manganese oxides such as Mn₂O₃ are formed at lower temperatures up to

800°C.^[38] It is interesting to note that in Figure 3d, there are many manganese oxide nodules, which agree with the highest atomic percentage of manganese at 600°C (Table 2).

1 | CONCLUSIONS

From the investigation into the isothermal oxidation behavior of a Cu-Al-Ni-Mn SMA at elevated temperatures and its impact on structural and morphological properties, the following conclusions can be drawn:

1. The oxidation constant (k_p) is 2.35×10^{-3} and $5.14 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ at 500°C and 600°C, but increases to $10^{-2} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ as the oxidation temperature rises. The oxidation rate is constant at 700°C and 800°C, and it increases again at 900°C.
2. XPS analyses revealed that high-temperature Al₂O₃, MnO₂, and MnO/Mn₂O₃ were the oxidized species initially present on the surface of all samples.
3. Findings from SEM images and EDS spectra were in close agreement with those obtained from XPS analyses, providing further validation of the oxidation behavior and species identified on the alloy surface.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their gratitude to Prof. Herman S. Mansur from the Center of Nanoscience, Nanotechnology, and Innovation—eNano21/CEMUCASI/UFGM for the XPS analysis. The authors thank CNPq, CAPES, and UFGM for the funding of this study. This work was supported by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico under Grant (V. F. C. L. acknowledges CNPq 304172/2022-7 and E. M. M. acknowledges CNPq 311764/2022-3). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—Brasil (CAPES)—Finance Code 001.

CONFLICT OF INTEREST STATEMENT

The authors declare no conflict of interest.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

The data that support the findings of this study are available on request from the corresponding author. The data are not publicly available due to privacy or ethical restrictions.

ORCID

Edelize Angélica Gomes  <http://orcid.org/0000-0002-2752-3552>

Renato Altobelli Antunes  <http://orcid.org/0000-0003-1540-6495>

Eric Marchezini Mazzer  <http://orcid.org/0000-0001-9208-2047>

Vanessa de Freitas Cunha Lins  <http://orcid.org/0000-0002-6357-9553>

REFERENCES

- [1] K. Otsuka, T. Kakeshita, *MRS Bull.* 2002, 27, 91.
- [2] N. Kayali, S. Cakmak, E. Arunc, O. Adiguzel, *J. de Phys. IV.* 1995, 5 C8, 895.
- [3] P. C. Clapp, *J. de Phys. IV.* 1995, 5 C8, 11.
- [4] C. M. Wayman, *JOM* 1980, 32, 129.
- [5] K. Halter, *J. de Phys. IV.* 1995, 5 C8, 1235.
- [6] R. V. N. Melnik, A. J. Roberts, K. A. Thomas, *Comput. Mater. Sci.* 2000, 18, 255.
- [7] Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma, K. Ishida, *Acta Mater.* 2005, 53, 4121.
- [8] E. Cingolani, M. Ahlers, J. Van Humbeeck, *Metall. Mater. Trans. A* 1999, 30, 493.
- [9] C. Picornell, R. Rapacioli, J. Pons, E. Cesari, *Mater. Sci. Eng., A* 1999, 273, 605.
- [10] Z. G. Wei, H. Y. Peng, D. Z. Yang, C. Y. Chung, J. K. L. Lai, *Acta Mater.* 1996, 44, 1189.
- [11] L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kožuh, B. Kosec, M. Bizjak, J. Kovač, U. Gabor, M. Gojić, *Corros. Rev.* 2019, 37, 579.
- [12] S. N. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H. R. Bakhsheshi-Rad, M. Zamri, M. Tanemura, *J. Mater. Eng. Perform.* 2014, 23, 3620. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1134-1>
- [13] H. Y. Peng, Z. G. Wei, D. Z. Yang, C. Y. Chung, J. K. L. Lai, *Acta Mater.* 1996, 44, 1189.
- [14] K. Adachi, K. Shoji, Y. Hamada, *ISIJ Int.* 1989, 29, 378.
- [15] M. A. Morris, S. Gunter, *Scr. Metall. Mater.* 1992, 26(11), 1663.
- [16] P. J. I. Landazabal, V. Recarte, S. Alarcos, V. Sánchez-Alarcos, M. L. No, J. San Juan, *Mater. Sci. Eng., A* 2006, 438, 734.
- [17] P. P. Rodriguez, A. Ibarra, A. I. Mendia, V. Recarte, J. I. P. Landazabal, J. San Juan, M. L. No, *Mater. Sci. Eng. A* 2004, 378, 263.
- [18] G. R. Wallwork, *Rep. Prog. Phys.* 1976, 39, 401.
- [19] G. C. Wood, F. H. Stott, *Mater. Sci. Technol.* 1987, 3, 519.
- [20] B. Yujun, L. Chengwei, G. Guili, L. Yin, *Chin. Sci. Bull.* 2001, 46, 1837.
- [21] Y. J. Bai, Y. X. Liu, D. S. Sun, X. F. Bian, L. M. Xiao, G. L. Geng, *Mater. Lett.* 2000, 46, 358.
- [22] A. J. Ventura, B. I. Portillo, S. K. Varma, R. N. Mahapatra, *J. Alloy. Compd.* 2010, 497, 68.
- [23] C. H. Xu, X. Q. Ma, S. Q. Shi, C. H. Woo, *Mater. Sci. Eng. A* 2004, 371, 45.
- [24] R. D. Cava, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, E. M. Mazzer, W. J. Botta Filho, P. Gargarella, J. Eckert, *J. Alloys Compd.* 2014, 615, S602.
- [25] M. Kok, G. Pirge, Y. Aydogdu, *Appl. Surf. Sci.* 2013, 268, 136.
- [26] K. Yildiz, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016, 123, 409.
- [27] M. Kök, K. Yildiz, *Appl. Phys. A* 2014, 116, 2045.
- [28] Z. C. Luo, Y. X. Cui, Z. X. Liu, T. L. Liu, F. X. Yin, K. H. Zheng, *Corros. Sci.* 2024, 227, 111720.
- [29] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer, New York 2010.
- [30] C. Tatar, R. Zengin, *Thermochim. Acta* 2005, 433, 56.
- [31] C. Tatar, R. Zengin, *Int. J. Therm. Sci.* 2008, 47, 899.
- [32] R. Zengin, S. Ozgen, M. Ceylan, *Thermochim. Acta* 2004, 414, 79.
- [33] X. Wang, Y. Li, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 300.
- [34] Y. Li, Y. Yang, Z. M. Lin, J. T. Li, *Appl. Surf. Sci.* 2010, 257, 463.
- [35] F. Dagdelen, E. Ercan, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, 115, 561.
- [36] C. H. Xun, Y. L. Liu, S. Q. Shi, *HTM* 2011, 30, 267.
- [37] W. Wolf, E. M. Mazzer, *Thermochim. Acta* 2022, 707, 179107.
- [38] V. D. F. C. Lins, M. Afonso Freitas, E. Mirra De Paula e Silva, *Corros. Sci.* 2004, 46, 1895.
- [39] P. R. S. Jackson, G. R. Wallwork, *Oxid. Met.* 1984, 21, 135.
- [40] V. Ladislav, L. Blagojevic, I. Ivanić, S. Kožuh, M. Stankovic, M. Bizjak, J. Kovac, U. Gabor, M. Gojic, *Corros. Rev.* 2019, 37, 579.
- [41] M. Yin, Z. Li, Z. Xiao, Y. Pang, Y. Li, Z. Shen, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2021, 31, 1012.
- [42] A. Uhart, J. B. Ledeuil, D. Gonbeau, J. C. Dupin, J. P. Bonino, F. Ansart, J. Esteban, *Appl. Surf. Sci.* 2016, 390, 751.
- [43] Y. Guo, J. Zhao, B. Xu, C. Gu, K. Feng, Y. Wang, *J. Alloys Compd.* 2022, 913, 165254.
- [44] S. S. Zumdahl, *Chemical Principles*, Houghton Mifflin Company, Boston 2009.

How to cite this article: E. A. Gomes, R. A. Antunes, E. M. Mazzer, V. d. F. C. Lins, *Mater. Corros.* 2024, 1–9. <https://doi.org/10.1002/maco.202414438>

ANEXO II - ARTIGO PUBLICADO SOBRE A TESE - ELETROQUÍMICA

Materials Today Communications 35 (2023) 105570



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mtcomm

Electrochemical behavior of a spray formed Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy

Edelize Angélica Gomes^{a,1}, Eric Marchezini Mazzer^{b,2}, Vanessa de Freitas Cunha Lins^{c,*,3}^a Mechanical Engineering Department, Graduate Program of Mechanical Engineering, Engineering School, Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil^b Department of Materials Engineering, Universidade Federal de São Carlos, Brazil^c Chemical Engineering Department, Graduate Program of Mechanical Engineering, Engineering School, Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Corrosion

Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy

Electrochemical impedance spectroscopy

Heat-treatment

ABSTRACT

The electrochemical properties of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy (SMA) processed by spray-forming were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy in an aqueous solution of 3.5% w/v NaCl. The SMA studied was hot rolled and heat-treated at 250 °C and 550 °C. The XRD analysis showed the austenite formation after heat treatment at 550 °C. EDS analysis identified an enrichment of aluminum and manganese on the surface of SMA after immersion in a saline solution, since they are the most active elements, whose oxides have the most negative formation free energies. The impedance of the untreated and heat-treated at 550 °C alloy increased two magnitude orders as the immersion time increases up to 286 h due to the formation of protective corrosion products. The SMA heat-treated at 250 °C showed the lowest corrosion resistance after 286 h of immersion in a saline solution.

1. Introduction

Shape Memory Alloys (SMA) belong to an important class of smart materials having the ability to return to some shape or a defined size when subjected to thermal cycling after deformation. Among the several SMA systems, Ni-Ti alloys, Cu-Al-Ni and Cu-Zn-Al have been extensively studied and are commercially exploited [1–7]. SMA have a remarkable capacity for application in a range of engineering areas, from robotics to aerospace, which makes them a multifunctional material, since they are useful as actuators and sensors, including in the marine environment [8]. Among SMA, Ni-Ti alloys have been used in several applications, including biomedical and industrial. However, the lower transformation temperatures (–100 to 100 °C) and high production costs of Ni-Ti alloys make their use for many applications impractical, especially at higher temperatures [9,10]. Thus, the reasons for choosing the Cu-Al-Ni alloys as a research object are their higher transformation temperatures and lower production costs than the Ni-Ti SMA, becoming an option for applications at higher temperatures [1,6,7].

Within Cu-based systems, Cu-Zn and Cu-Al alloys are the most studied alloys. The presence of a third or fourth alloying element allows

the adjustment of the transformation temperature, which is very dependent on the chemical composition [11].

The addition of alloying elements as Mn and Ti can improve the ductility and decrease the grain size of the Cu-Al SMAs [12]. Refined microstructures showed an enhancement of mechanical and corrosion properties [13]. The fine microstructure positively affects the compactness and stability of the passive film. Because of the high affinity of Mn for oxygen, the surface passive film on Cu-Al-Mn alloys contains Mn oxides [13]. In the regard of corrosion behavior, the literature recently reported that the Ag addition in a Cu-Al-Ni SMA increased the corrosion resistance of the SMA in an aqueous solution of 3.5 wt% NaCl. The higher corrosion resistance of the alloys with Ag was attributed to the formation of corrosion products such as CuCl, silver chloride (AgCl), cuprous oxide (Cu₂O), aluminum oxide / hydroxide (Al₂O₃ / Al (OH)₃) and silver oxide (Ag₂O) on the surface of the electrode, which acts as a barrier against aggressive agents [14].

Literature reported the effect of chromium addition on mechanical and chemical properties, martensite morphology, and austenite to martensite transformation temperatures of the Cu-Al-Ni SMA [15]. The effect of heat treatment on corrosion properties of the Cu-Al-Ni alloy in

* Corresponding author.

E-mail addresses: edelizeg@hotmail.com (E.A. Gomes), eric.mazzer@ufscar.br (E.M. Mazzer), vlins@deq.ufmg.br (V.F.C. Lins).¹ 0000-0002-2752-3552² 0000-0001-9208-2047³ 0000-0002-6357-9553<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105570>

Received 12 September 2022; Received in revised form 5 January 2023; Accepted 6 February 2023

Available online 8 February 2023

2352-4928/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

0.9% w/v NaCl solution was found in literature [16]. EIS measurement results indicated that heat treatment of Cu-Al-Ni alloy increased its corrosion resistance compared with the as-cast Cu-Al-Ni alloy [16]. The authors reported the occurrence of pitting corrosion on the electrode surfaces, with the existence of CuCl_2 , AlCl_3 and $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ compounds as the corrosion products [16].

The heat treatment at 150 °C for 2 and 4 h was beneficial to the corrosion behavior of the Cu-Al-Be SMA, evaluated in simulated body fluid (SBF) [17]. The heat treatment of Cu-Al-Mn alloys increased their corrosion resistance that was investigated in 0.1 wt%, 0.9 wt% and 1.5 wt% NaCl solution [13]. Annealed Cu-Al-Mn alloy samples have significantly lower copper content compared with the as-cast Cu-Al-Mn alloy [13].

Saud et al. [18] studied the effects of different contents (0.4%, 0.7%, and 1.0%, mass fraction) of Mn additions on the microstructure, shape memory effect and the corrosion resistance of Cu-Al-Ni shape memory alloys in a saline medium. The electrochemical test showed that the Cu-Al-Ni-Mn passivated [18]. Immersion test showed that pitting corrosion occurred in Cu-Al-Ni-Mn SMAs, and the corrosion product adjacent to the pits was enriched in Al/Mn oxide and depleted in Cu while inside of the pit it was rich in Cu [18]. However, there is a clear gap in the literature on the corrosion resistance of Cu-11.35Al-3.2Ni-3.5Mn (wt%) alloys in the saline medium.

To our best knowledge, the novelty of this work also consists of the alloy production technique, by combining spray forming and aging heat treatment. Li et al. [19] processed a Cu-Al-Ni-Mn SMA by using powder metallurgy, and the processing of shape memory alloys by spray forming represents a breakthrough in the production of Cu-based SMA.

Spray forming is a simple technique and shows a nonequilibrium solidification. Compared with powder metallurgy, the spray forming combines powder production, sieving, canning, cold pressing, degassing, and hot pressing into a single step. Compared with conventional ingot casting, spray forming eliminates macrosegregation and minimizes microsegregation, hence avoiding many intermediate processing steps, such as long-term homogenization treatment and extensive thermomechanical processing, which are required in conventional ingot casting techniques to eliminate/minimize segregation [20]. The macrosegregation that is eliminated in the spray forming process is very detrimental to the corrosion resistance of the alloy. Macrosegregation induces galvanic cells in which the most active region corrodes at a greater intensity than in the absence of segregation. Macrosegregation induces regions with different reduction potentials, favoring localized corrosion, which is much more harmful to the material than generalized corrosion. Microsegregation likewise induces galvanic microcells in the alloy, which are less deleterious than macrocells. The nonequilibrium solidification, characteristic of the spray forming, is associated with the solidification experienced by the micro-sized droplets and the highly transient thermal/mechanical environments on the semisolid top layer of the deposited bulk materials. The advantage of the simplicity of the spray forming is its potential cost-effectiveness in the scale-up manufacturing of structural materials, especially considering the production of brittle alloys such Cu-Al-based SMA [20]. As spray formed materials usually contain 0.5–2% of porosity, a subsequent thermo-mechanical processing is required to achieve full densification [20]. The post thermal treatment reduces the alloy porosity and enhances the corrosion resistance of the SMA.

In this context, the purpose of this work is to investigate the effect of heat treatment at 250 °C and 550 °C on the corrosion behavior of a spray formed Cu-Al-Ni-Mn alloy by using EIS after different immersion times in a 3.5 wt% NaCl solution.

2. Experimental

2.1. Alloy processing

The SMA with nominal composition of Cu-11.35Al-3.2Ni-3.5Mn (wt

%) was produced using elements of high purity (> 99.9%) in an induction furnace with an argon lance on the molten metal, and the poured in a spray-forming chamber. Details of the process can be found in [21]. The SMA was processed by the spray forming technique. In this process, the metal is poured into a tundish, which directs the flow of metal into a chamber where atomization occurs through the passage of an inert gas, forming spherical drops. The formation of the ingot occurs by the interruption of these drops by a substrate, which forms a deposit. Subsequently, this deposit was cut and machined into the desired formats. The atomizing gas used was nitrogen (N_2) with a pressure of 0.5 MPa and a 6 mm atomization nozzle. The initial material load was 4 kg. Then, the ingot was hot rolled at 850 °C, with a reduction of 95% perpendicular to the rolling direction. Subsequently, specimens with 10 mm diameter and 0.5 mm thickness were cut and machined. The hot rolled alloy was heat-treated at 250 °C and 550 °C for 60 min and then quenched in water. The temperature of 250 °C was chosen to perform a thermal treatment in the austenitic field, without the formation of any other phase. The temperature of 550 °C was chosen due to the possibility of forming other equilibrium phases and having less austenite after cooling. Heat treatment temperatures were selected based on previous research [22].

2.2. Corrosion tests

The immersion tests were performed in a saline aqueous solution of 3.5% wt./v NaCl for 1, 24, 48, 72, 148, 190, 238, and 286 h. Disk shaped samples with 10 mm in diameter and 0.5 mm in thickness were immersed in a 100 mL of the saline solution at room temperature, without agitation. Samples with a surface area of 0.54 cm² were used for electrochemical tests at room temperature. Before each analysis, the sample was mechanically polished with sandpapers of 800, 1200, 4000 mesh, cleaned in isopropyl alcohol, rinsed with water, dried, and immersed in the test solution. The electrolyte was an aqueous solution of 3.5% w/v NaCl. A three-electrode cell was used for the electrochemical tests; the reference electrode was the saturated calomel electrode (SCE), the counter electrode was platinum, and the sample was the working electrode. Open circuit potential measurements were performed for one hour or until potential stabilization. EIS was performed using the AUTOLAB 100 potentiostat with a potential amplitude of ± 10 mV in relation to the open circuit potential and a frequency range from 100 kHz to 5 mHz. Zview software was used for fitting EIS data. Tafel extrapolation tests were performed in an aqueous solution 3.5% w/v, after measurements of the open circuit potential for 1 h until the potential stabilization. The polarization was ± 250 mV in relation to the corrosion potential, and the scan rate was 1 mV/s. The reference electrode was the SCE, the counter electrode was platinum, and the samples with thermal treatment at 250 °C and 550 °C, and the untreated sample were the working electrodes. The tests were performed in triplicate.

2.3. Materials characterization

The surface of samples before and after 286 h of immersion in an aqueous saline solution was examined by using X-ray diffraction (XRD) and SEM with energy dispersive spectroscopy (EDS). XRD patterns were recorded by using an X-ray diffractometer, PHILIPS, model PW 1710, system operating at 40 kV and 30 mA. XRD patterns were taken at a step size of 0.02° (2 θ) and using $\text{CuK}\alpha$ as the radiation source ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) equipped with Cu tube and graphite monochromator crystal. The alloy surface was characterized by SEM analysis, using the equipment JSM6360, JEOL (Tokyo, Japan) and accelerating voltages ranging from 15 kV to 20 kV.

3. Results and discussion

3.1. EIS analysis

The impedance spectra obtained at OCP of the alloy without heat treatment, exposed to 3.5% w/v NaCl at different immersion times, are shown as Bode plots in Fig. 1. The impedance values of the untreated alloy increased continuously as the immersion time increases up to $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ after 286 h of immersion, which indicates a decrease in the corrosion rate of Cu-Al-Ni-Mn alloy as the time increases (Fig. 1).

According to the Bode diagram of phase angle shown in Fig. 1, the samples showed a phase angle maximum at intermediate frequencies (between 1 and 10) and some of the samples presented the other maximum at low frequencies, such behavior indicates the presence of two-time constants. One time-constant is attributed to the protective oxide film and the second time-constant at low frequency range corresponds to the electrochemical process occurring at the metal/oxide interface, associated to the electrical double layer. The changes in the phase angle maximum with time indicate the differences in the relaxation time constants at different exposure times. The phase angle values at the intermediate frequency zone increased as the immersion time increases, which indicates a decrease in the corrosion rate (a more capacitive behavior) of the alloy as the time increases. The total impedance magnitude values of the Cu-Al-Ni-Mn increased as the increase in exposure time implying an increase in the corrosion resistance due to the growth of a protective film of corrosion products.

The Bode diagram of the heat-treated Cu-Al-Ni-Mn SMA at 250 °C, exposed to an aqueous solution of 3.5% w/v NaCl at different immersion times is shown in Fig. 2. The SMA heat-treated at 250 °C immersed for 144 h in the saline solution showed the highest impedance modulus ($2.06 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) and higher phase angles at low frequency region as shown in Fig. 2, also indicating a higher corrosion resistance after 144 h of immersion. The sample immersed for 144 h in the saline solution showed two maxima in Bode diagram of phase angle: one maximum at 10^2 Hz and one maximum at 0.4 Hz, indicating electrochemical processes associated with the corrosion product layer. In addition, the sample treated at 250 °C after 144 h of immersion showed a phase angle that remained high at low frequencies, unlike the other samples, indicating a corrosion product that remained more protective (Fig. 2). After 190 h of immersion, the impedance value remains high, but shows a slight reduction ($1.86 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

The Bode (Fig. 3) diagrams for samples heat-treated at 550 °C showed higher impedance values for the samples after 238 h ($2.02 \cdot 10^5$

$\Omega \cdot \text{cm}^2$) and 190 h ($1.72 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) of immersion in a saline solution, and two time-constants, one at high frequencies and one at low frequencies. The values of impedance obtained for the SMA heat-treated at 550 °C are higher than the impedance of the SMA heat-treated at 250 °C. Bode diagrams of phase angle versus frequency (Fig. 3) also showed higher values of phase angle at low frequencies and higher impedance modulus for the samples after 238 and 190 h of immersion, indicating higher corrosion resistance of these samples in the saline medium.

The fitting of EIS data for samples treated at 250 °C and 550 °C was performed and the equivalent circuits obtained were shown in Fig. 4. Similar equivalent circuits were found to represent the corrosion behavior of a Cu-Al-Mn-Zn-Zr SMA in NaCl solution [21]. The quality of the fitting is shown in Fig. 5, being the chi-squared of 10^{-4} . Fitting the EIS data to an equivalent circuit contributes to clarifying the mechanisms of corrosive processes. The samples heat-treated and immersed for 286 h in a saline solution showed two time constants associating with the capacitance (represented by the constant phase element CPE1) and impedance (R2 resistance) of the corrosion product layer on the SMA surface and the double layer capacitance, represented by the constant phase element CPE2, and the charge transfer resistance (R3) associated with the electrochemical process occurring on the substrate surface. R1 is the electrolyte resistance which is $40 \pm 5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

After one hour of immersion, the Warburg element (W) was identified at lowest frequencies, indicating a diffusion control of the corrosive process of the SMA. Yin et al. [23] also found the Warburg impedance element in EIS fitting for the Cu-Al-Mn-Zn-Zr SMA alloy after 4 and 6 days of immersion in an aqueous solution of NaCl, when the corrosion product covers completely the surface of the alloy and influences the diffusion of ions. In this work, after one hour of immersion, probably the coverage of the surface of the alloy by the corrosion product was already complete, with diffusional corrosion control. As the immersion time increases, if pore size increases, diffusional control ceases. The use of the constant phase element was due to the heterogeneity of the electrode surface, which contributed to a non-ideal capacitance. Therefore, the CPE is used to represent the electric double layer, and its impedance value (Z_{CPE}) can be given by the following equation [13]:

$$Z_{CPE} = 1/[Q(j\omega)^n] \quad (1)$$

where $1/Q$ is the admittance of the electrical double layer capacitance, j is the imaginary number ($j^2 = -1$), ω is the angular frequency and n is the CPE exponent. The CPE exponent can be affected by the surface state of the electrical double layer. CPE is equivalent to the pure resistance R for $n = 0$, pure capacitance for $n = 1$, and inductance L for $n = -1$,

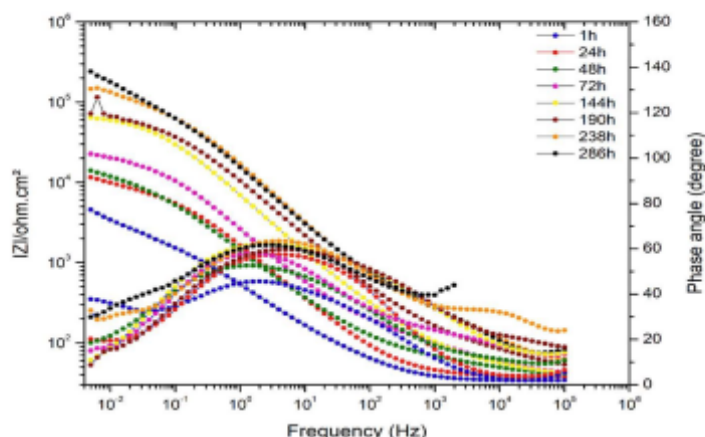


Fig. 1. Bode plots of the untreated Cu-Al-Ni-Mn alloy, after different times of immersion in 3.5% w/v NaCl solution.

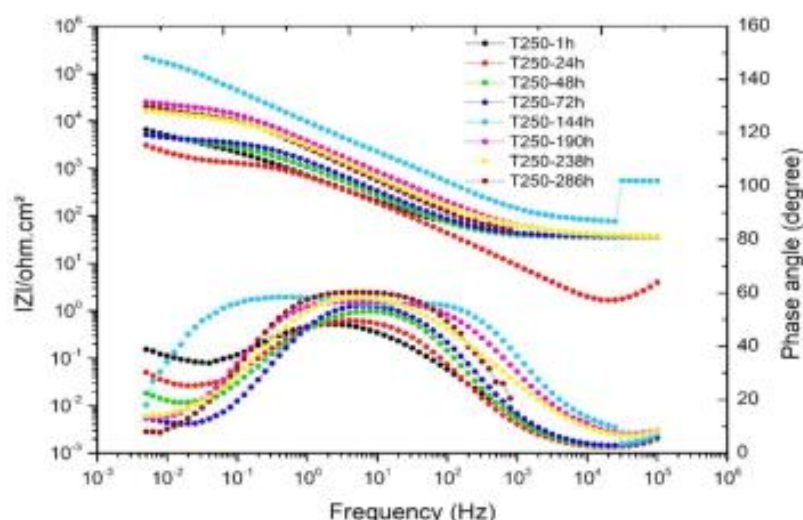


Fig. 2. Bode plots of Cu-Al-Ni-Mn alloy with heat treatment at 250 °C after different times of immersion in 3.5% w/v NaCl solution.

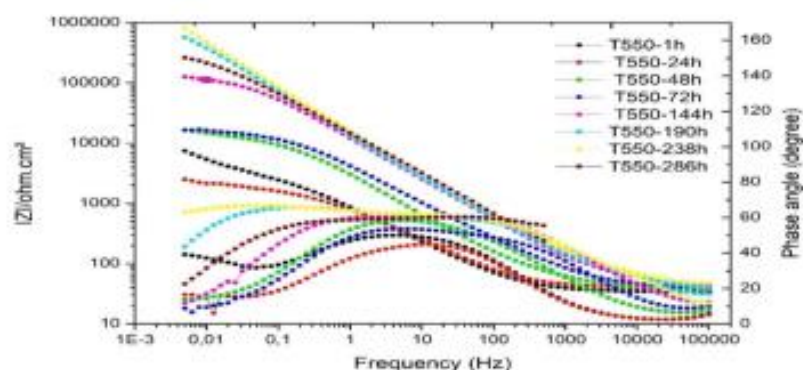


Fig. 3. Bode plots of Cu-Al-Ni-Mn alloy with heat treatment at 550 °C after different times of immersion in 3.5% w/v NaCl solution.

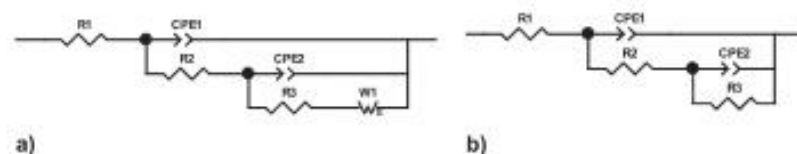


Fig. 4. Equivalent circuits obtained by the EIS data fitting for the SMA treated at 250 °C and 550 °C for one hour (a) and for 24 – 286 h (b) in a saline medium.

respectively.

The electrochemical parameters were given in Table 1. The CPE1 values are related to the capacitance of the oxide layer, which in turn indicates the dielectric properties of the oxidized layer. For the temperature of 250 °C, the capacitance values become smaller, indicating a greater protection of the oxidized layer after 190 h of immersion. The impedance R2 is related to impedance of the oxide layer on the SMA surface. For the SMA treated at 250 °C, the impedance of the oxide layer is maximum after 190 h of immersion in a saline solution and thus decreased. The charge transfer resistance (R3) and the value of Rp, the polarization resistance which is the sum of R2 and R3, are the highest after 144 h for the SMA heat-treated at 250 °C.

As for the alloy treated at 550 °C, the CPE1 values decrease between 24 h and 144 h, indicating a greater efficiency of protection against corrosion of the oxide layer. The polarization resistance of the treated

alloy at 550 °C is high after 24 h of immersion in the aqueous NaCl solution, but then decreases. The highest value of polarization resistance and charge transfer resistance was observed for the alloy after 190 h of immersion. After this time, the oxidized layer inhibited the arrival of the electrolyte to the surface of the alloy, inhibiting the electrochemical processes at the alloy/oxide interface.

Literature [24–26] reports the evaluation of corrosion resistance of a metal in a specific medium by using the values of impedance at a low frequency, 10 mHz or 30 mHz. At higher frequencies, the impedance of the electrolyte and the outer layer of the electrode is measured. At lower frequencies, the impedance of electrochemical processes occurring at the interface metal/corrosion products associated to the metal corrosion is measured. Figs. 6–8 show the impedance modulus at 30 mHz of Cu-Al-Ni-Mn alloy in a saline solution, with and without heat treatment. After 1 h of immersion in a saline solution, the heat treatment was

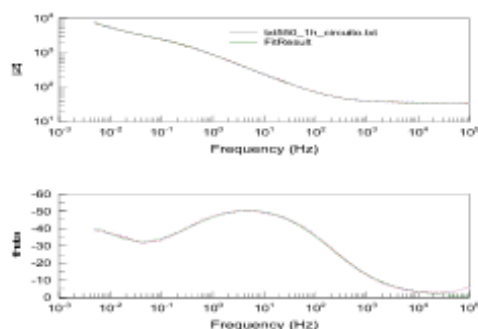


Fig. 5. EIS data fitting for the SMA treated at 550 °C, after 1 h of immersion in a saline solution.

Table 1

Electrochemical parameters obtained by using EIS analysis of SMA treated at 250 °C and 550 °C after immersion in a saline solution for 286 h.

250 °C	CPE1 (F. s ^{0.5} .cm ⁻²)	R2 (Ω. cm ²)	CPE2 (F. s ^{0.5} .cm ⁻²)	R3 (Ω. cm ²)	Rp (Ω. cm ²)	W (Ω. cm ²)
1 h	1.91 10 ⁻⁴	130	2.37 10 ⁻⁴	4308	4438	36
24 h	2.80 10 ⁻⁴	3863	2.04 10 ⁻³	23,277	27,140	-
48 h	2.12 10 ⁻⁴	3267	1.72 10 ⁻³	10,000	13,267	-
72 h	1.55 10 ⁻⁴	4300	1.52 10 ⁻³	2051	6351	-
144 h	1.89 10 ⁻⁴	797	2.95 10 ⁻³	382,410	383,207	-
190 h	6.86 10 ⁻⁵	25,882	1.09 10 ⁻³	6844	32,726	-
238 h	1.95 10 ⁻⁵	340	3.16 10 ⁻³	140,200	140,540	-
286 h	3.02 10 ⁻⁷	121	1.34 10 ⁻⁶	17,838	17,959	-
550 °C						
1 h	2.74 10 ⁻⁴	12,425	3.49 10 ⁻⁵	6857	19,282	11
24 h	1.54 10 ⁻⁷	31,674	3.21 10 ⁻⁵	291,590	323,264	-
48 h	1.83 10 ⁻⁵	34	6.94 10 ⁻⁵	16,516	16,550	-
72 h	5.73 10 ⁻⁵	2803	5.03 10 ⁻⁶	15,010	17,813	-
144 h	8.14 10 ⁻⁶	44	1.29 10 ⁻⁵	144,290	144,334	-
190 h	1.57 10 ⁻⁴	255	1.44 10 ⁻⁴	489,750	490,005	-
238 h	1.66 10 ⁻⁴	350	1.85 10 ⁻⁴	265,000	265,350	-
286 h	2.46 10 ⁻⁴	2090	7.12 10 ⁻⁴	69,300	69,320	-

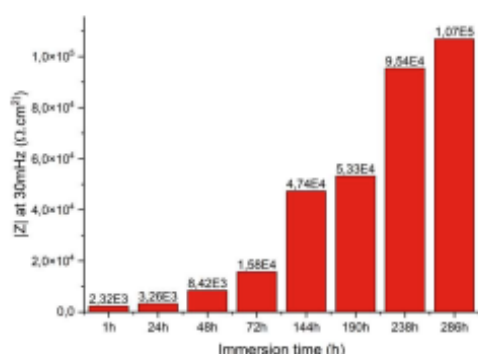


Fig. 6. Impedance modulus of Cu-Al-Ni-Mn alloy without heat treatment immersed in a saline solution, at a frequency of 30 mHz.

beneficial to the corrosion resistance of SMA, increasing the impedance modulus.

The impedance values of the untreated alloy increased continuously as the immersion time increases up to 10⁵ Ω.cm² after 286 h of immersion. These results agree with the results shown in Fig. 1. For the samples heat treated at 250 °C, the highest impedance was obtained after 144 h which agree with the result shown in Fig. 2 and in Table 1.

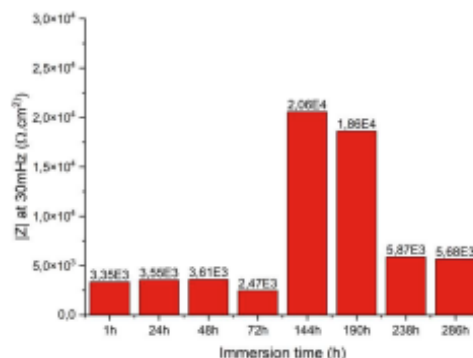


Fig. 7. Impedance modulus of the Cu-Al-Ni-Mn alloy heat-treated at 250 °C at a constant frequency of 30 mHz, in a saline solution.

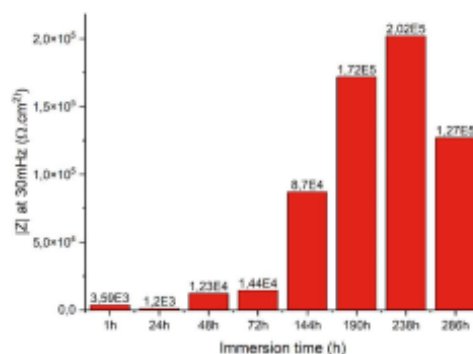


Fig. 8. Impedance modulus evaluated of the Cu-Al-Ni-Mn alloy heat-treated at 550 °C at a constant frequency of 30 mHz, in a saline solution.

The highest polarization resistance of the SMA treated at 250 °C was obtained after 144 h of immersion. Fig. 6 shows that the highest impedance of samples heat treated at 550 °C was obtained after 238 h of immersion, and it agrees with the result of the Bode diagram of impedance modulus (Fig. 3). The highest polarization resistance of the SMA treated at 550 °C was identified after 190 h of immersion, but after 238 h of immersion in a saline solution, the Rp value of the SMA is high, decreasing one magnitude order after 286 h of immersion. The effect of heat treatment at 250 °C was deleterious to the corrosion resistance of the SMA in a saline solution. The maximum impedance decreased one magnitude order after annealing at 250 °C, and the impedance modulus decreased two orders of magnitude for the alloy heat treated at 250 °C after 286 h of immersion (Figs. 6–8).

Comparing the SMA after 1 h of immersion in a saline solution, the alloy heat-treated at 550 °C showed a higher phase angle at the maximum and a higher impedance modulus (Fig. 3) than the untreated (Fig. 1) and the SMA treated at 250 °C (Fig. 2), and thus the highest corrosion resistance in a saline medium. The low impedance at low frequencies exhibited by the untreated alloy suggest that the protective properties of the film are inferior.

The Tafel extrapolation tests confirmed the results found by using EIS analysis as shown in Fig. 9 and Table 2. The highest corrosion current density was obtained by the untreated sample. The heat treatment enhanced the corrosion resistance of the SMA alloy in a saline medium, and the alloy with the lowest corrosion rate in the aqueous solution of NaCl was the SMA treated at 550 °C. The values of corrosion potential

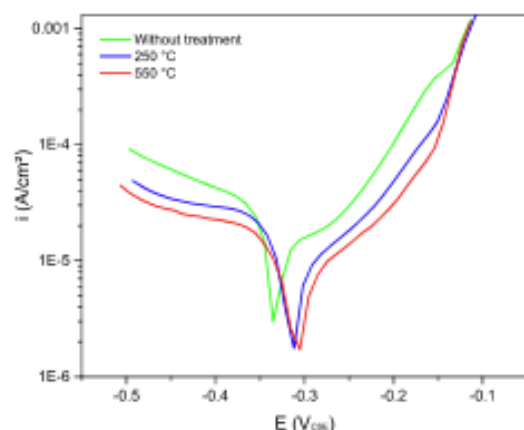


Fig. 9. Tafel extrapolation tests of the untreated SMA and the SMA heat-treated at 250 °C and at 550 °C in an aqueous 3.5% w/v NaCl solution.

Table 2

Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}) and corrosion rate (CR) of untreated SMA, and SMA heat-treated at 250 °C and at 550 °C.

Sample	E_{corr} (V) _{SCE}	i_{corr} (μ A/cm ²)	CR (mm/year)
Without Treatment	-0.334	8.46	0.199
Heat-treated at 250 °C	-0.311	4.12	0.097
Heat-treated at 550 °C	-0.307	2.93	0.069

are very close, but the highest corrosion potential was observed for the SMA heat-treated at 550 °C, indicating the noblest behavior of this sample in a saline medium. The heat treatment contributes to decrease the SMA porosity from the solidification of the micro-sized droplets in the spray forming production, enhancing the corrosion resistance of the SMA in a saline medium and this effect was more pronounced for the temperature of 550 °C. [20].

3.2. Microstructure and surface analysis

Fig. 10 shows the XRD patterns of the Cu-Al-Ni-Mn specimens before immersion testing. The heat treatment at 550 °C allows the nucleation of

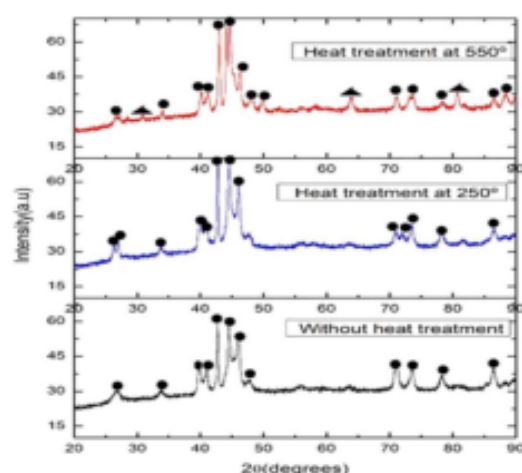


Fig. 10. XRD patterns of Cu-Al-Ni-Mn alloy before immersion testing. The (▲) symbol indicates the austenite phase, and the (●) symbol indicates the monoclinic martensite.

austenite phase.

The surface of the electrodes before and after immersion was examined by SEM and EDS. Twinned martensite is present in all conditions, as analyzed by XRD (Fig. 10) and SEM (Fig. 11).

All samples presented twinned self-accommodated martensite, as can be seen in Fig. 11. Differently from the other conditions, the sample heat-treated at 550 °C also presented austenite in the microstructure, as detected by XRD (Fig. 10). Other equilibrium phases may be presented in the microstructure, but in lower levels.

One possible difference between the untreated and the sample heat-treated at 250 °C and at 550 °C is the level of ordering, as reported by Mazzer et al. [22], which may affect the corrosion behavior. These alloys can also undergo atomic ordering, where the atoms occupy specific points in the crystal lattice and are no longer randomly arranged in the lattice. When heat treatments are performed on these alloys, atomic ordering takes place. The fact of having an order influences the transformation temperatures, interfacial energies, and enhances corrosion resistance. A more ordered structure of lower energy is more stable, having less tendency to corrode. In addition, the ordering affects other atomic mechanisms, such as the deformation mechanisms of these alloys. The difficulty lies in measuring this atomic ordering, which must be evaluated precisely by indirect measurements [22].

After 286 h of immersion in a saline solution, the SMA surface showed several holes (Fig. 11 b,d,f) and a manganese and aluminum enrichment identified by using EDS analysis, for all considered conditions. Aluminum and manganese elements are more active than copper and nickel and corrode more easily. Their oxides have more negative free energies of formation than copper and nickel oxides, therefore being more stable and thermodynamically more likely to be formed [18,27]. Literature [23] reported that a Cu-Al-Mn-Zr SMA, at the first day of immersion in a NaCl aqueous solution, showed Cu_2O , Al_2O_3 , $\text{MnO}/\text{Mn}_2\text{O}_3$, MnO_2 , and $\text{Al}(\text{OH})_3$. After long time corrosion, the Cu_2O transformed into CuO , and Al_2O_3 transformed into $\text{Al}(\text{OH})_3$ [23].

4. Conclusion

The corrosion behavior of Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloys in 3.5% wt/v NaCl solution was investigated by electrochemical impedance spectroscopy after immersion times up to 286 h, and by Tafel extrapolation after one hour of immersion. The studied SMA was processed by spray forming, hot rolled at 850 °C, and heat-treated at 250 °C and 550 °C.

The highest value of polarization resistance ($2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) was obtained by EIS for the Cu-Al-Ni-Mn SMA heat-treated at 550 °C for 60 min and water quenched, indicating the beneficial effect of heat treatment on corrosion resistance of alloy in a saline medium. After one hour of immersion, the SMA heat treated at 550 °C showed the highest polarization resistance by using the EIS measurements and the lowest corrosion current density and corrosion rate by using the Tafel extrapolation. The heat treatment contributes to decrease the SMA porosity from the solidification of the micro-sized droplets in the spray forming production, enhancing the corrosion resistance of the SMA in a saline medium and this effect was more pronounced for the temperature of 550 °C. When heat treatments are performed on these alloys, atomic ordering takes place. The fact of having an order influences the transformation temperatures, interfacial energies, and enhances corrosion resistance. A more ordered structure of lower energy is more stable, having less tendency to corrode.

The overall impedance of the untreated SMA increased with the immersion time up to 286 h due to the continuous growth of the corrosion product layer on the alloy surface. However, the time of the highest corrosion resistance decreased for 144 h for the SMA heat-treated at 250 °C and for 238 h for the SMA heat-treated at 550 °C.

XRD analysis identified the austenite formation in the Cu-based SMA after heat treatment at 550 °C. The emergence of a new phase in the SMA was not harmful to the alloy corrosion resistance, due to the low

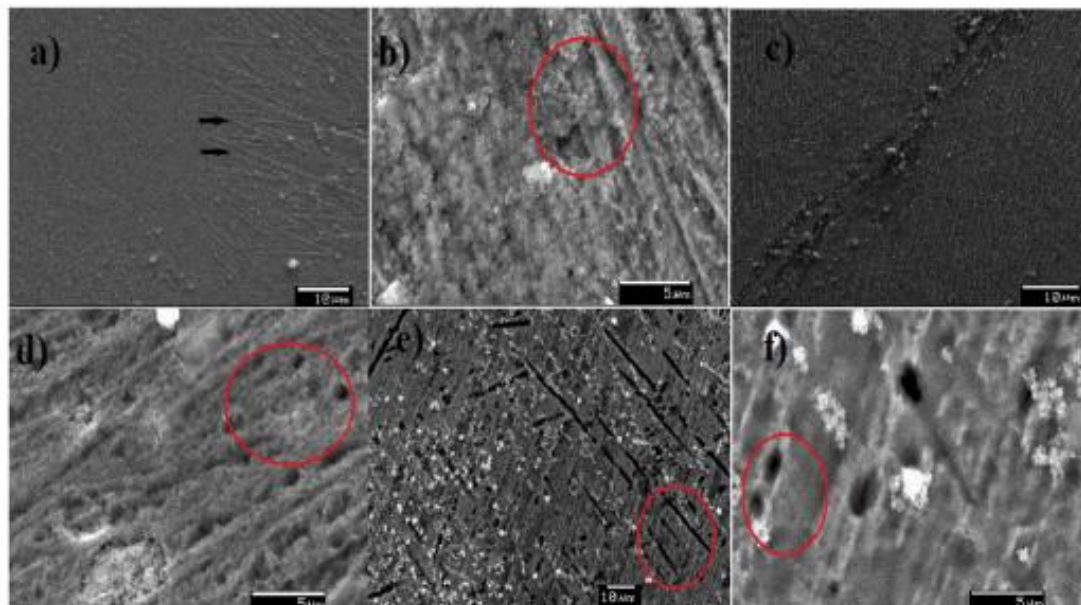


Fig. 11. SEM micrograph of untreated Cu-Al-Ni-Mn alloy (a, b), heat-treated at 250 °C (c, d), heat-treated at 550 °C (e, f) of alloy surfaces, before (a,c,e) and after (b,d,f) 286 h of immersion in a saline solution.

austenite content.

EDS analysis showed an enrichment of aluminum and manganese on the surface of the Cu-Al-Ni-Mn alloy after 286 h of immersion in a saline solution since they are the most active elements, whose oxides have the most negative formation free energies.

Funding

This work was supported by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico under Grant [number 306291/2018-5] and FAPEMIG (grant APQ-00264-17).

Declaration of Competing Interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Vanessa de Freitas Cunha Lins reports financial support was provided by National Council for Scientific and Technological Development.

Data Availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors thank CNPq, CAPES, and UFMG for the funding of this study.

References

- [1] N. Zelenková, J. Gemperlová, V. Gürtnerová, A. Gemperle, Stress-induced martensitic transformations in a Cu-Al-Ni shape memory alloy studied by in situ transmission electron microscopy, *Mater. Sci. Eng.* 481–482 (2008) 457–461, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.208>.
- [2] Y. Zhao, R. Ning, H. Li, S. Sun, H. Wang, Y. Gan, D. Zhao, X. Cao, Z. Gao, W. Cai, Irradiation engineered lattice distortion in Ti-Ni shape memory alloy achieving enhanced elastocaloric effect, *J. Alloy. Compd.* 906 (2022), 164280, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164280>.
- [3] H. Tobe, S. Kojima, E. Sato, Facilitation of detwinning through controlling crystal structure in Ti-Zr-Ni-Pd high temperature shape memory alloys, *Acta Mater.* 229 (2022), 117811, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117811>.
- [4] M.-y. Yin, Z. Li, Z. Xiao, Y. Pang, Y.-p. Li, Z.-y. Shen, Corrosion behavior of Cu-Al-Mn-Zr shape memory alloy in NaCl solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 31 (2021) 1012–1022, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65557-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65557-7).
- [5] F. Incrociello, V. Di Cocco, S. Natali, A. Brozzi, Grain size and loading conditions influence on fatigue crack propagation in a Cu-Zn-Ni shape memory alloy, *Int. J. Fatigue* 115 (2018) 27–34, <https://doi.org/10.1016/j.jfatigue.2018.06.039>.
- [6] W. Wolf, E.M. Mazzer, The influence of particle size and heat treatments on the transformation energies of a gas atomized Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy, *Thermochim. Acta* 707 (2022), 179107, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179107>.
- [7] D. Abolhasani, S.W. Han, C.J. Van Tyne, N. Kang, Y.H. Moon, Enhancing the shape memory effect of Cu-Al-Ni alloys via partial reinforcement by alumina through selective laser melting, *J. Mater. Res. Technol.* 15 (2021) 4032–4047, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.040>.
- [8] J. MohdJani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Mater. Des.* 56 (2014) 1078–1113, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>.
- [9] K. Otsuka, C. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [10] R. Dasgupta, The effect of silver addition on microstructure and thermal properties of the Cu-10%Al-8%Mn shape memory alloy, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 1681–1698, <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2014.03.021>.
- [11] E.M. Mazzer, P. Gargarella, C.S. Kiminami, C. Bolfini, R.D. Cova, M. Galano, Phase transformation and shape memory effect of a Cu-Al-Ni-Mn-Nb high temperature shape memory alloy, *J. Mater. Res.* 32 (2017) 3165–3174, <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2016.03.017>.
- [12] J. Dutkiewicz, T. Czeppe, J. Morgiel, Effect of titanium on structure and martensitic transformation in rapidly solidified Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 273 (1999) 703–707.
- [13] L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kozuh, B. Kosec, M. Blizjak, J. Kovac, U. Gabor, M. Golic, Influence of heat treatment on the corrosion properties of Cu-Al-Mn shape memory alloys, *Corros. Rev.* 37 (2019) 579–589, <https://doi.org/10.1515/correv-2019-0034>.
- [14] S. Saud, E. Hamzah, T. Abubakar, H. Bhaksheshi-rad, S. Farshany, A. Abdolahi, J. Taher, Influence of Ag nanoparticles addition on the phase transformation, mechanical properties and corrosion behaviour of Cu-Al-Ni shape memory alloys, *J. Alloy. Compd.* 612 (2014) 471–478, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.173>.
- [15] M. Zare, M. Ketabchi, Effect of chromium element on transformation, mechanical and corrosion behavior of thermomechanically induced Cu-Al-Ni shape-memory alloys, *Therm. Anal. Calor.* 127 (2016) 2113–2123, <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5839-2>.

- [16] L. Vrsalović, I. Ivanić, S. Kozuh, S. Gudić, B. Kosec, M. Gajić, Effect of heat treatment on corrosion properties of CuAlNi shape memory alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 28 (2018) 1149–1156, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64752-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64752-1).
- [17] J.T. Al-Haidary, A.M. Aldulaimi, A.A. Hamza, Effect of aging on corrosion behavior of martensite phase in Cu-Al-Be shape memory alloy, *J. Nanomed. Nanotechnol.* 67 (2018) 11–17, <https://doi.org/10.29194/NJES21010127>.
- [18] S.N. Soud, E. Hamzah, T. Abdulkarim, H.R. Bakhshehi-Rad, Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu-Al-Ni-X (X=Mn or Ti), *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25 (2015) 1158–1170, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63711-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63711-6).
- [19] Z. Li, Z.Y. Pan, N. Tang, Y.B. Jiang, N. Liu, M. Pang, F. Zheng, Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy, *Mater. Sci. Eng. A* 417 (2006) 225–229, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.10.051>.
- [20] E.M. Mazzer, M.R. da Silva, P. Gargarella, Revisiting Cu-based shape memory alloys: recent developments and new perspectives, *J. Mater. Res* 37 (2022) 162–182, <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00444-7>.
- [21] R.D. Cava, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, E.M. Mazzer, W.J. Botta, P. Gargarella, J. Eckert, Spray forming of Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn (wt%) shape memory alloy, *J. Alloy. Compd.* 615 (2014) S602–S606, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.165>.
- [22] E.M. Mazzer, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, R.D. Cava, W.J. Botta, P. Gargarella, Thermodynamic analysis of the effect of annealing on the thermal stability of a Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy, *Thermochim. Acta* 608 (2015) 1–6, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.03.024>.
- [23] M.-y. Yin, Z. Li, Z. Xiao, Y. Pang, Y.-p. Li, Z.-y. Shen, Corrosion behavior of Cu-Al-Mn-Zn-Zr shape memory alloy in NaCl solution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 31 (2021) 1012–1022.
- [24] D.Q. Martins, W.R. Osório, M.E.P. Souza, R. Caram, A. Garcia, Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications, *Electro Acta* 53 (2008) 2809–2817, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.10.060>.
- [25] A.A. Magalhães, I.C. Margarit, O.R. Mattos, Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel, 225–229, *Electro Acta* 44 (1999) 4281–4287.
- [26] V.F.C. Lins, M.D.A. Lage, M.D. Oliveira, P.H.R. Pereira, R.B. Figueiredo, Corrosion behavior of Al-3Mg-0.2Sc alloy processed by high pressure torsion and annealed, *J. Mater. Res Technol.* 18 (2022) 2745–2753, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.054> (Z.Li Z.Y.PanN.TangY.B.Jiang N.Liu M.Pang F.Zheng).
- [27] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer, New York, 2010.