

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS - UFGD  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
NÍVEL MESTRADO

Haroldo Marques Gonçalves

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS  
Ti-4Si e Ti-12Si em NaCl 3,5 % e ETILENOGLICOL 40 % em NaCl 3,5 %

Dourados

2013

Haroldo Marques Gonçalves

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS LIGAS Ti-4Si e Ti-12Si em NaCl 3,5 % e ETILENOGLICOL 40 % em NaCl 3,5 %

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Orientador: Prof. Dr. Ivan Ramires

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Patrícia Hatsue Suegama

Dourados

2013



# **DADOS CURRICULARES**

## **Haroldo Marques Gonçalves**

### **1. DADOS PESSOAIS**

Nascimento: 25 de setembro de 1985  
Nacionalidade: Brasileiro  
Naturalidade: Santa Vitória - MG  
Estado Civil: Solteiro  
Filiação: Vicente Donizete Gonçalves e Cleuza Marques da Silva  
Endereço: Rua Rui Barbosa, 72, Dourados - MS  
E-mail: haroldo\_marques100@hotmail.com

### **2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

#### **2.1 Licenciatura Plena em Química**

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - Concluído em Dezembro de 2010.

#### **2.2 Ensino Médio**

Escola Estadual Presidente Vargas. Dourados/MS. Concluído em Dezembro de 2003.

#### **2.3 Ensino Fundamental**

Escola Adventista. Dourados/MS. Concluído em Dezembro de 2000.

### **3. PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO**

#### **3.1. Resumos publicados em congressos científicos.**

1. UTIYAMA, A. S., RAMIRES, I., NUNES, G. P., SILVA, J. L., ARAUJO, J. S., GONÇALVES, H. M. Electrochemical Behavior of Ti-8Si Alloy in NaCl. XI Encontro da SBPMAT, Florianópolis-SC, 2012.

2. RUEL, G. T., DANTAS, R. B., GONÇALVES, H. M., SAKAI, R. T., RAMIRES, I. Corrosion Study of Titanium-Silicon (Ti-4Si) Alloy. X Encontro da SBPMAT, Gramado-RS, 2011.

3. DANTAS, R. B., RUEL, G. T., GONÇALVES, H. M., RAMIRES, I. Estudo Eletroquímico de uma Liga Ti-Si em meio Etilenoglicol/NaCl. XVIII SIBEE, Bento Gonçalves-RS, 2011.

#### **3.2 Participação em evento científico**

Trabalho apresentado na forma de pôster no XI Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais, SBPMAT, 2012, Florianópolis, SC, Brasil.

UTIYAMA, A. S., RAMIRES, I., NUNES, G. P., SILVA, J. L., ARAUJO, J. S., GONÇALVES, H. M. Electrochemical Behavior of Ti-8Si Alloy in NaCl.

Á Deus, minha mãe: Cleuza Marques da  
Silva, meu pai: Vicente Donizete Gonçalves  
e minha irmã: Emília Marques Gonçalves.

## AGRADECIMENTOS

- ❖ Agradeço à Deus, pela força e iluminação, nos momentos mais difíceis, desde a aprovação no mestrado até sua conclusão.
  
- ❖ Minha família, minha mãe Cleuza Marques da Silva, pela sua dedicação e compreensão, meu pai Vicente Donizete Gonçalves, pelo total apoio, minha irmã Emília Marques Gonçalves pela sua força e companheirismo, minha namorada Natália Regina da Silva, pela paciência e compreensão e ao meu sogro Isaíno pelo auxílio na preparação das amostras.
  
- ❖ À meu orientador, Prof. Dr. Ivan Ramires, pela sua paciência, bom humor e alto astral, que contribuíram muito para realização deste trabalho e acima de tudo seu conhecimento e experiência repassados, e a confiança em mim depositada para a realização do mesmo. E minha co-orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Patrícia Hatsue Suegama, pelos conselhos, confiança e conhecimentos repassados.
  
- ❖ Aos meus amigos de laboratório, Eduardo, Fernando, Geziel, Riberto, André, Bruna, Jader, Everton, Andréia, Patrícia, Jamerson pelos auxílios e bons momentos que me proporcionaram no laboratório e congressos.
  
- ❖ À Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD, pela oportunidade de cursar a academia, e à Capes pelo apoio.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”

*A. Einstein*

## **RESUMO**

No presente trabalho, a resistência à corrosão das ligas Titânio-Silício foi estudada empregando técnicas eletroquímicas, tais como: Polarização Potenciodinâmica, Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, complementada com a análise de superfície, utilizando-se microscópio óptico. As soluções utilizadas para os ensaios eletroquímicos foram o NaCl 3,5% (m/v) e Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v). Os resultados obtidos evidenciaram que as ligas estudadas possuem uma alta resistência à corrosão, com correntes de corrosão baixas e resistência de polarização alta. Os espectros de Impedância Eletroquímica indicaram que o filme de óxido, formado na superfície das ligas, é constituído de uma camada compacta e uma camada porosa, que não se forma na presença de Etilenoglicol na faixa de - 1,0 a 3,0 V. As micrografias feitas após os ensaios de polarização e impedância eletroquímica não mostraram ataques por pites ou frestas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Titânio-Silício, Corrosão, Eletroquímica, Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Voltametria Cíclica.

## **ABSTRACT**

In the present work, the resistance to corrosion of titanium-silicon alloy was studied using electrochemical techniques such as polarization, Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy, complemented with surface analysis, using an optical microscope. The solutions used for electrochemical tests have been NaCl 3.5% (w / v) ethylene glycol and 40% (v / v) in 3.5% NaCl (w / v). The results showed that the studied alloys have a high corrosion resistance, low corrosion currents and high polarization resistance. Electrochemical Impedance Spectra indicated that the oxide film formed on the surface of the alloy, consists of a compact layer and a porous layer which is not formed in presence of ethylene glycol in the range of - 1.0 to 3.0 V. The micrographs taken after the polarization tests and electrochemical impedance showed no pitting or crevice attack.

**KEYWORDS:** Titanium-Silicon, Corrosion, Electrochemistry, Potentiodynamic Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Cyclic Voltammetry.

## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

**CE** - contra-eletrodo

**cm** - centímetro

**cm<sup>2</sup>** - centímetro quadrado

**E<sub>corr</sub>** - potencial de corrosão

**E** - potencial

**I<sub>corr</sub>** - corrente de corrosão

**k** - quilo

**l** - litro

**m/m** - massa / massa

**ml** - mililitro

**m/v** - massa / volume

**pH** - potencial hidrogeniônico

**R<sub>p</sub>** - resistência a polarização

**SAT** - saturado

**v/v** - volume / volume

**CPE** - Elemento de Fase Constante

**C** - Capacitor

**R** - Resistor

**Z<sub>imag</sub>** - Componente Imaginário da Impedância

**Z<sub>real</sub>** - Componente Real da Impedância

**f** - Frequência

**Hz** - Hertz

**I** - Corrente

**μA** – Micro Ampère

**EIE** - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

**FRA** - Frequency Response Analyser

**GPES** - General Purpose Electrochemical System

MO - Microscopia Óptica

VC - Voltametria Cíclica

## SUMÁRIO

<b>1 Introdução.....</b>	<b>12</b>
<b>2 Revisão da Literatura.....</b>	<b>13</b>
2.1 <i>Titânio, Um Pouco da História</i> .....	13
2.2 <i>Estrutura e Propriedades do Titânio e Ligas</i> .....	15
2.2.1 Metalurgia do titânio .....	15
2.2.2 Titânio e Grupo de Ligas .....	18
2.2.2.1 Ligas alfa e super alfa .....	18
2.2.2.2 Ligas alfa + beta .....	18
2.2.2.3 Ligas beta metaestáveis .....	19
2.3 <i>Corrosão</i> .....	21
2.3.1 Conceito .....	21
2.3.2 Corrosão Eletroquímica .....	21
2.3.3 O Comportamento das Ligas de Titânio Frente à Corrosão .....	23
2.3.3.1 A liga Ti-Si .....	27
2.3.4 Passivação e o Filme Passivante .....	28
2.5 <i>Técnicas Eletroquímicas</i> .....	30
2.5.1 Polarização Potenciodinâmica .....	30
2.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	32
2.5.3 Voltametria Cíclica .....	35
<b>3 Objetivos .....</b>	<b>37</b>
3.1 <i>Objetivo Geral</i> .....	37
3.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	37
<b>4 Materiais e Métodos .....</b>	<b>38</b>
4.1 <i>Materiais Utilizados</i> .....	38
4.1.1 Célula eletroquímica .....	38
4.1.2 Eletrólitos .....	40
4.1.3 Equipamentos .....	40

<i>4.2 Procedimento Experimental</i> .....	40
4.2.1 Preparação das Amostras e Soluções .....	40
4.2.2 Técnicas Eletroquímicas .....	41
4.2.2.1 Polarização Potenciodinâmica .....	41
4.2.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	41
4.2.2.3 Voltametria Cíclica .....	41
<b>5 Resultados e Discussão</b> .....	42
<i>5.1 Metalografia e Raios-X</i> .....	42
<i>5.2 Curvas de Polarização Anódica</i> .....	43
<i>5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i> .....	46
5.3.1 Ti-4Si em NaCl .....	48
5.3.1.1 Circuitos elétricos equivalentes.....	50
5.3.2 Ti-4Si em NaCl + Etilenoglicol.....	53
5.3.2.1. Circuito elétrico equivalente.....	55
5.3.3 Ti-12Si em NaCl.....	57
5.3.3.1 Circuitos elétricos equivalentes.....	58
5.3.4 Ti-12Si em NaCl + Etilenoglicol .....	61
5.3.4.1 Circuito elétrico equivalente.....	62
<i>5.4 Estudos Voltamétricos</i> .....	65
<i>5.5 Interfaces</i> .....	70
5.5.1 TiO <sub>2</sub> /NaCl e TiO <sub>2</sub> / (NaCl + Etilenoglicol) .....	70
5.5.2 Ti-Si/NaCl e Ti-Si / (NaCl + Etilenoglicol) .....	71
<b>6 Conclusões</b> .....	73
<b>7 Perspectivas Futuras</b> .....	75
<b>8 Referências</b> .....	76

## 1 – INTRODUÇÃO

De acordo com Jiang *et al.* [1] as ligas de titânio são largamente usadas em aplicações onde elevada resistência e baixa densidade são propriedades importantes. Titânio ligado com silício proporciona um método de baixo custo para a produção, devido ao ponto de fusão muito mais baixo da mistura eutética de 8,5 % de Si, em comparação com o titânio puro.

Vários trabalhos já demonstraram que as ligas de Ti são protegidas por um filme passivo aderente e insolúvel. As ligas de Ti-Si contêm principalmente Ti e alguns silicetos de titânio, tais como  $Ti_3Si$  e  $Ti_5Si_3$ . Do ponto de vista de formação de óxidos estáveis, óxidos de  $TiO_2$  e  $SiO_2$  formam-se simultaneamente sobre a superfície quando exposta ao ar. O  $SiO_2$  mais estável poderia proporcionar uma maior resistência à corrosão do que a formação de  $TiO_2$  [1].

Dos muitos métodos utilizados para melhorar a resistência a oxidação de ligas à base de Ti, a adição de silício tem sido extensamente estudada. Vários trabalhos demonstram que a adição de Si aumenta a resistência a oxidação em altas temperaturas, bem como o seu desgaste e resistência a fluência. [2].

De acordo com Fushimi e Rabazaki [5], o comportamento da dissolução anódica do titânio em NaCl contendo Etilenoglicol, recentemente tem sido muito estudado para a obtenção de superfícies eletropolidas de titânio. Deguchi *et al.* [3,4] relataram em um novo estudo para eletropolimento, a utilização de uma solução de etilenoglicol contendo NaCl. Depois de remover a camada de óxido formada pelo ar, em potenciais superiores a 10 V vs (Ag/AgCl/KCl saturado), a dissolução anódica de titânio é controlada pelo processo de transferência de massa, em soluções que contenham mais de 40 % de NaCl a 293 K [5].

Neste trabalho foi estudado o comportamento eletroquímico das ligas de Ti-4Si e Ti-12Si em NaCl 3,5% (m/v) e em solução de Etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v). Foram utilizadas as técnicas de: Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Voltametria Cíclica (VC), com o objetivo de melhorar o desempenho destes materiais frente à corrosão, em aplicações tais como materiais cirúrgicos e de implantes cirúrgicos.

## 2 – REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 – Titânio, Um Pouco da História

O nome Titânio, vem do latim *titans*, da mitologia, na qual representa o primeiro filho de Gaia, Terra. O titânio foi descoberto em 1791 pelo reverendo inglês William Gregor; ele reconheceu a sua presença no minério de titânio conhecido como ilmenita e o denominou de menaquita.

Segundo Peixoto [6], mais tarde, em 1795, ele foi redescoberto no seu minério conhecido como rutilo, pelo alemão Martin Heinrich Klaproth, que o batizou de titânio. No entanto, o metal puro (99,99%) só foi preparado mais tarde por Matthew A. Hunter, aquecendo o cloreto de titânio,  $TiCl_4$ , com sódio metálico num recipiente de aço, sob pressão (uma bomba de aço, entre 700-800 °C). O Ti é o único elemento que queima em nitrogênio. Quando está puro, ele é lustroso e de brilho metálico.

O metal era tido como uma curiosidade até que William Justin Kroll, em 1946, mostrou que ele podia ser obtido comercialmente pela redução do  $TiCl_4$  com magnésio metálico (processo Kroll). Esse método ainda é muito empregado hoje em dia. O metal pode ser purificado ainda mais pela decomposição térmica do seu iodeto. O Ti está presente em meteoritos, em espectros de estrelas e no Sol. Algumas rochas obtidas durante a missão lunar com a Apollo 17 mostraram a presença de 12,1% de Ti como  $TiO_2$ ; outras rochas, obtidas em outras missões Apollo anteriores a esta, mostram porcentagens menores. É o nono elemento em abundância na crosta terrestre (0,63 cg/g). Está quase sempre presente em rochas ígneas. Ocorre em minerais como rutilo, ilmenita, titanita (esfeno), anastásio, perovskita etc. e em muitos outros minérios. Seus compostos são encontrados em cinzas de carvão, em plantas e no corpo humano [6].

A produção mundial do titânio metálico e de ligas de titânio foi sempre crescente a partir da década de 50, quando estes materiais começaram a ser utilizados em importantes segmentos industriais como na indústria aeronáutica, para a produção de componentes de aviões civis (Boeing e Airbus) e militares (SR - 71 Blackbird), na indústria aeroespacial, em peças de satélites e de foguetes, na produção de equipamentos para as indústrias de processamento químico (celulose e papel, petróleo, petroquímica, alimentos e outras), na engenharia marítima (na construção de navios, plataformas de extração de petróleo e

equipamentos de mergulho) e engenharia biomédica (em implantes e equipamentos cirúrgicos) [7,9,11].

De acordo com Melo [7] a utilização do titânio e das ligas de titânio em diferentes ramos da indústria, deve-se a vários fatores, entre os quais podemos destacar:

- Baixa densidade (aproximadamente 60% em relação à do aço);
- Custo de produção (apenas em torno de 1,3 vezes a do aço inoxidável);
- O módulo de elasticidade (corresponde a 55% a do aço);
- Excepcional resistência à corrosão (superior a do aço inoxidável na maioria dos meios, incluindo o corpo humano);
- É forjável pelas técnicas convencionais;
- Pode ser moldado por processo de fusão;
- Pode ser obtido através da tecnologia da metalurgia do pó;
- Pode ser soldado;
- É um material de fácil usinabilidade;

Não há indícios de que o titânio seja tóxico ao ser humano; assim, por ser biocompatível, ele e suas ligas são usados em próteses diversas. A ilmenita, do qual é obtida a maior parte do titânio, é um minério preto composto de óxidos de ferro e titânio ( $\text{FeTiO}_3$ ). O rutilo é um óxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , e dos três óxidos de titânio (rutilo, anatásio e brookita), ele é o mais abundante. Seus cristais são marrom-avermelhados ou vermelhos e são comercializados como pedras semipreciosas. O quartzo pode conter rutilo, formando lindos cristais de quartzo rutilados usados como joias. Aqui no Brasil, em Minas Gerais, podemos encontrar belos exemplares [6].

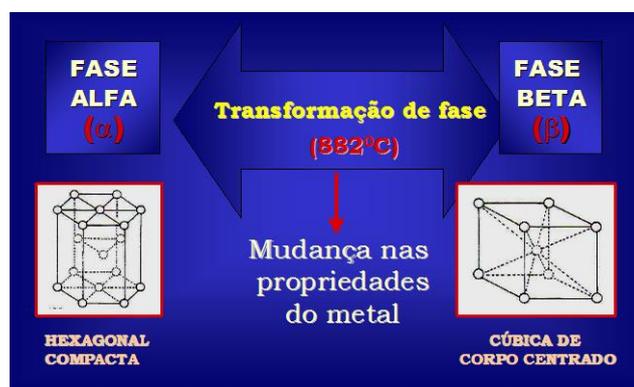
## 2.2 - Estrutura e Propriedades do Titânio e Ligas

### 2.2.1 - Metalurgia do titânio

As ligas metálicas possuem várias estruturas metalúrgicas que aliadas aos processos de fabricação, tratamento térmico e tipo de superfície, podem afetar a resistência a corrosão do material. Por exemplo, pequenas adições de certos elementos na liga, podem resultar em significativa mudança nas propriedades mecânicas e no comportamento da corrosão. De modo que mudanças na microestrutura, no tamanho de grãos, precipitados, local de precipitação e presença de impurezas podem ser muito importantes [12-15].

O titânio é um metal de transição com o último nível eletrônico incompleto ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ ), que o torna apto para formar soluções sólidas com muitos elementos substitucionais que tenham um fator de tamanho, em relação ao titânio, da ordem de  $\pm 20\%$  [12,16].

O titânio é um elemento alotrópico, isto é, existe em mais de uma forma cristalográfica. À temperatura ambiente, o titânio metálico possui uma estrutura hexagonal compacta (h.c.), chamada fase alfa ( $\alpha$ ), (Figura 1), a qual passa por uma transformação cristalina por volta de 882 °C, tornando-se uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), chamada fase Beta ( $\beta$ ), que torna-se estável até o ponto de fusão do metal em torno de 1660°C [12,17-19].



**Figura 1.** Modelo de estrutura básica cristalina (Fonte: RAMIRES, I. **Estudo dos mecanismos de corrosão empregando espectroscopia de impedância eletroquímica dos biomateriais: titânio e ligas metálicas a base de Ti-Al.** Araraquara, 2002. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP).

O titânio e suas ligas reagem com elementos intersticiais, incluindo gases como O, N e H, e tais reações podem ocorrer a temperaturas bem abaixo dos respectivos pontos de fusão. Além disso, em suas reações com outros elementos, pode formar soluções sólidas e compostos com ligações metálicas, covalentes e iônicas [12,16,19,20].

Do ponto de vista metalúrgico é muito comum separar as ligas de titânio em três categorias, de acordo com as fases presentes: fase alfa ( $\alpha$ ), fase alfa + beta ( $\alpha+\beta$ ) e fase beta ( $\beta$ ). Estas categorias descrevem a origem da microestrutura em termos de estrutura cristalina básica, favorecida pela composição da liga metálica [12].

Alguns pesquisadores, têm definido em cinco, e não três, as classes das ligas de titânio, dependendo da sua microestrutura. Estas classes são: alfa, super alfa, beta, super beta e alfa + beta. Estas classes indicam os tipos gerais de microestrutura, depois de alguns processamentos termomecânicos. Uma liga alfa não forma fase beta. Uma liga super alfa forma somente fase beta limitada sob aquecimento, e deste modo pode apresentar microestrutura similar a uma liga alfa, a baixas temperaturas. Uma liga alfa + beta consiste de alfa e beta transformada ou retida. Uma liga (metaestável) super beta ou liga beta tende a reter a fase beta num resfriamento inicial para a temperatura ambiente, mas podem ocorrer precipitações de fases secundárias durante o tratamento térmico [12,21].

Elementos de liga geralmente podem ser classificados como alfa ou beta estabilizadores. Elementos alfa estabilizadores como o Al e O, aumentam a temperatura na qual a fase alfa é estável. Os elementos beta estabilizadores, como V e Mo, resultam na estabilidade da fase beta a baixas temperaturas. Esta temperatura de transformação de alfa + beta ou de alfa para somente beta é chamada de temperatura beta transus. Beta transus é definida como a temperatura de equilíbrio abaixo da temperatura em que o material é 100% beta. Abaixo da temperatura beta transus, o titânio é uma mistura de alfa + beta se o material contém algum beta estabilizador; por outro lado o titânio é somente alfa se não contém nenhum beta estabilizador [12,21-23].

Elementos de liga que favorecem e estabilizam a estrutura cristalina alfa, aumentando a temperatura beta transus são o Al, Ga, Ge, C, O, N [12].

Dois grupos de elementos estabilizam a estrutura cristalina beta pelo abaixamento da temperatura beta transus. O grupo beta isomorfo consiste de elementos que são miscíveis na fase beta, incluindo Mo e V. O outro grupo forma sistema eutetóide com o

titânio, possui temperatura eutetóide em grande parte a 333 °C abaixo da temperatura de transformação de fase do titânio. O grupo eutetóide inclui o Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu e Si [12,21-23].

Outros dois elementos que podem ser ligados ao titânio são Sn e Zr. Estes [12] elementos tem grande solubilidade nas fases alfa e beta. Embora eles não promovam a estabilidade de fase, eles retardam a velocidade de transformação de fase e são usados como agentes que aumentam a resistência mecânica.

A temperatura de transformação de fase é fortemente influenciada por:

- Elementos intersticiais como O, N, e C (alfa estabilizadores) que aumentam a temperatura de transformação de fase.
- H (beta estabilizador), abaixa a temperatura de transformação de fase.
- Impurezas metálicas ou elementos de liga, que podem aumentar ou diminuir a temperatura de transformação de fase.

O titânio não forma compostos intermetálicos com elementos beta isomorfos. Os sistemas eutéticos são formados com Fe, Cr, Cu, Ni, Pd, Co, Mn e certamente com outros metais de transição. Estes elementos tem baixa solubilidade em titânio alfa e diminuem a temperatura de transformação. Eles são usualmente adicionados nas ligas em combinação com um ou mais elementos beta isomorfos para estabilizar a fase alfa e prevenir ou minimizar a formação de compostos intermetálicos que podem ocorrer durante trabalhos a altas temperaturas.

O Zr e Hf são os únicos elementos que são isomorfos dentro de ambas as fases alfa e beta. Sn e Al tem solubilidade significativa em ambas as fases alfa e beta. O alumínio (alfa estabilizador) aumenta significativamente a temperatura de transformação, enquanto que o Sn (beta estabilizador) abaixa ligeiramente esta temperatura.

Os elementos Al, Sn e Zr são usados juntamente em ligas alfa e super alfa. Nas ligas alfa + beta estes elementos são distribuídos igualmente na fase alfa + beta. Quase todas as ligas de titânio comercial contém um ou mais destes três elementos, por causa de suas solubilidades nas fases alfa e beta [12].

Elementos de liga beta isomorfos são preferidos nas adições, porque não formam compostos intermetálicos, porém, Fe, Cr e Mn são usados em ligas alfa + beta, ricas em beta,

ou em beta ligas porque eles são fortes beta estabilizadores e melhoram o endurecimento e a resposta ao tratamento térmico. Os elementos de liga Ni, Mo e Pd melhoram a resistência a corrosão do Ti comercialmente puro em certos meios [12,21-23].

### **2.2.2 - Titânio e Grupos de Ligas**

É comum separar os grupos de materiais, como:

- Ligas alfa e super-alfa
- Ligas alfa + beta
- Ligas beta estáveis

#### **2.2.2.1 - Ligas alfa e super alfa**

Dentro do sistema alfa e super alfa, as ligas que contém Al, Sn e Zr são preferidas para aplicações em altas temperaturas. As ligas [12] alfa com baixa concentração de componentes intersticiais mantém a ductilidade e resistência mecânica em trabalhos a temperaturas criogênicas, como é o caso da liga Ti-5Al-2,5Sn (ELI). As ligas do sistema ELI (extra-low-interstitial) são compostas de pequenas quantidades de elementos intersticiais em sua composição.

Diferentemente das ligas alfa + beta, as ligas alfa não podem ter sua resistência mecânica aumentada por tratamento térmico. Geralmente as ligas alfa são recristalizadas para remover tensões residuais induzidas pelo trabalho de resfriamento. As ligas alfa tem boa solvabilidade porque elas são insensíveis ao tratamento térmico [12].

As ligas alfa que contém pequenas adições de beta estabilizadores (por ex.: Ti-8Al-1Mo-1V ou Ti-6Al-2Nb-1Ta-0,8Mo) as vezes podem ser classificadas como super alfa ou quase alfa. Embora estas ligas contenham alguma fase beta retida, elas consistem primariamente de alfa e podem comportar-se mais como ligas alfa convencionais do que como ligas alfa + beta [12,21-23].

#### **2.2.2.2 - Ligas alfa + beta**

As ligas dentro do sistema alfa + beta contém um ou mais elementos alfa estabilizadores ou elementos alfa solúveis, em conjunto com um ou mais elementos beta estabilizadores. Estas ligas retém mais fase beta depois do tratamento da solução sólida do que as ligas super alfa, dependendo da quantidade de beta estabilizadores presentes, assim como, do tratamento térmico [12].

As ligas alfa + beta podem ter sua resistência mecânica aumentada pelo tratamento térmico e pelo envelhecimento. O tratamento térmico da solução usualmente é feito a alta temperatura, dentro das duas fases, no campo alfa + beta. É seguido por resfriamento em água, óleo ou outra solução refrigerante. Como resultado do resfriamento, a fase beta presente na solução tratada termicamente pode ser retida ou pode ser parcialmente transformada durante o resfriamento para outra transformação martensítica ou nucleação e crescimento. A resposta específica, depende da composição da liga, do tratamento térmico da solução, velocidade de resfriamento e do tamanho da amostra [12].

O tratamento térmico da solução é seguido por envelhecimento, normalmente entre 480 °C e 650 °C, para precipitar alfa e produzir uma fina mistura de alfa e beta, em uma fase beta retida ou transformada. O tratamento da solução e o envelhecimento podem aumentar a resistência mecânica das ligas alfa + beta de 30 a 50% [12,21-23].

### **2.2.2.3 - Ligas beta meta-estáveis**

As ligas beta do sistema beta meta-estável são mais ricas em beta estabilizadores e pobres em alfa estabilizadores do que as ligas alfa + beta. Ligas beta tem excelente forjabilidade. A fase beta usualmente é metaestável e tem a tendência de transformação no equilíbrio. Depois do tratamento térmico da solução sólida, as ligas beta são envelhecidas a temperaturas de 450 °C e 650 °C, para transformar parcialmente a fase beta para fase alfa. As formas alfa são partículas finamente dispersas em uma fase beta retida [12,21-23].

A Tabela 1 apresenta algumas ligas metálicas a base de titânio e suas respectivas estruturas metalúrgicas.

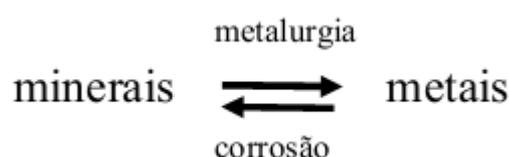
**Tabela 1.** Ligas metálicas a base de titânio e suas respectivas estruturas (Fonte: RAMIRES, I. **Estudo dos mecanismos de corrosão empregando espectroscopia de impedância eletroquímica dos biomateriais: titânio e ligas metálicas a base de Ti-Al.** Araraquara, 2002. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP).

Elementos alfa-estabilizadores Ex.: Al, O, N, Si	Elementos beta-estabilizadores Ex.: Mo, Fe, V, Cr, Mn
<p>Aumentando a quantidade de alfa estabilizadores promove a fase alfa</p>  <p>Aumentando a quantidade de beta estabilizadores promove a fase beta</p> 	
Estrutura alfa	
Titânio puro - Ti-5Al-2,5Sn	
Estrutura super-alfa (pequena quantidade de beta)	
Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0,2Si - Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo - Ti-8Al-1Mo-1V	
Estrutura alfa + beta	
Ti-6Al-4V - Ti-6Al-6V-2Sn - Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	
Estrutura super-beta (pequena quantidade de beta)	
Ti-8Mn	
Estrutura beta	
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al - Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn - Ti-13V-11Cr-3Al	

## 2.3 - Corrosão

### 2.3.1 – Conceito

Segundo Amorim [24], de uma forma geral a corrosão pode ser entendida como a reação de um dado metal com os elementos do meio, no qual o metal é convertido a um estado não metálico. A corrosão é definida por Gentil [25] como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Completando esta definição, o autor afirma que, em alguns casos, a corrosão pode ser admitida como sendo o inverso do processo metalúrgico, conforme o Esquema 1, cujo principal objetivo é a extração do metal a partir do seu minério e de outros compostos [24,25].



**Esquema 1.** Esquema geral para o processo da corrosão (Fonte: AMORIM, Alexandra Mara de. **Estudo das propriedades térmicas, espectroscópicas e eletroquímicas de complexos formados entre o polímero polivinilpirrolidona [PVP] e sais de Cobre(II).** Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2010).

Os meios corrosivos mais frequentemente encontrados são os seguintes: atmosfera, águas naturais, solo e produtos químicos. Em menor escala aparecem alimentos, corpo humano, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeiras e plásticos [24].

### 2.3.2 – Corrosão Eletroquímica

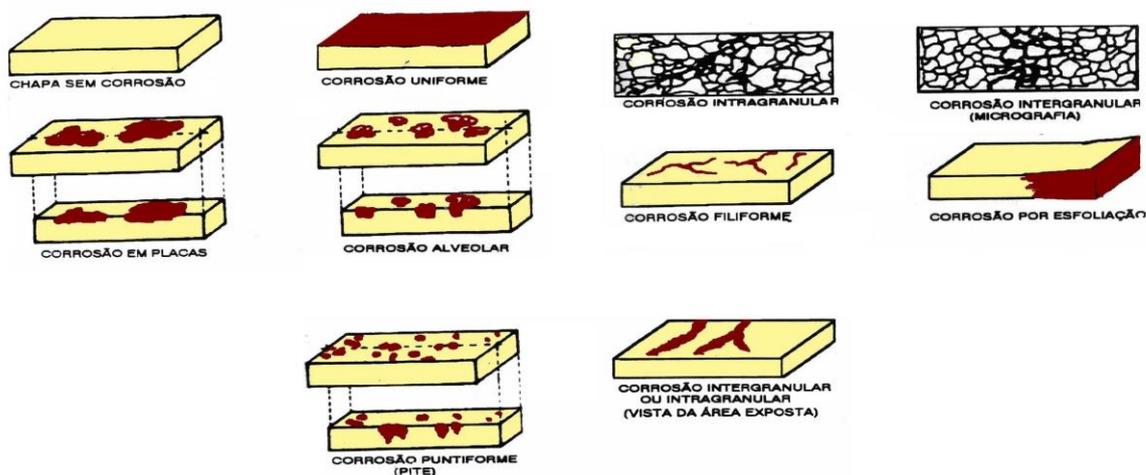
Trata-se de um processo espontâneo passível de ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas. É mais frequente na natureza e se caracteriza por realizar-se necessariamente na presença de água, na maioria das vezes na temperatura ambiente e com a formação de uma pilha de corrosão. Como exemplo a formação da ferrugem [24,26].

Reação anódica (oxidação):  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Reação catódica (redução):  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

De acordo com Gemelli [27], a corrosão de materiais metálicos em soluções eletrolíticas ocorre por um mecanismo eletroquímico devido à formação de pilhas eletroquímicas, chamadas de pilhas de corrosão. Quando duas partes de uma superfície ou de uma estrutura metálica apresentam potenciais eletroquímicos diferentes, elas podem formar uma (ou mais) pilha(s) eletroquímica(s) com dissolução metálica em uma região específica. Tem-se nesse caso o que se chama de corrosão localizada, as principais são [27]:

Corrosão intergranular: como sugere Callister [28], a corrosão intergranular ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grão para algumas ligas e em ambientes específicos. Segundo Panossian [29], a corrosão intergranular é uma forma de ataque localizado no qual uma faixa estreita, situada ao longo dos contornos de grão de uma liga metálica é corroída preferencialmente. Esse tipo de corrosão ocorre devido à formação de microcélulas de corrosão nas vizinhanças dos contornos de grão. A Figura 2, apresenta alguns tipos de corrosão [28,29].



**Figura 2.** Diferentes formas de corrosão em metais e ligas metálicas (Fonte: GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 2003).

Corrosão intragranular: Apresenta como característica o fato de, em presença de tensões, haver uma modificação qualitativa do processo de corrosão, isto é, resulta no aparecimento de fratura que envolve um mecanismo de corrosão que não ocorre na ausência de tensões [27].

Corrosão em frestas: para Gemelli [27] a corrosão por frestas ocorre devido à formação de uma pilha de aeração diferencial. Forma-se quando uma peça metálica fica em contato com uma parte do eletrólito que não é renovado, como, por exemplo, nos interstícios, fendas, entre o material e depósitos diversos [27].

Corrosão filiforme: a [30] corrosão filiforme se processa sob a forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com filmes poliméricos, tintas ou metais ocasionando o deslocamento do revestimento.

Corrosão em placas: Abrange os casos intermediários entre a corrosão uniforme e a corrosão localizada. Ocorre em algumas regiões da superfície.

Corrosão alveolar: a corrosão alveolar se processa na superfície metálica a produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro.

Corrosão por esfoliação: a corrosão por esfoliação ocorre em diferentes camadas e o produto de corrosão, formado entre a estrutura de grãos alongados separa as camadas ocasionando um inchamento do material metálico [30].

### **2.3.3 - O Comportamento das Ligas de Titânio Frente à Corrosão**

A corrosão das ligas de titânio pode se iniciar a partir de imperfeições no retículo estendido devido à maior condutividade iônica associada aos limites de grão. Os [7,31] óxidos de elementos da liga no filme passivo podem suprimir ou promover a formação de imperfeições. A supressão favorece a formação de uma maior camada compacta, com uma porosidade mais baixa, mas a promoção leva a formação de uma camada mais porosa, aberta e, conseqüentemente, mais espessa.

Geralmente, o efeito de um elemento para resistência a corrosão da liga envolve: (1) estabilidade de seus óxidos, tais como a dependência da taxa de dissolução em relação ao pH, (2) a capacidade de ligação de seus óxidos com um outro óxido, (3) os coeficientes de difusão iônica de seus óxidos e (4) a influência sobre as estruturas de defeitos dos óxidos do principal elemento. Para ligas de Ti-Si, o efeito do silício na resistência a corrosão refere-se a taxa de dissolução de  $\text{SiO}_2$ , a razão de  $\text{SiO}_2$  para o  $\text{TiO}_2$ , as imperfeições reticulares estendidas em  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , o coeficiente de difusão do oxigênio em  $\text{SiO}_2$  e a possível dopagem do óxido de silício no  $\text{TiO}_2$ . Alguns estudos tem sido feitos em relação aos primeiros dois casos, no entanto, pouco estudos tem sido realizados sobre a influência dos defeitos na estrutura do filme, introduzido pelo elemento da liga [7,31].

De acordo com Melo [7] a corrosão do titânio e suas ligas podem apresentar as seguintes formas:

- Corrosão generalizada: corresponde a um ataque uniforme da superfície do metal, sendo que essa camada de óxido pode sofrer oxidação a  $\text{Ti}^{3+}$  (segundo a reação  $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + 3 e^-$ ) que tem coloração violeta em meios ácidos. Na presença de oxigênio o íon  $\text{Ti}^{3+}$  é instantaneamente oxidado a  $\text{Ti}^{4+}$  (menos solúvel sofrendo hidrólise para formar  $\text{TiO}_2$  (insolúvel), formando filmes de óxidos com diferentes colorações. [6,30]. A Figura 3 representa um exemplo de corrosão uniforme.



**Figura 3.** Exemplo de corrosão uniforme na superfície de ferro (Fonte: GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 2003).

- Corrosão por frestas: surge em orifícios onde há acúmulo de eletrólito, onde o interior da fresta funciona como uma área anódica e o metal, fora da fresta, como uma área catódica. Embora a corrosão por frestas no titânio seja mais comum em soluções de cloreto aquecidas, ela também pode ocorrer em soluções de brometo, iodeto e sulfato.

A Figura 4 representa um exemplo de corrosão por fresta em um aço inoxidável [7,9,11,31,33].



**Figura 4.** Exemplo de corrosão por fresta em um aço inoxidável (Fonte: PONTE, H. A.; MAUL, A. M. e ALVARENGA, E. A., 2000. **Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos obtidos por processo de fosfatização sobre aço galvanizado.** Congresso Brasileiro de Corrosão – XX CONBRASCO & II SEDEMAT (20: 2000: Fortaleza). Anais. Fortaleza: ABRACO. 2000. 1 CD-ROM).

- Corrosão por pites: é uma forma de corrosão localizada, que ocorre devido à presença de íons agressivos no meio e se inicia nas imperfeições do filme de óxido ou inclusões de outro metal no óxido, em decorrência do processo de fabricação [7,31]. Na Figura 5 é possível observar o aspecto de um tubo de aço-carbono que apresenta corrosão por pite.



**Figura 5.** Aspecto de um tubo de aço-carbono que apresenta corrosão por pite (Fonte: GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 2003).

- Corrosão-erosão: ocorre quando o eletrólito excede uma certa velocidade crítica que é característica para cada material e meio. No caso do titânio em água do mar, a velocidade crítica é de 27 m/s [7,36]. Na Figura 6 é possível observar um caso de corrosão erosão na área de um flange.



**Figura 6.** Corrosão erosão na área de um flange (Fonte: GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 2003).

- Além destas formas mais comuns de corrosão os materiais metálicos à base de titânio podem sofrer ainda corrosão-sob-tensão, corrosão por fadiga e danos por hidrogênio. A corrosão-sob-tensão verificada por Brawn em NaCl, foi estudada por Pourbaix [31] em baixos potenciais em meio ácido de HCl, o qual sugeriu que a formação e propagação de trincas estão associadas à difusão de hidrogênio atômico e a formação de hidreto de titânio que possuem características não protetoras, além de ser frágil e poder constituir o caminho preferencial das trincas [7]. A Figura 7 demonstra um tubo de aço inox AISI 304 que apresenta fratura devido a corrosão sob tensão.



**Figura 7.** Corrosão sob tensão fraturante em tubo de aço inox AISI 304 (Fonte: GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 2003).



A liga de Ti-13,5Si apresenta uma estrutura eutética formada pelas fases  $\beta$ -Ti e  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . No entanto, há pouca informação na literatura sobre a formação de  $\text{Ti}_3\text{Si}$ . Svechnikov *et al.* [41] relataram a existência de fases intermetálicas de  $\text{Ti}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ti}_6\text{Si}_5$  e  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$ . Porém, Pagunen *et al.* [42] relataram que a contaminação por impurezas tem um efeito acentuado sobre a estabilidade da fase  $\text{Ti}_3\text{Si}$ .

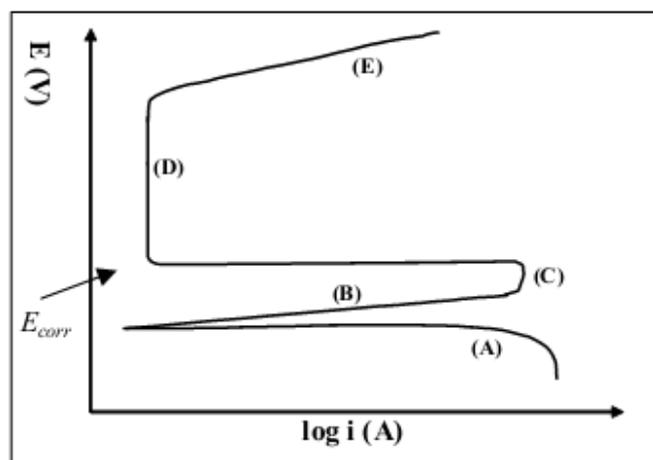
De acordo com Vojtech *et al.* [2] a liga eutética tem sido amplamente estudada como um material resistente a alta temperatura. O ponto eutético da liga corresponde a 8,5 % em massa de Si. No entanto, há pouca informação disponível sobre os aspectos estruturais e cinéticos de oxidação a alta temperatura.

Tratamentos térmicos são geralmente adotados para aumentar a ductilidade e a tensão de ligas eutéticas, modificando o seu comportamento e microestrutura de solidificação. É possível melhorar as propriedades mecânicas de grandes quantidades de materiais de modo a aumentar algumas propriedades como por exemplo: resistência à oxidação e ao desgaste, que estão relacionados a natureza da superfície. Além disso, o método é de baixo custo e fácil de implementação.

## **2.4 - Passivação e o Filme Passivante**

A passivação refere-se a perda de reatividade química de certos metais e ligas sob condições ambientais particulares. Nesta situação os metais e ligas tornam-se essencialmente inertes e atuam como metais nobres como o ouro e a platina [23,24].

As curvas de polarização, como exemplificada na Figura 9, permitem pela observação da magnitude dos valores numéricos medidos e pelas formas exibidas que se façam análises preliminares confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em andamento.



**Figura 9.** Exemplo de curva de polarização: (A) região catódica; (B) região de dissolução ativa, (C) região de transição ativo-passiva, (D) região de passivação, (E) região de transpassivação (Fonte: GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 2003).

O comportamento do estado ativo-passivo de um metal é convenientemente dividido em três regiões: ativo, passivo e transpassivo. A partir de potenciais crescentes, a região (A) é representativa da diminuição da corrente e indica que não ocorre nesta etapa oxidação do metal. Na região ativa (B), o comportamento do metal apresenta as características previsíveis de um metal não passivado. Sendo assim, o potencial é mais positivo, o metal segue o comportamento típico de Tafel e a velocidade de corrosão aumenta exponencialmente. Em potenciais mais positivos quando atingido um valor de corrente crítica (C), a velocidade de dissolução anódica diminui para um valor muito pequeno e permanece essencialmente independente do potencial numa faixa considerável de potenciais. Esta é a chamada região passiva (D). Finalmente, em potenciais ainda mais positivos, a dissolução do metal aumenta novamente com o aumento do potencial na região de transpassivação (E). Uma importante característica da transição ativo-passivo de um metal é a posição destas densidades de correntes máximas caracterizadas por um potencial de passivação  $E_p$  e pela densidade de corrente anódica crítica  $i_{crit}$  para a passividade [24,44].

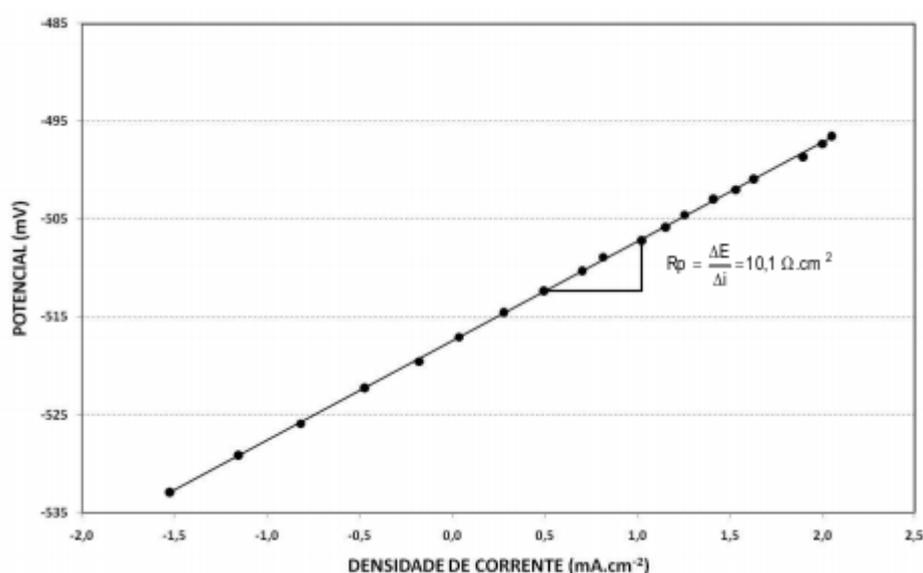
O composto passivante é frequentemente formado pela reação direta entre o metal e o eletrólito, enquanto o eletrólito não está saturado com este composto passivante.

Em alguns casos, a quimissorção do ânion é observada como um precursor da formação do filme. Acima do potencial de equilíbrio de formação, o filme cresce por transferência do metal dentro do filme, por condução iônica ao longo do filme e por transferência de íons entre o filme e o eletrólito. Neste caminho, um filme não poroso e compacto é produzido. Filmes porosos que podem formar-se pela precipitação a partir do eletrólito supersaturado permitem o contato entre o metal e o eletrólito e não são passivantes, no sentido que a taxa de corrosão média cai em potenciais positivos [24,45].

## 2.5 - Técnicas Eletroquímicas

### 2.5.1 - Polarização Potenciodinâmica

Segundo Paranhos [46] a resistência de polarização ( $R_p$ ) é definida como a resistência do substrato a oxidação, submetido a um potencial externo. A taxa de corrosão está diretamente relacionada a ela, podendo ser calculada. Esta técnica envolve a obtenção de dados de corrente à medida que o potencial varia (polarização) em torno do potencial de corrosão.  $R_p$  é determinado, calculando-se a inclinação da região linear do gráfico versus densidade de corrente, como mostrado na Figura 10.



**Figura 10.** Gráfico típico de Resistência de Polarização (Fonte: PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, 2010).

$R_p$  é obtida a uma baixa velocidade de varredura ( $v$ ), no ponto em que  $i = 0$ , como mostrado na equação (1).

$$R_p = \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, vv \rightarrow 0} \quad (1)$$

A densidade de corrente é dada por  $i$ . Com o valor da resistência de polarização pode-se calcular a densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) usando-se a expressão (2):

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

Desta expressão observa-se que  $R_p$  é inversamente proporcional à taxa de corrosão. O termo  $B$  é denominado coeficiente de Stern-Geary. Este coeficiente resulta da combinação entre as constantes de Tafel anódica e catódica ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ), sendo calculado pela equação (3).

$$B = \frac{\beta_a * \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (3)$$

Substituindo-se a equação (3) na (2), tem-se a densidade de corrente de corrosão expressa pela equação (4).

$$i_{corr} = 10^6 \frac{\beta_a * \beta_c}{2,303 * R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (4)$$

onde:

$R_p$  em  $\Omega.cm^2$

$I_{corr}$  em  $\mu A.cm^{-2}$

$B$  em V

A linearidade da curva, próxima ao potencial de corrosão, é mais acentuada quando os valores das constantes de Tafel são relativamente altos. Similarmente, quanto menores forem os valores destas constantes, menor será o intervalo de linearidade.

Uma vez que se determine a densidade de corrente de corrosão, esta pode ser facilmente convertida para taxa de corrosão (TC) pela lei de Faraday, desde que sejam conhecidas a massa equivalente (EW) e a densidade ( $\rho$ ) do metal que está sendo corroído.

De acordo com Wolyneec [47] *Apud* Paranhos [46] resistência de polarização linear indica a resistência que um material exposto a determinado eletrólito, oferece à oxidação quando da aplicação de um potencial externo [46,47]. Desta forma, um valor alto de  $R_p$  indica que o material não é suscetível à corrosão enquanto um baixo valor indica um alto potencial de corrosão.

### 2.5.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Segundo Wolyneec [47], *Apud* Silva [48] o método onde se aplica um potencial em corrente alternada com diferentes valores de frequência é conhecido por impedância eletroquímica ou como espectroscopia de impedância eletroquímica. Este método apresenta diversas vantagens em relação as técnicas de corrente contínua, sendo entre elas:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica podem ser determinadas numa mesma medida.

Uma das limitações do método é a de que ele determina somente a resistência de polarização, os coeficientes de Tafel têm que ser determinados por outros métodos [47,48]. A teoria da impedância eletroquímica é bem desenvolvida no campo da teoria de corrente alternada que descreve um circuito de uma corrente alternada ou um potencial em função da frequência.

De acordo com a Lei de Ohm (Equação 5) [48], aplica-se um potencial (E) a um circuito, resultando numa corrente (I), e determinando uma resistência (R), ou determinando um termo quando conhecido os outros dois, sendo que um resistor é o único elemento que impede o fluxo de elétrons no circuito.

$$E = R I$$

(5)

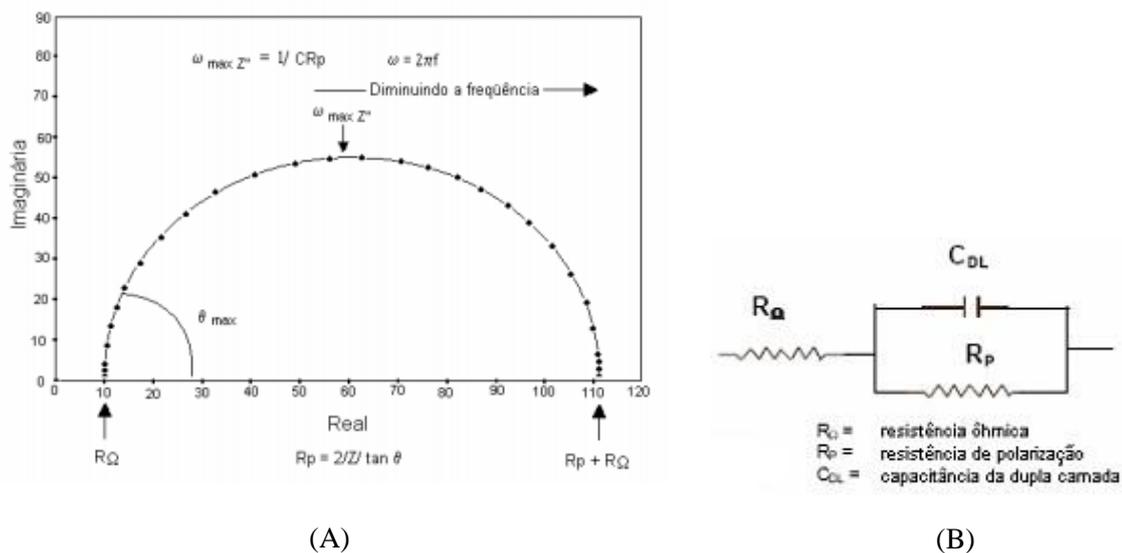
Já para corrente alternada, onde a frequência não é zero, tem-se a Equação 6:

$$E = I Z \quad (6)$$

Na Equação 6, E e I são definidos como potencial e corrente, respectivamente. Z é definido como impedância, um sistema equivalente a resistência no sistema corrente alternada. A impedância, similar a resistência, também é medida em Ohms ( $\Omega$ ). Além dos resistores, ainda estão presentes capacitores e indutores, os quais também impedem o fluxo de elétrons no circuito [48].

Em uma célula eletroquímica, cinética do eletrodo, reações químicas e a difusão da solução impedem o fluxo de elétrons, e podem ser considerados análogos aos resistores, capacitores e indutores.

Existem algumas formas de se representar os dados de impedância, sendo as principais os diagramas no Plano Complexo (ou Nyquist) e o de Bode [48,49]. O diagrama de Nyquist, como mostra a Figura 11 (A) e (B) seu circuito elétrico equivalente, tem como abscissa a componente real da impedância ( $Z'$ ) e como ordenada a componente imaginária da impedância ( $Z''$ ).

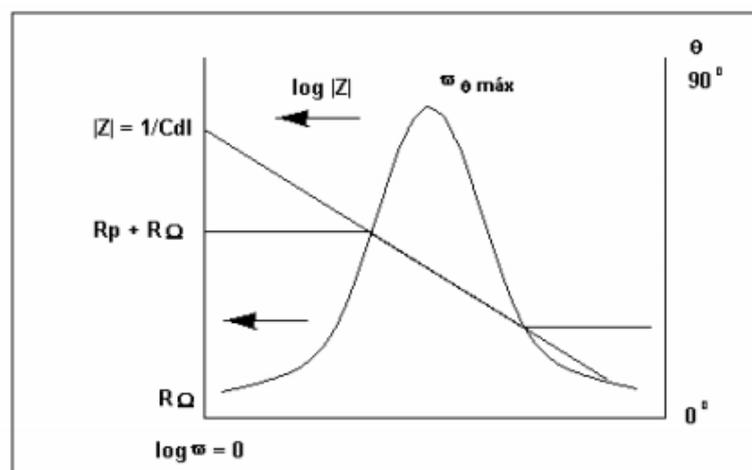


**Figura 11.** Diagrama de (A) Nyquist para um sistema eletroquímico simples e (B) circuito elétrico equivalente com o Nyquist apresentado (Fonte: SILVA, Aleksandra Gouveia Santos Gomes da. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2007).

Observa-se em frequências altas, o valor da impedância é quase que a integral criada pela resistência ôhmica ( $R\Omega$ ) e em frequências mais baixas o valor se aproxima da resistência pura, onde o valor é ( $R\Omega + R_p$ ).

Uma das vantagens deste diagrama é que o formato da curva possibilita visualizar os efeitos da resistência ôhmica, onde a altas frequências pode-se extrapolar o semicírculo para a esquerda até interceptar o eixo real e encontrar o valor da resistência ôhmica. Porém, o diagrama de Nyquist apresenta algumas desvantagens, como a frequência não aparece de forma explícita, e ainda, apesar da resistência ôhmica e a resistência de polarização poderem ser obtidas facilmente, o valor da capacitância só pode ser calculado após obter as informações da frequência.

Outra representação bastante utilizada é o diagrama de Bode, como mostra a Figura 12, onde examinado diretamente o módulo da impedância ( $|Z|$ ) e o ângulo de fase ( $\theta$ ), em função da frequência. Pela curva  $\log |Z|$  vs  $\log \omega$  pode-se obter os valores de  $R\Omega$  e  $R_p$ . Em altas frequências a resistência ôhmica é que domina e o  $\log R\Omega$  pode ser obtido pelo patamar em altas frequências, já para baixas frequências, a resistência de polarização também contribui, assim o  $\log (R\Omega + R_p)$  é obtido no patamar de baixas frequências.

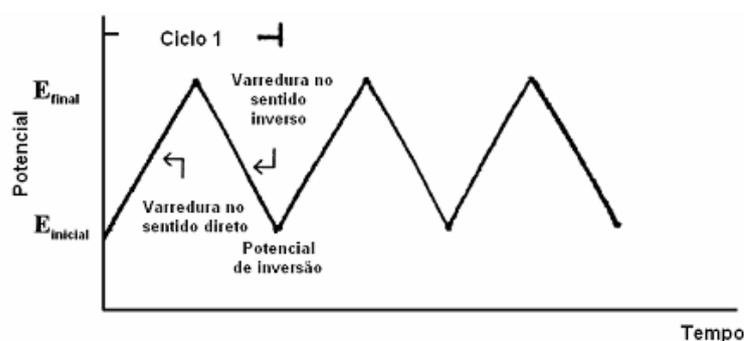


**Figura 12.** Diagrama de Bode para sistema eletroquímico simples (Fonte: SILVA, Aleksandra Gouveia Santos Gomes da. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2007).

O diagrama de Bode ainda mostra o ângulo de fase,  $\theta$ , sendo que o mesmo em altas e baixas frequências ele chega perto de zero, e em frequências intermediárias, o  $\theta$  aumenta com o aumento da componente imaginária [48,49].

### 2.5.3 - Voltametria Cíclica

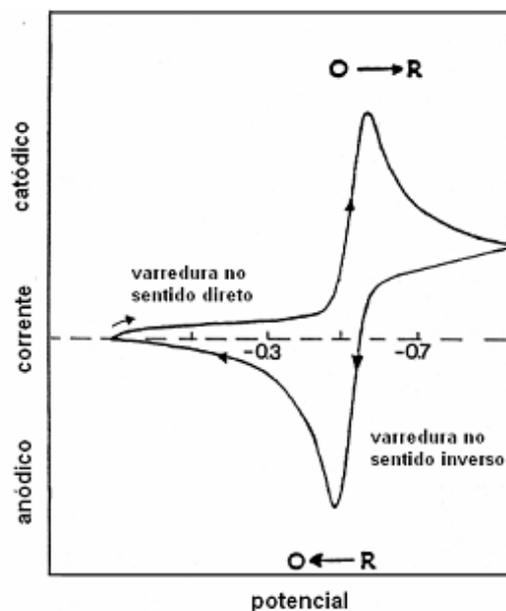
De acordo com Brett [50] *Apud* Silva [48] de todos os métodos disponíveis para estudar processos em eletrodos, a voltametria cíclica é a mais utilizada. A técnica consiste na aplicação de um potencial ao eletrodo variando continuamente com o tempo e em um potencial pré-determinado o sentido da varredura é invertido [48,50]. A perturbação realizada no sistema pela aplicação de potencial é caracterizada pela curva da Figura 13 [48].



**Figura 13.** Perturbação em um experimento de voltametria cíclica (Fonte: SILVA, Aleksandra Gouveia Santos Gomes da. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2007).

A perturbação ocasiona as reações da oxidação ou da redução de espécies eletroativas na solução, possivelmente a adsorção de espécies de acordo com o potencial, e em uma corrente capacitiva devido ao carregamento da dupla camada. Seu uso principal é diagnosticar mecanismos de reações eletroquímicas, para a identificação da espécie atual na solução e para a análise semi-quantitativa da taxa de reação [50].

A Figura 14 ilustra a resposta esperada para um par redox reversível para um único ciclo de varredura [51].



**Figura 14.** Voltamograma típico para um par redox reversível  $O + ne^- \leftrightarrow R$  (Fonte: SILVA, Aleksandra Gouveia Santos Gomes da. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2007).

Segundo Silva [48] esta técnica é caracterizada pela variação de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, tendo como resposta a corrente que flui do eletrodo de trabalho para o contra eletrodo. A curva resposta corrente vs potencial é denominada voltamograma. Dependendo das informações requeridas pode-se realizar um ou mais ciclos de varredura [48].

### **3 - OBJETIVOS**

#### **3.1 - Objetivo Geral**

- Investigar o comportamento eletroquímico das ligas de Ti-4Si e Ti-12Si em NaCl 3,5 % (m/v) e Etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v), submetidos as condições de corrosão.

#### **3.2 - Objetivos Específicos**

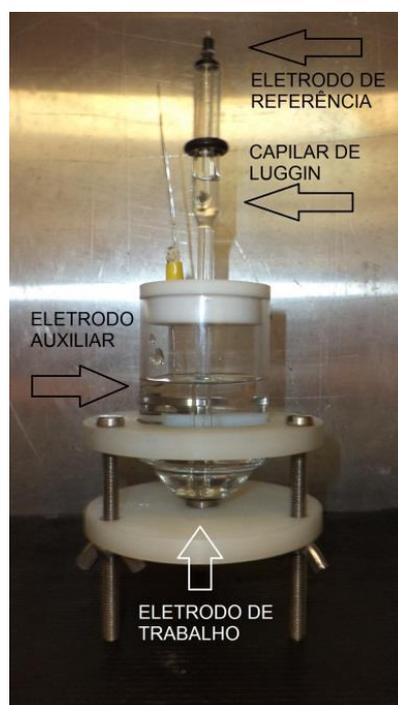
- Análise metalográfica para investigação da estrutura das ligas por meio de Microscopia Óptica.
- Investigar a possível formação da camada de óxido passiva em solução de NaCl 3,5 % (m/v) e Etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v) empregando as técnicas de Polarização Potenciodinâmica, Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).
- Analisar a influência da porcentagem de silício nos resultados de corrosão e nas estruturas das mesmas, empregando a técnica Microscopia Óptica.

## 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 - Materiais Utilizados

#### 4.1.1 - Célula eletroquímica

Os experimentos foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica padrão para polarização. A Figura 15 apresenta a célula eletroquímica utilizada nas medidas.



**Figura 15.** Ilustração da célula eletroquímica  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$  ( $3 \text{ mol.l}^{-1}$ ), utilizada nos ensaios eletroquímicos em  $\text{NaCl}$  3,5% (m/v) e Etilenoglicol 40 % (v/v) em  $\text{NaCl}$  3,5 % (m/v).

Essa célula consiste em um cilindro com a base em forma de funil de vidro, dimensões aproximadas de 5 cm x 5 cm x 8 cm (comprimento x largura x altura), apresentando um volume útil de aproximadamente 100 ml de solução, com uma tampa, na parte superior, de Teflon<sup>®</sup> o qual possui três orifícios destinados a adaptar os eletrodos de referência (ER) e contra eletrodo (CE) e um terceiro orifício para uma possível desaeração. Uma abertura circular no fundo com um o-ring de borracha para vedação, de dimensões 1,0 cm de diâmetro externo e 0,8 cm de diâmetro interno, com uma área de exposição

aproximada de  $0,50 \text{ cm}^2$ , para a inserção do eletrodo de trabalho (ET). O eletrodo de trabalho localizava-se em contato com a solução no interior da célula ao ser pressionado contra o o-ring, utilizando-se de uma base de Teflon<sup>®</sup> com um anel no centro de aço inox, acoplada a célula eletroquímica, que era utilizado também como o contato elétrico com o eletrodo de trabalho.

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de prata/cloreto de prata ( $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(sat)}$ ),  $\text{KCl}_{(3\text{mol.l}^{-1})}$ . Esse eletrodo constituiu de um tubo de vidro de 5 cm de diâmetro interno, no qual é colocado um fio de prata em contato com cloreto de prata saturado imerso em uma solução de cloreto de potássio  $3 \text{ mol.l}^{-1}$ .

O eletrodo auxiliar ou contra eletrodo (CE) consistiu de um fio de prata em espiral recoberto por platina de aproximadamente 4 cm.

O eletrodo de trabalho (ET) consiste em uma barra cilíndrica de Ti-4Si e Ti-12Si, cortada em discos de 5 mm de espessura e 12,72 mm de diâmetro para a liga Ti-4Si e 5 mm de espessura e 12,96 mm de comprimento para a liga Ti-12Si, conforme mostrado na Figura 16.



**Figura 16.** Eletrodos de trabalho. (A) Ti-4Si e (B) Ti-12Si.

### 4.1.2 - Eletrólitos

Os eletrólitos utilizados foram as soluções de NaCl 3,5 % (m/v) para se estudar as regiões de passivação, ativação e repassivação das ligas de Titânio e Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v) para sua influência na região de passivação e repassivação do óxido de titânio.

### 4.1.3 - Equipamentos

O estudo da estabilidade dos óxidos e a caracterização elétrica das superfícies metálicas foram realizados utilizando-se medidas eletroquímicas. O equipamento utilizado foi um Potenciostato/Galvanostato modelo Autolab PGSTAT 302 N, controlado pelo software computacional GPES 4.9.006 e FRA 4.9.006, conforme ilustrado na Figura 17.



**Figura 17.** Equipamento potenciostato-galvanostato, AUTOLAB - modelo PGSTAT302N.

## 4.2 - Procedimento Experimental

### 4.2.1- Preparação das amostras e soluções

Inicialmente foram preparadas as soluções de NaCl 3,5% (m/v), e 60% NaCl 3,5% (m/v) com 40% Etilenoglicol (v/v). Em seguida as amostras das ligas de titânio Ti-4Si e Ti-12Si foram preparadas de maneira a apresentarem suas superfícies isentas de imperfeições no seu aspecto visual. A técnica de lixamento da superfície empregada foi a manual, com lixa d'água de granulometria 320, 600 e 1200, respectivamente. Após a preparação da superfície, as amostras foram lavadas abundantemente com água destilada

e colocadas no ultrassom com etanol e posteriormente água destilada para remoção de possíveis vestígios da lixa ou da própria liga. Após secadas em papel toalha fino, foram feitas microscopias ópticas, antes e depois de cada medida. Foram utilizados os aumentos de: 10 X, 100 X, 400 X e 600 X. O mesmo procedimento foi repetido para as regiões estudadas: potencial de corrosão, zona passiva e repassivação.

#### **4.2.2 -Técnicas Eletroquímicas**

##### **4.2.2.1 - Polarização Potenciodinâmica**

As medidas de polarização linear foram realizadas no intervalo de -1 V a 3,0 V, com velocidade de varredura de 1,0 mV/s, em NaCl 3,5% (m/v) e Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v) a fim de se estudar a influência do meio diante da corrosão. O que permitiu descobrir: o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ) utilizando-se as extrapolações por Tafel.

##### **4.2.2.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – (EIE)**

Conhecidos os valores de potenciais de corrosão, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) na amostra nos dois meios citados. Aplicou-se como potencial inicial o potencial de corrosão, observado na polarização e depois aproximadamente nos potenciais de 1,5 V; 1,8 V e 2,5 V, com perturbação AC de amplitude igual a 10 mV numa faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz.

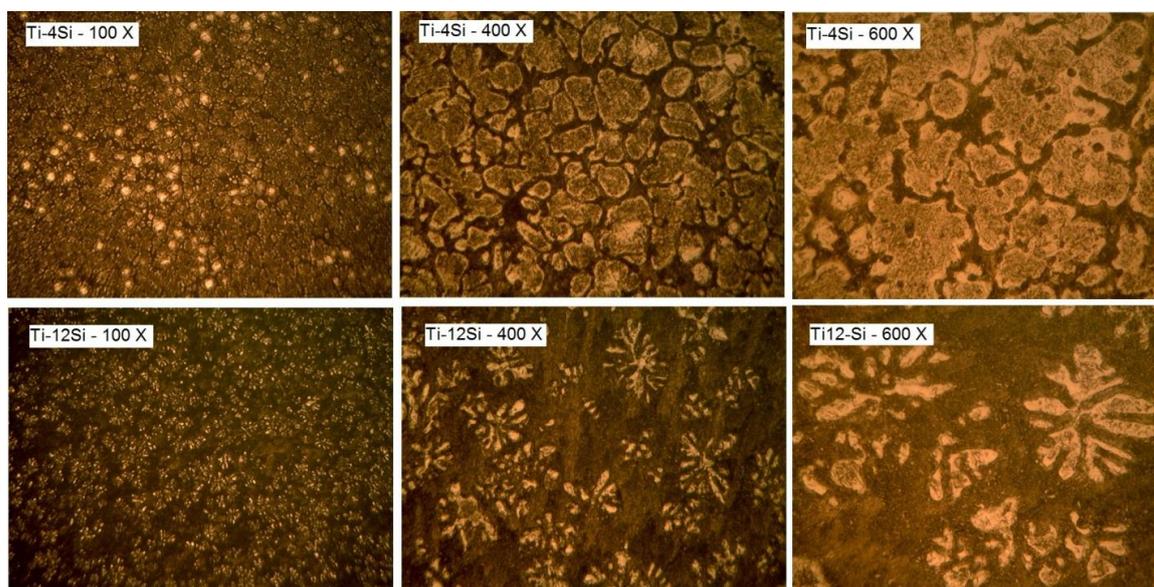
##### **4.2.2.3 – Voltametria Cíclica (VC)**

Os ensaios de Voltametria Cíclica, possibilitaram o estudo do comportamento da corrente em função do tempo, para o potencial aplicado. Os picos de oxidação e redução foram estudados numa velocidade de  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , com intervalo de potenciais de -1,5 a 3,0 a -1,5 V nos dois meios citados.

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

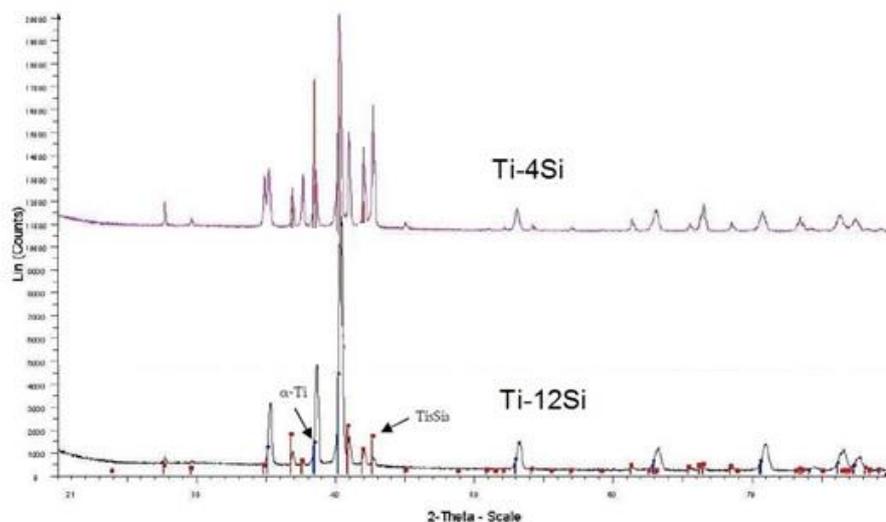
### 5.1- Metalografia e Raios-X

As amostras Ti-4Si e Ti-12Si, foram submetidas ao ataque em HF 0,5% (v/v), para posterior análise de suas estruturas, no Microscópio Óptico (MO). As microscopias das ligas Ti-4Si e Ti-12Si foram feitas nos aumentos de 100, 400 e 600 X, conforme ilustra a Figura 18.



**Figura 18.** Micrografias ópticas das ligas Ti-4Si e Ti-12Si, nos aumentos de 100, 400 e 600 X.

Com a análise das micrografias e no diagrama de raios-X cedido (Figura 19), observa-se uma estrutura do tipo colônia eutética, consistindo de uma mistura eutética finamente dividida de  $\alpha$ -Ti e  $Ti_5Si_3$ , de acordo com o diagrama de fase de Ti-Si [52].

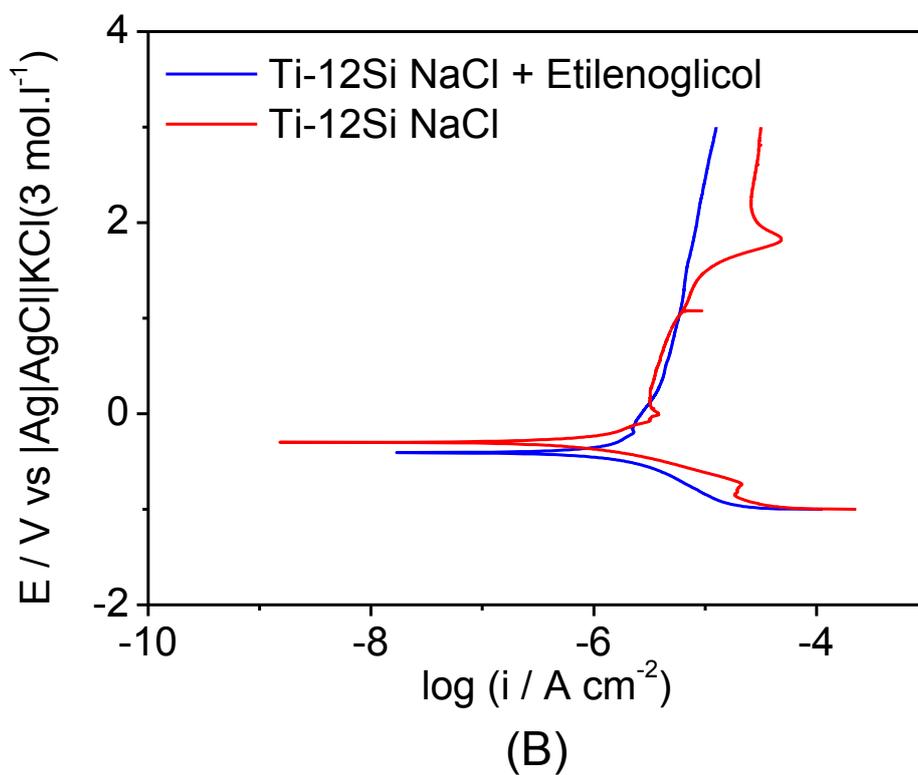
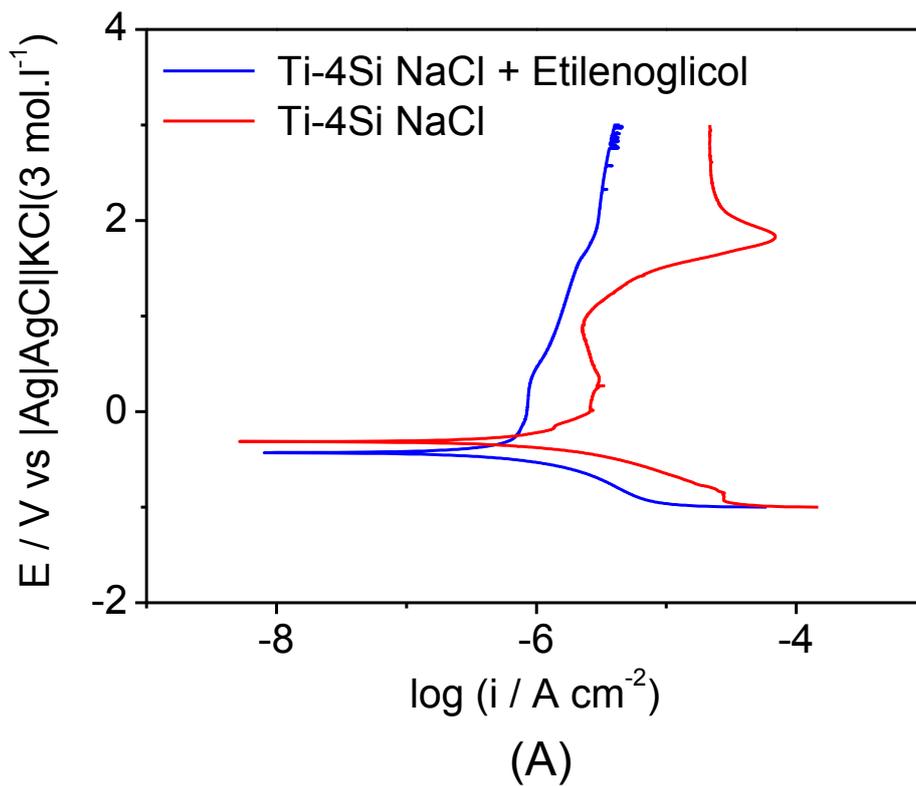


**Figura 19.** Diagrama de raios-X, para as ligas: Ti4-Si e Ti-12Si.

As características das estruturas eutéticas podem variar de acordo com o corte da liga, e com o teor de silício. As partículas presentes nas microestruturas são quase equiaxiais e as ligas de Ti-Si possuem maior resistência do que o Ti puro [2]. Além disso, o aumento de  $Ti_5Si_3$ , no caso a liga de Ti-12Si aumenta a resistência à fadiga e formação de fissuras [53]. A partir das microestruturas, as propriedades de corrosão das ligas de Ti-Si devem ser correlacionada com  $\alpha$ -Ti e  $Ti_5Si_3$  intermetálico.

## 5.2 - Curvas de Polarização Anódica

Na Figura 20 (A) e (B) verifica-se um comparativo entre as curvas de Polarização Anódica obtidas para as ligas de Ti-4Si e Ti-12Si em NaCl 3,5% (m/v) e Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v). A fim de se estudar a influência do eletrólito na região passiva.



**Figura 20.** Curvas de Polarizações Anódicas para as ligas (A) Ti-4Si e (B) Ti-12Si em Etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5% (m/v), e NaCl 3,5 % (m/v) e  $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$ .

Pode-se observar que para a liga Ti-4Si (Figura 20-A), em meio de Etilenoglicol, existe uma região passiva que inicia logo após o potencial de corrosão e vai até 3 V sem alterações na corrente elétrica. O mesmo acontece para a liga Ti-12 Si (Figura 20 – B). Este fenômeno está associado ao meio em que o ensaio foi realizado, mostrando que não há uma grande agressividade do Etilenoglicol na superfície do metal.

Já os ensaios realizados para as duas ligas em meio de NaCl 3,5 %, apresentam uma região passiva, logo após o potencial de corrosão. Esta região alcança potenciais próximos a 1,5 V, ocorrendo um pico de corrente que possivelmente está associada ao crescimento de uma nova camada de óxido, possivelmente de TiO<sub>2</sub>, com estrutura diferente da primeira camada. A Tabela 2 apresenta os valores de E<sub>corr</sub>, I<sub>corr</sub>, R<sub>p</sub>, em NaCl 3,5 % (m/v) e Etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v), retirados das curvas de polarização, para as ligas de Ti-4Si e Ti-12Si.

**Tabela 2.** Parâmetros de Corrosão provenientes das curvas de polarização em NaCl 3,5 % (m/v) e Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5% (m/v)

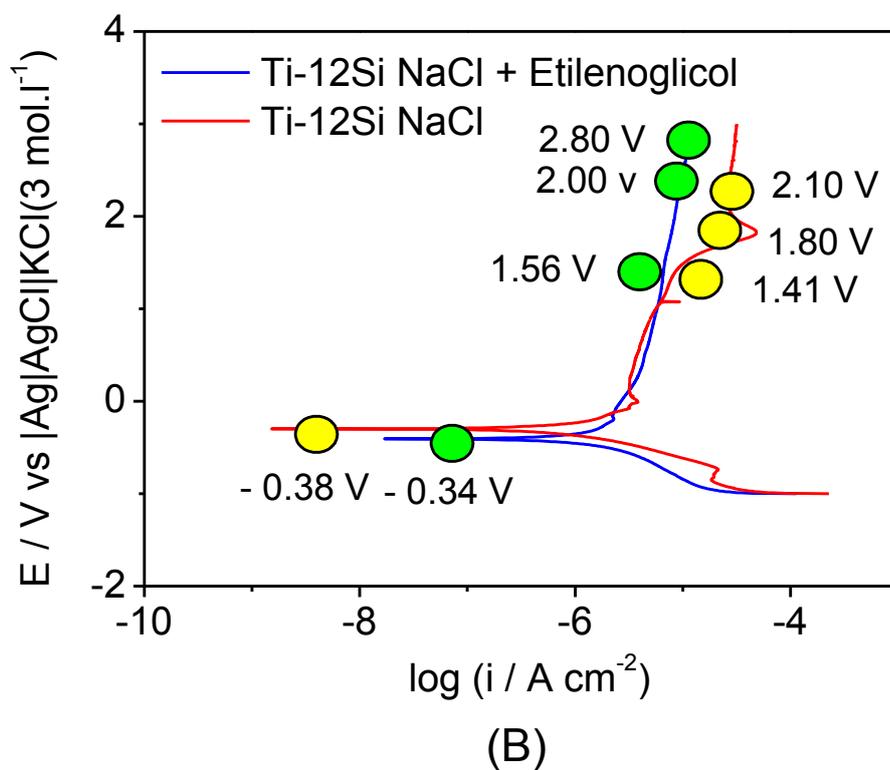
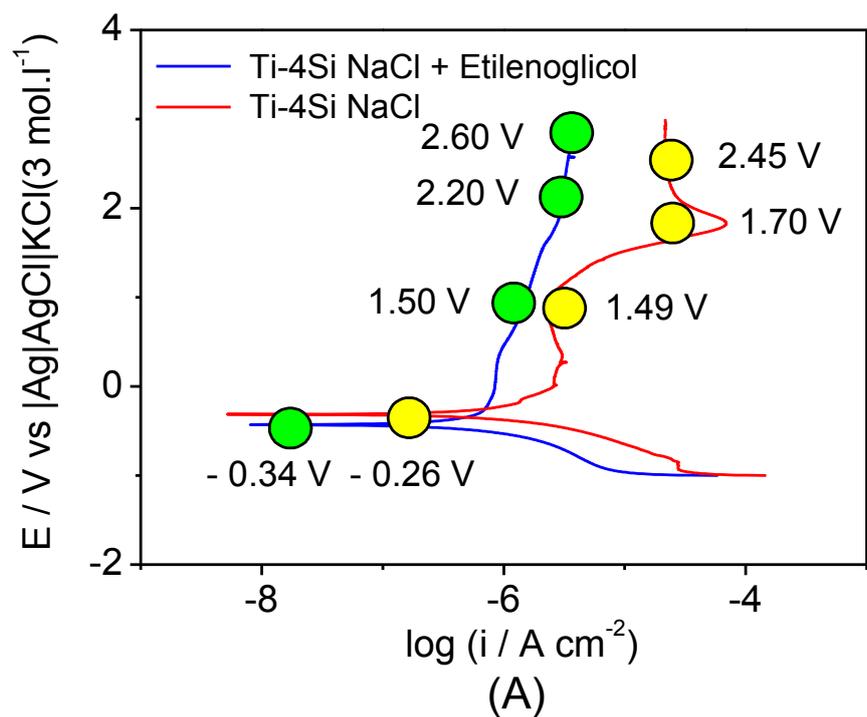
<b>Ligas</b>	<b>E<sub>corr</sub> (V)</b>	<b>I<sub>corr</sub> (μA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>R<sub>p</sub> (kΩ cm<sup>2</sup>)</b>
<b>Ti-4Si - NaCl</b>	- 0,31	0,63	75,40
<b>Ti-4Si - NaCl + Etilenoglicol</b>	- 0,44	0,32	134,70
<b>Ti-12Si - NaCl</b>	- 0,32	0,98	52,99
<b>Ti-12Si - NaCl + Etilenoglicol</b>	- 0,38	0,72	65,84

Os potenciais de corrosão para todas as ligas, e para os dois meios estudados, são praticamente idênticos, mas as correntes de corrosão são baixas, para o meio de Etilenoglicol, indicando que as ligas estudadas são resistentes à corrosão neste meio.

### **5.3 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

De acordo com Silva [48], a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é considerada uma importante técnica de análise para a investigação do comportamento eletroquímico de filmes passivos [48].

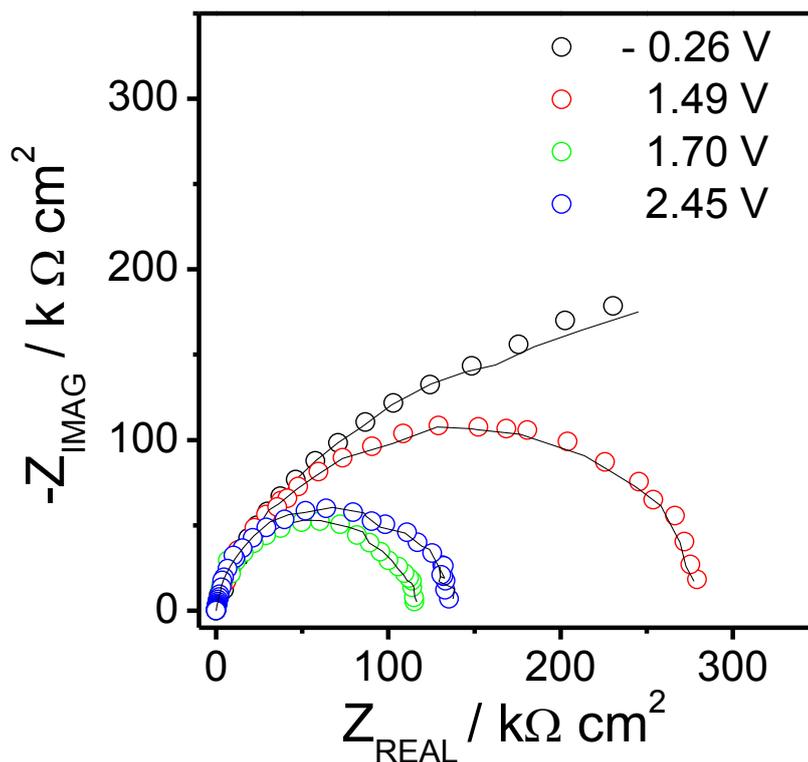
Os espectros de EIE foram medidos, logo após a polarização, até o respectivo potencial das regiões de passivação e repassivação para explicar os fenômenos ali associados, conforme ilustra a Figura 21 (A) e (B). As medidas de EIE foram realizadas em NaCl 3,5% (m/v) e Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v), a partir do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) até na região de 2,50 V (repassivação).



**Figura 21.** Esquema ilustrativo dos pontos de medidas de EIE. Polarizações Anódicas no intervalo de -1,0 V a 3,0 V e  $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$ . (A) Ti-4Si e (B) Ti-12Si em Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v).

### 5.3.1 - Ti-4Si em NaCl

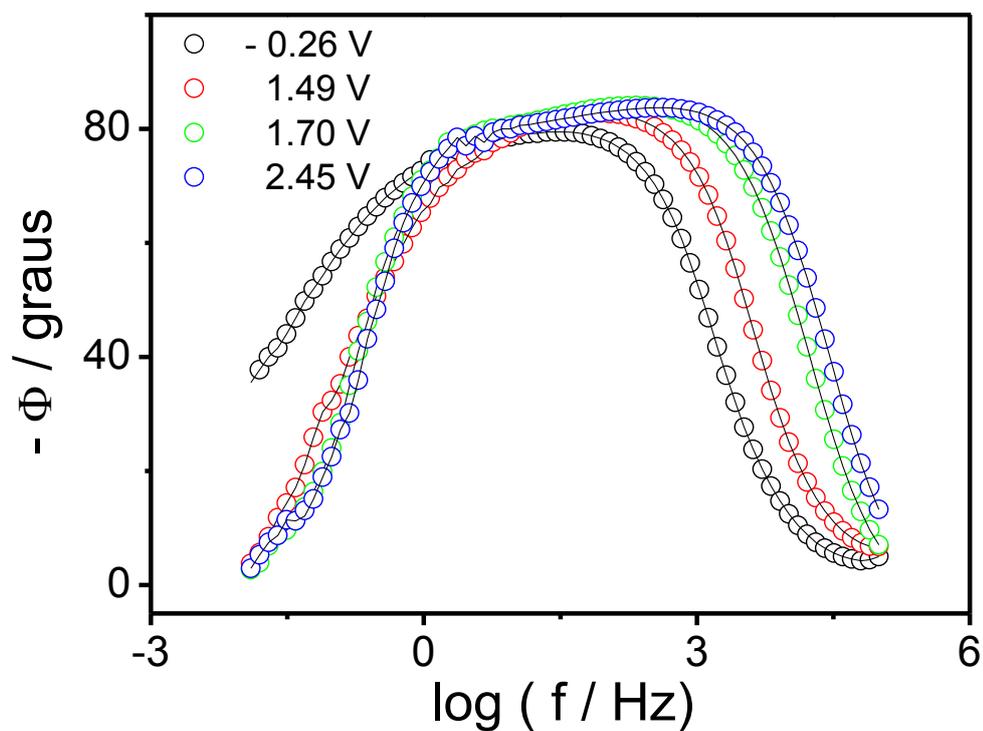
As Figuras 22 e 23, apresentam os espectros de EIE, após polarização anódica partindo-se do potencial de corrosão, até a região de 2,45 V, da liga Ti-4Si em NaCl 3,5 % (m/v).



**Figura 22.** Diagrama de Nyquist, obtido em NaCl 3,5 % (m/v) para a liga Ti-4Si, no intervalo de - 0,26 V a 2,45 V.

Observa-se que após o potencial de corrosão até o potencial de 1,49 V, ocorre uma diminuição no arco capacitivo (Figura 22). Esta redução da capacitância com o aumento do potencial aplicado, provavelmente corresponde ao início da corrosão do filme de  $\text{TiO}_2$  que se forma espontaneamente em contato com o ar. E no intervalo de 1,49 a 1,70 V há uma expressiva diminuição no arco capacitivo que provavelmente corresponde ao início de uma dissolução do metal no interior de poros ou a impedância da reação de liberação de oxigênio. E já no intervalo de 1,70 a 2,45 V, há um aumento no arco capacitivo, indicando uma repassivação, ou seja, a formação de uma nova camada de filme de óxido de titânio

principalmente  $\text{TiO}_2$ , porosa. Segundo Melo [7] *et al.* neste modelo de filme de óxido proposto por outros pesquisadores [7,55-57] seria composto de duas camadas (sendo a camada interna contínua e a camada externa porosa).



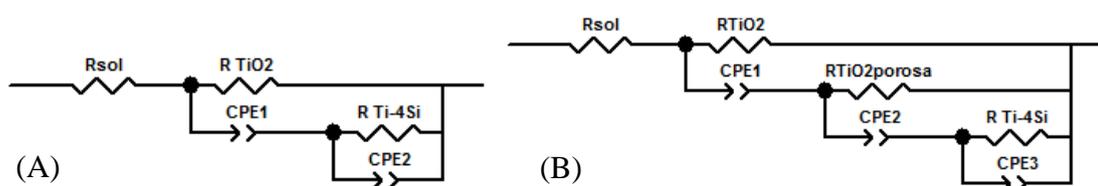
**Figura 23.** Diagrama de Bode ângulo de fase *vs*  $\log(f)$  obtidos em NaCl 3,5 % (m/v) para a liga Ti-4Si, no intervalo de -0,26 V a 2,45 V.

Nos diagramas de Bode ângulo de fase (Figura 23), pode se observar com o aumento do potencial a formação de três constantes de tempo, uma para o filme de  $\text{TiO}_2$  poroso em alta frequência, seguida de uma para o filme de  $\text{TiO}_2$  compacto, e outra para a liga em baixa frequência. Indicando uma proteção da liga pela camada de óxido porosa formada em alta frequência.

### 5.3.1.1 Circuitos elétricos equivalentes

Para a melhor compreensão dos processos físico-químicos analisados, utilizando-se o software Zview<sup>®</sup>, foram feitos ajustes com circuitos elétricos equivalentes para expressar quantitativamente os fenômenos estudados, como: resistência elétrica (R) e elemento de fase constante (CPE).

Nos circuitos simulados  $R_{sol}$  representa a resistência elétrica da solução,  $RTiO_2$  a resistência do filme de óxido de titânio, CPE1 é o elemento de fase constante 1, ou seja, a capacitância não ideal do filme de  $TiO_2$ ,  $RTi-Si$  é a resistência das ligas Ti-Si e CPE2 a capacitância não ideal das ligas Ti-Si. Nas Figuras 24 e 28 (B) CPE2 é a capacitância do filme poroso de  $TiO_2$  e CPE3 é a capacitância das ligas de Ti-Si.



**Figura 24.** Circuitos elétricos equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para a liga Ti-4Si. (A) Potenciais de -0,26; 1,49; 1,70 e (B) 2,45 V.

Nos potenciais de - 0,26; 1,49 e 1,70 V como observado no espectro de Bode da Figura 23 existem apenas duas constantes de tempo sobrepostas parcialmente, sendo que  $RTiO_2$  corresponde ao filme de  $TiO_2$  formado espontaneamente em contato com o ar e  $RTi-4Si$  referente ao substrato no caso a liga de Ti-4Si, como representado no circuito da Figura 24 (A). Já no potencial de 2,45 V da Figura 23, é observada uma terceira constante de tempo, com estrutura porosa em relação ao filme de óxido de titânio, devido a repassivação sofrida pela liga, conforme ilustrado no circuito da Figura 24 (B).

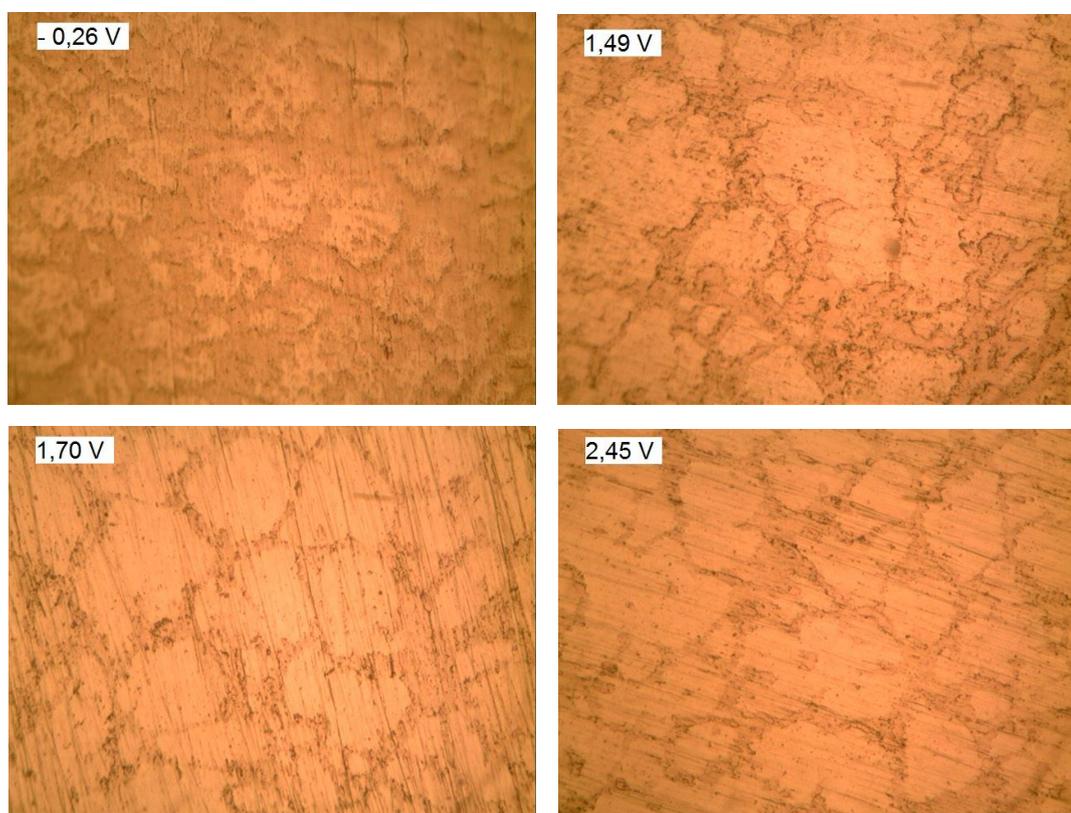
Na Tabela 3 são apresentados os valores dos ajustes do circuito elétrico para a liga Ti-4Si.

**Tabela 3.** Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 24, para a liga Ti-4Si, em NaCl 3,5 % (m/v). Os erros estimados de cada elemento são dados entre parênteses.

Potencial (V)	- 0,26	1,49	1,70	2,45
<b>Rs (<math>\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	21,17 (0,17)	2,90 (0,02)	0,87 (0,01)	0,67 (0,011)
<b>CPE<sub>1</sub>-T (<math>\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}</math>)</b>	17,00 (0,38)	891,87 (43,06)	8.219,9 (239,84)	9.921,7 (280,5)
<b>CPE<sub>1</sub>-P (<math>\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}</math>)</b>	0,90	0,75	0,50	0,45
<b>R TiO<sub>2</sub> (<math>\text{k}\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	443,89 (10,8)	$9,8 \cdot 10^{-3}$ ( $6,0 \cdot 10^{-4}$ )	$11,06 \cdot 10^{-3}$ ( $6,2 \cdot 10^{-5}$ )	$11,72 \cdot 10^{-3}$ ( $4,7 \cdot 10^{-5}$ )
<b>CPE<sub>2</sub>-T (<math>\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}</math>)</b>	24,73 (0,83)	$10,287$ ( $9,8 \cdot 10^{-3}$ )	495,54 (10,80)	677,19 (38,94)
<b>CPE<sub>2</sub>-P (<math>\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}</math>)</b>	0,90	$0,51$ ( $9,8 \cdot 10^{-3}$ )	0,70	0,70
<b>R TiO<sub>2</sub> porosa (<math>\text{k}\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	-	-	-	$6,5 \cdot 10^{-3}$ ( $2,77 \cdot 10^{-4}$ )
<b>CPE<sub>3</sub>-T (<math>\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}</math>)</b>	-	-	-	75,80 (5,34)
<b>CPE<sub>3</sub>-P (<math>\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(a-1)}</math>)</b>	-	-	-	0,9
<b>R Ti-4Si (<math>\text{k}\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	39,99 (3,68)	$3,8 \cdot 10^{-3}$ ( $1,8 \cdot 10^{-4}$ )	$5,18 \cdot 10^{-3}$ ( $1,65 \cdot 10^{-4}$ )	$2,04 \cdot 10^{-3}$ ( $1,7 \cdot 10^{-4}$ )
<b>X<sup>2</sup> (<math>10^{-3}</math>)</b>	4,5	1,16	2,95	1,20

Observando a Tabela 3, pode-se notar que com o aumento do potencial aplicado há uma diminuição na resistência da solução como esperado, e também na resistência do filme de TiO<sub>2</sub> de  $443,89 \text{ k}\Omega\text{cm}^{-2}$  em  $- 0,26 \text{ V}$  para  $11,06 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^{-2}$  em  $1,70 \text{ V}$  comprovando a dissolução do filme de TiO<sub>2</sub> pela diminuição do arco de Nyquist na Figura 22. No potencial de  $2,45 \text{ V}$  a resistência do filme de TiO<sub>2</sub> é praticamente mantida constante sendo  $11,72 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^{-2}$ , devido ao recobrimento parcial pela camada porosa de TiO<sub>2</sub>. Sendo que a mesma apresenta uma resistência de  $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^{-2}$ , ocasionando um pequeno aumento na impedância (Figura 22), devido a terceira constante de tempo como pode ser comprovado pelo espectro de Bode da Figura 23.

A Microscopia Óptica da liga Ti-4Si em NaCl 3,5 % (m/v) com aumento de 600 X após Polarização Potenciodinâmica e EIE, pode ser observada na Figura 25, a seguir.

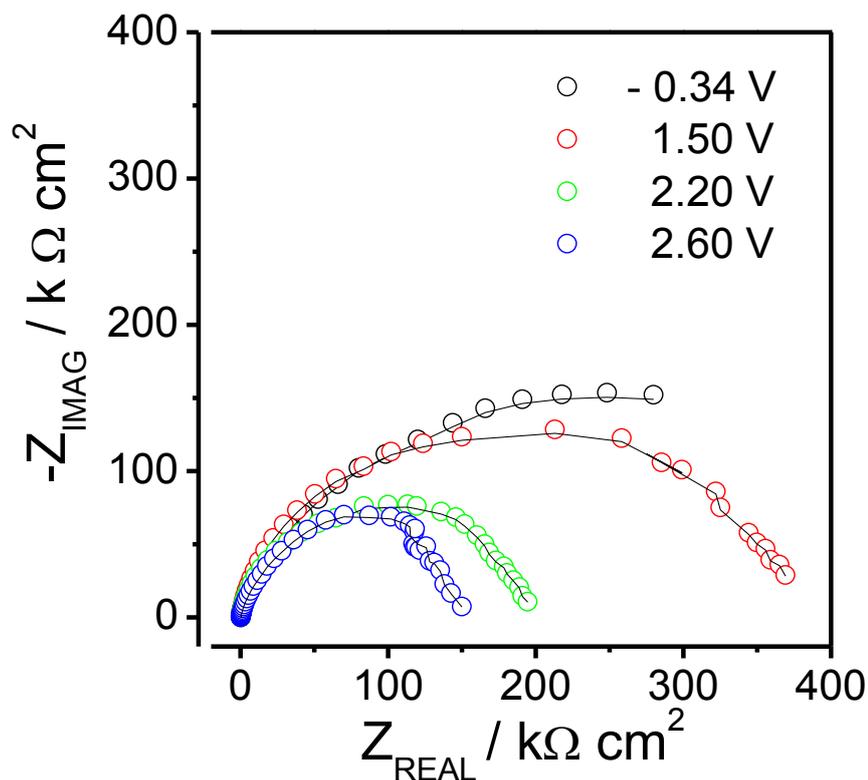


**Figura 25.** Microscopia Óptica com aumento de 600 X da liga Ti-4Si em NaCl 3,5 % (m/v) nos potenciais de: - 0,26; 1,49; 1,70 e 2,45 V.

As micrografias não apresentam diferenças de imagem, em todos os potenciais estudados, indicando que a liga não sofreu ataque corrosivo, em todos os potenciais aplicados.

### 5.3.2 - Ti-4Si em NaCl + Etilenoglicol

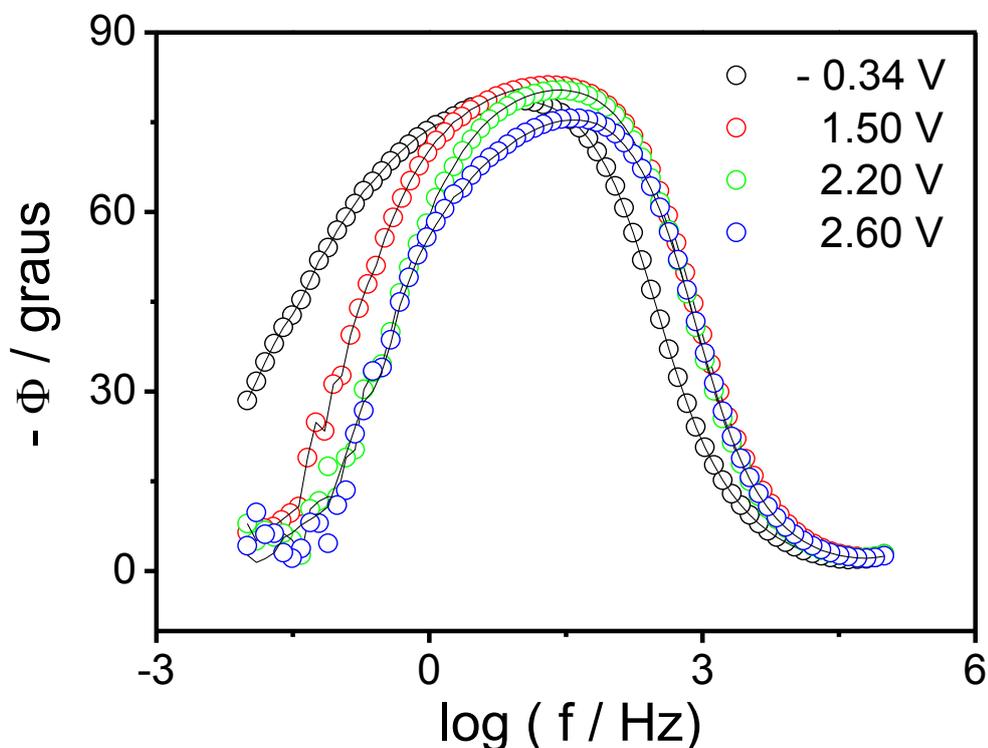
As Figuras 26 e 27 a seguir, apresentam os espectros de EIE, após polarização anódica partindo-se do potencial de corrosão, até a região de 2,60 V, da liga Ti-4Si em Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v).



**Figura 26.** Diagrama de Nyquist, em Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v) para a liga Ti-4Si, no intervalo de -0,34 V a 2,60 V.

Analisando-se os espectros de EIE da Figura 26, podemos constatar que no intervalo de -0,34 a 1,50 V, ocorre uma pequena redução no arco capacitivo devido a corrosão do filme de óxido de titânio formado na liga em contato com o ar. Pode-se notar que no intervalo de 1,50 a 2,20 V ocorre uma maior redução no arco, devido a possível dissolução de  $\text{TiO}_2$  na amostra. Já no intervalo de 2,20 a 2,60 V ocorre uma pequena redução no arco capacitivo, indicando uma dissolução parcial de  $\text{TiO}_2$  na liga, diferentemente da mesma liga em NaCl 3,5% (m/v). Tal fato pode ser atribuído ao filme de Etilenoglicol formado sobre a superfície de  $\text{TiO}_2$  inicial, protegendo parcialmente tal camada, e também

impedindo uma formação significativa da camada  $\text{TiO}_2$  porosa de estrutura diferente, comparado ao meio em  $\text{NaCl}$  3,5 % (m/v).



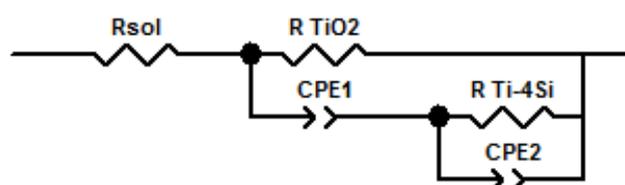
**Figura 27.** Diagrama de Bode ângulo de fase vs  $\log(f)$  em Etilenoglicol 40 % (v/v) em  $\text{NaCl}$  3,5 % (m/v) para a liga Ti-4Si, no intervalo de  $-0,34$  V a  $2,60$  V.

Nos espectros de Bode ângulo de fase (Figura 27), diferentemente do que acontece em  $\text{NaCl}$  3,5%, pode se observar que com o aumento do potencial não houve a formação de três constantes de tempo, apenas duas, indicando a ausência da formação do filme de  $\text{TiO}_2$  poroso, e também há uma pequena corrosão do filme de  $\text{TiO}_2$  inicial, mas sem oxidar a liga pois não há formação de uma terceira constante de tempo expressiva. Sendo que, segundo Fushimi *et al.* [5] o óxido de titânio formado em contato com o ar é geralmente amorfo, mas cristaliza por polarização anódica em potenciais maiores do que 5 V em soluções aquosas [5]. A cristalização ocasiona um fluxo de elétrons através do filme de óxido, permitindo a geração de gás oxigênio [59-61]. Tal fenômeno análogo ocorre em solução de Etilenoglicol. Dessa forma, o aumento da corrente acima de 8 V durante a

primeira varredura anódica deve ser associada a cristalização de óxidos e oxigênio e /ou geração de gás de cloro [5].

### 5.3.2.1 Circuito elétrico equivalente

Nos potenciais de - 0,34; 1,50; 2,20 e 2,60 V como observado nos espectros de Bode da Figura 27 existem apenas duas constantes de tempo sobrepostas parcialmente, sendo que  $RTiO_2$  corresponde ao filme de  $TiO_2$  formado espontaneamente em contato com o ar e  $RTi-4Si$  referente ao substrato no caso a liga de Ti-4Si, como representado no circuito da Figura 28. Diferentemente do meio em NaCl, em etilenoglicol no potencial de 2,60 V não é observada a terceira constante de tempo, com estrutura porosa em relação ao filme de óxido de titânio, devido a formação de um filme orgânico pelo etilenoglicol sobre a liga, impedindo a repassivação, comprovado pelos diagramas de Bode na Figura 27.



**Figura 28.** Circuito elétrico equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para a liga Ti-4Si. Potenciais de: -0,34; 1,50; 2,20 e 2,60 V.

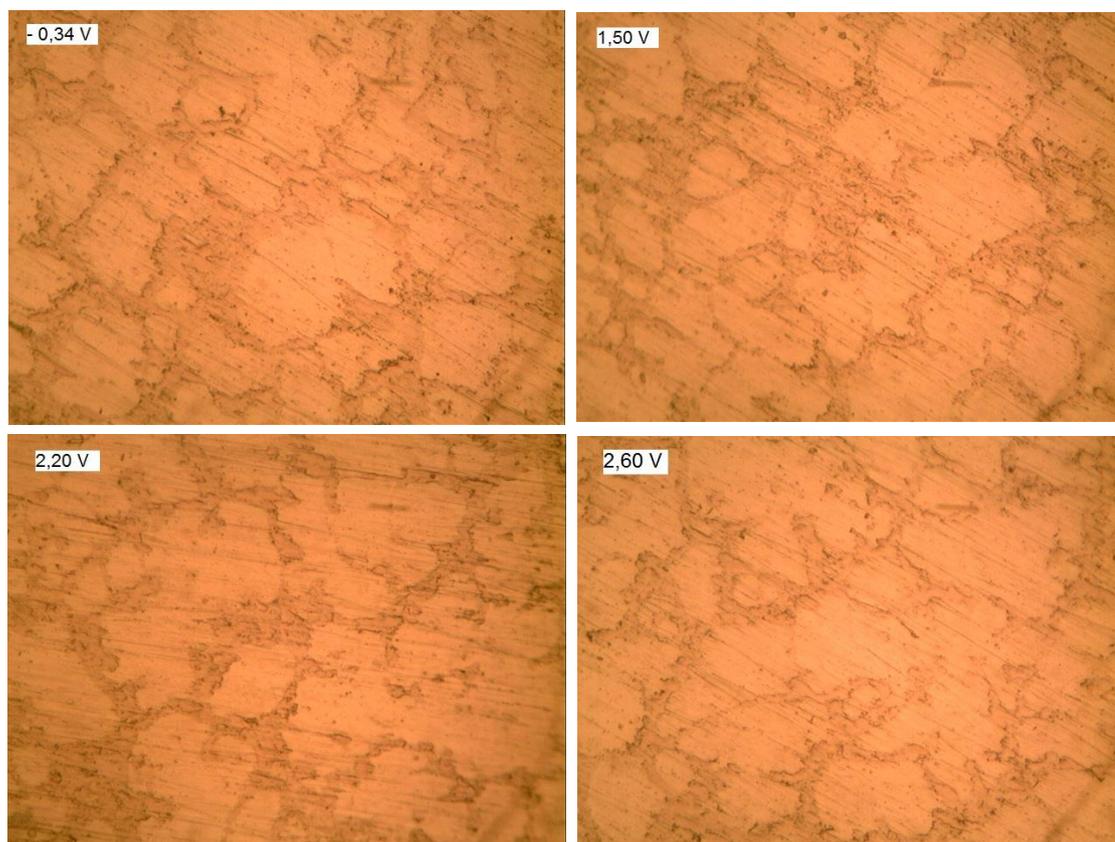
Na Tabela 4 são apresentados os valores dos ajustes do circuito elétrico para a liga Ti-4Si.

**Tabela 4.** Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 29, para a liga Ti-4Si, em NaCl 3,5 % (m/v). Os erros estimados de cada elemento são dados entre parênteses.

Potencial (V)	- 0,34	1,50	2,20	2,60
$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	4,17 (0,007)	4,33 (0,009)	4,77 (0,006)	5,12 (0,008)
$CPE_1-T$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(\alpha-1)}$ )	41.206 (891,59)	17.035 (341,36)	3.940,7 (58,4)	11.872 (222,91)
$CPE_1-P$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(\alpha-1)}$ )	0,5	0,6	0,65	0,6
$R\ TiO_2$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	$9,0 \cdot 10^{-3}$ ( $4,1 \cdot 10^{-5}$ )	$8,6 \cdot 10^{-3}$ ( $3,0 \cdot 10^{-5}$ )	$7,48 \cdot 10^{-3}$ ( $1,9 \cdot 10^{-5}$ )	$3,13 \cdot 10^{-3}$ ( $1,16 \cdot 10^{-4}$ )
$CPE_2-T$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(\alpha-1)}$ )	8.770,1 (191,42)	3.534,1 (62,3)	11.786 (202,61)	2.264,1 (59,50)
$CPE_2-P$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(\alpha-1)}$ )	0,7	0,7	0,7	0,8
$R\ Ti-4Si$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	$4,40 \cdot 10^{-3}$ ( $1,3 \cdot 10^{-4}$ )	$5,20 \cdot 10^{-3}$ ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ )	$5,17 \cdot 10^{-3}$ ( $1,37 \cdot 10^{-4}$ )	$3,13 \cdot 10^{-3}$ ( $1,16 \cdot 10^{-4}$ )
$X^2$ ( $10^{-3}$ )	0,6	0,7	0,5	0,8

Observando a Tabela 4, pode-se notar que com o aumento do potencial aplicado há um aumento na resistência da solução, situação esta, diferente do que ocorre em NaCl, devido aos resíduos orgânicos decorrentes da oxidação sofrida pela solução. Já em etilenoglicol ocorre uma redução gradativa na resistência do filme de  $\text{TiO}_2$  de  $9,0 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^{-2}$  em  $-0,34 \text{ V}$  para  $7,48 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^{-2}$  em  $2,20 \text{ V}$  comprovando a dissolução do filme de  $\text{TiO}_2$  pela diminuição do arco de Nyquist na Figura 26. Diferente do que ocorre em NaCl, em etilenoglicol no potencial de  $2,60 \text{ V}$  a resistência do filme de  $\text{TiO}_2$  reduz para  $3,13 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^{-2}$ , devido a formação do filme de etilenoglicol sobre o filme de  $\text{TiO}_2$ , que adere na camada de  $\text{TiO}_2$  e com o aumento do potencial aplicado é removido parcialmente o filme duplo etilenoglicol/ $\text{TiO}_2$  ocasionando um pequeno decréscimo na impedância (Figura 26) e na resistência elétrica da liga Ti-Si (Tabela 4).

A Microscopia Óptica da liga Ti-4Si em Etilenoglicol 40% (v/v) com aumento de 600 X após Polarização Potenciodinâmica e EIE, pode ser observada na Figura 29.

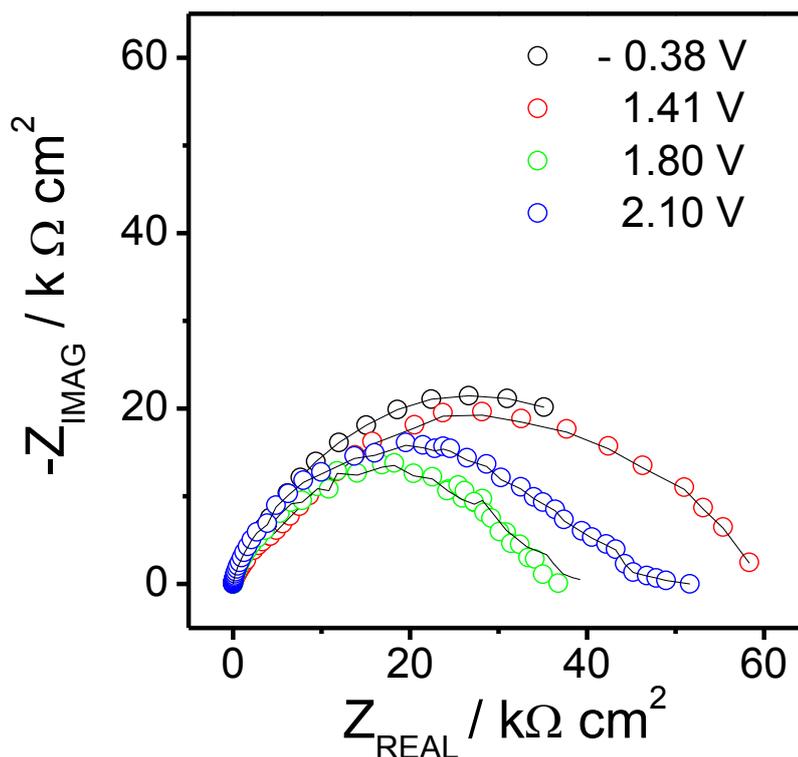


**Figura 29.** Microscopia Óptica com aumento de 600 X da liga Ti-4Si em Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v) nos potenciais de:  $-0,34$ ;  $1,50$ ;  $2,20$  e  $2,60 \text{ V}$ .

Em todos os potenciais aplicados não aparecem pontos de corrosão localizada, indicando que existe uma grande resistência à corrosão.

### 5.3.3 - Ti-12Si em NaCl

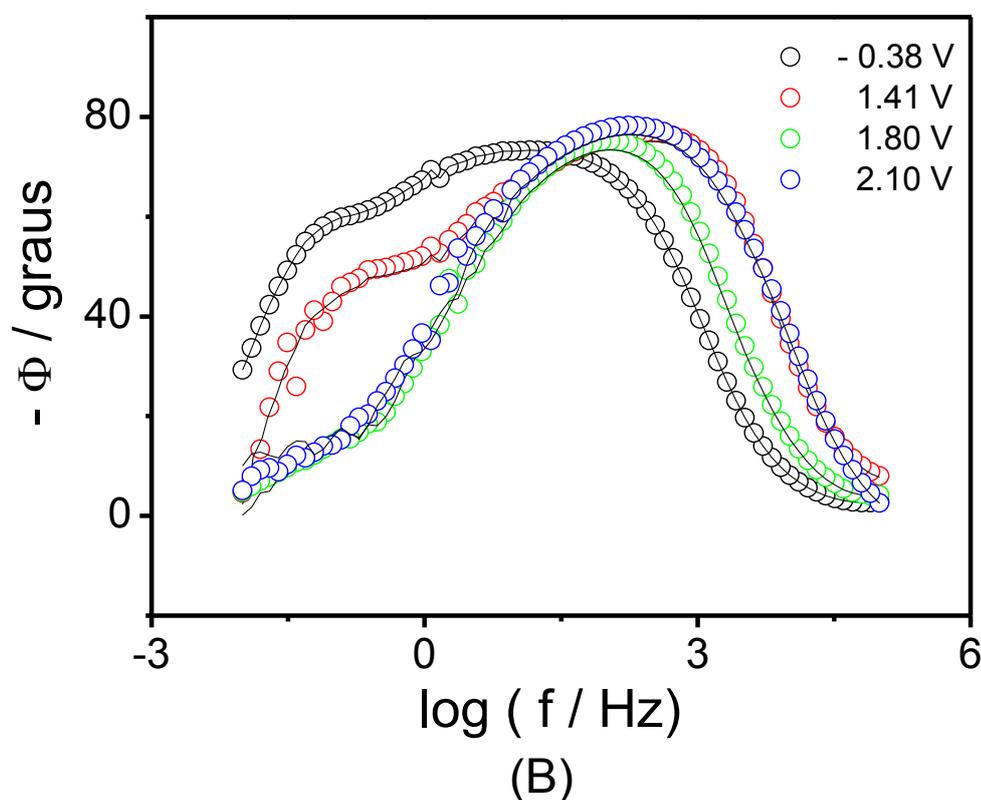
As Figuras 30 e 31, apresentam os espectros de EIE, após polarização anódica para liga Ti-12Si em NaCl 3,5 % (m/v).



**Figura 30.** Diagrama de Nyquist, obtido em NaCl 3,5 % (m/v) para a liga Ti-12Si, no intervalo de  $-0,38$  V a  $2,10$  V.

Pode-se observar na Figura 30, que os resultados no intervalo do potencial de corrosão ( $-0,38$  V) até  $1,41$  V, o arco capacitivo é ligeiramente maior que para os outros potenciais, devido ao filme de  $\text{TiO}_2$  existente na liga que se forma instantaneamente, em contato com o oxigênio presente no ar. À medida que se aumenta o potencial (no intervalo de  $-1,41$  a  $1,80$  V), ocorre uma diminuição na capacitância do filme, acarretando uma menor resistência do mesmo. Assim como na liga de Ti-4Si, este fenômeno também provavelmente corresponde ao início de uma dissolução do metal no interior de poros ou a impedância da reação de liberação de oxigênio. Em potenciais acima do pico de corrente ( $2,10$  V) ocorre um aumento na capacitância, indicando a formação do filme de óxido de  $\text{TiO}_2$  poroso formado. Segundo Ramires [12], a resistividade aparente do óxido decresce com o aumento

de potencial, indicando que um óxido defeituoso existe a altos potenciais. Os valores de Handbook para a resistividade de  $\text{TiO}_2$  estão na faixa de  $10^{11}$  a  $10^{16} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$  [12,58].



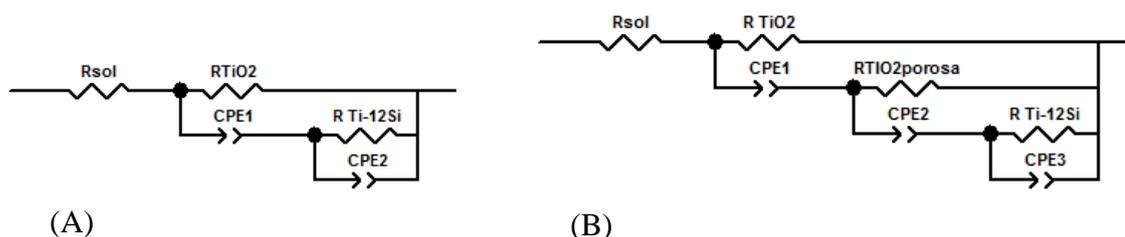
**Figura 31.** Diagrama de Bode ângulo de fase vs  $\log(f)$ , obtidos em NaCl 3,5 % (m/v) para a liga Ti-12Si, no intervalo de  $-0,38$  V a  $2,10$  V.

Nos diagramas de Bode ângulo de fase (Figura 31), pode se observar que no potencial de corrosão ( $-0,38$  V), tem-se duas constantes de tempo. Sendo que com o aumento do potencial, chegando no potencial de  $2,10$  V, ocorre uma repassivação, onde há uma terceira constante, fundida com as duas anteriores ( $\text{TiO}_2$  e substrato). Em altas frequências as camadas de óxido ( $\text{TiO}_2$  compacta e  $\text{TiO}_2$  porosa) no potencial de repassivação, aumentaram sua homogeneidade, formando uma camada mais compacta e protegendo a liga.

### 5.3.3.1 Circuitos elétricos equivalentes

Analisando os potenciais de  $-0,38$ ;  $1,41$  e  $1,80$  V como observado no espectro de Bode da Figura 31 existe apenas duas constantes de tempo sobrepostas parcialmente, sendo que  $R_{\text{TiO}_2}$  corresponde ao filme de  $\text{TiO}_2$  formado espontaneamente em contato com o ar e

RTi-12Si é referente ao substrato no caso a liga de Ti-12Si, como representado no circuito da Figura 32 (A). Porém no potencial de 2,10 V é observado na Figura 32 (B) uma terceira constante de tempo devido a repassivação sofrida pela liga, como no caso da liga de Ti-4Si.



**Figura 32.** Circuitos elétricos equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para a liga Ti-4Si. (A) Potenciais de - 0,38; 1,41; 1,80 e (B) 2,10 V.

Na Tabela 5, podemos visualizar os valores dos ajustes dos circuitos elétricos para a liga Ti-12Si.

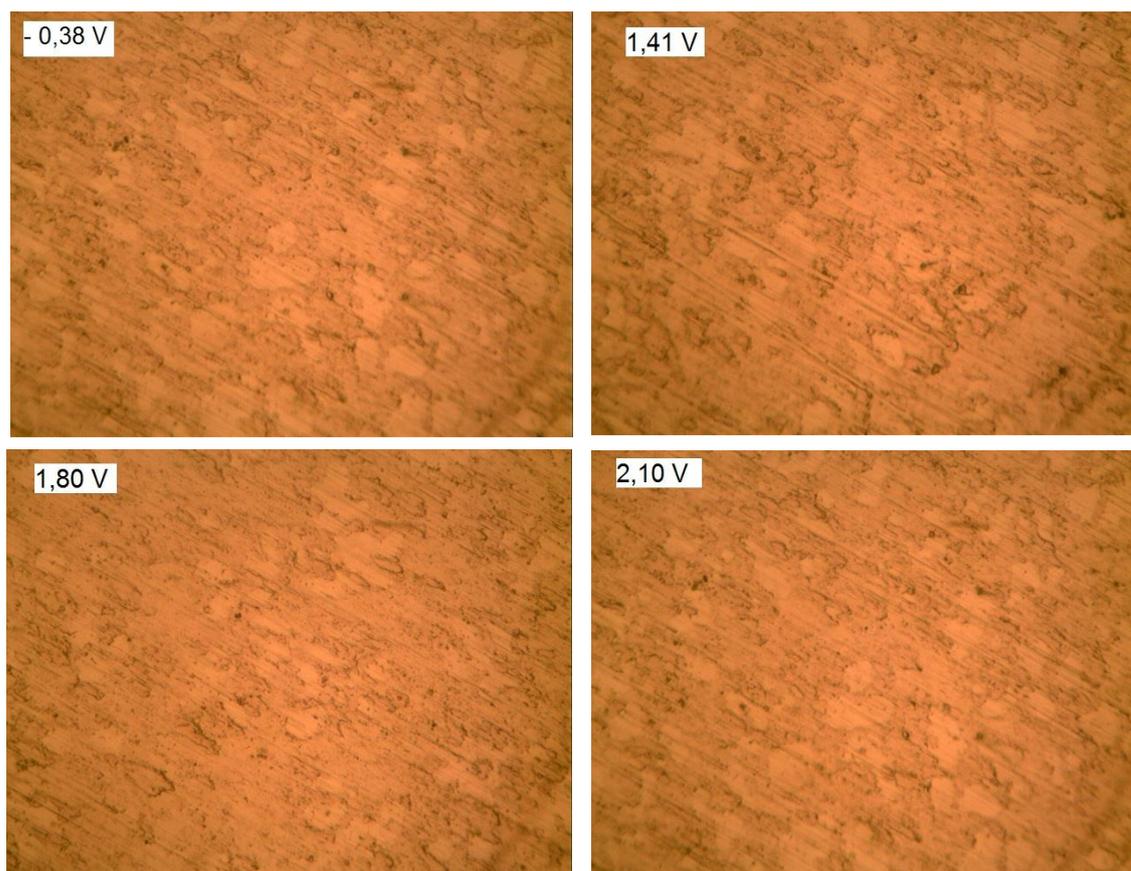
**Tabela 5.** Valores dos ajustes dos circuitos elétricos equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 32, para a liga Ti-12Si, em NaCl 3,5 % (m/v). Os erros estimados de cada elemento são dados entre parênteses.

Potencial (V)	- 0,38	1,41	1,80	2,10
$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	1,44 (0,01)	1,26 (0,02)	4,26 (0,01)	2,63 (0,01)
$CPE_1\text{-T}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$ )	32.656 (1.425,2)	13.825 (745,68)	15.185 (318,52)	5.844,9 (198,7)
$CPE_1\text{-P}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$ )	0,5	0,46	0,50	0,55
$R \text{TiO}_2$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	$9,48 \cdot 10^{-3}$ ( $9,0 \cdot 10^{-5}$ )	$9,72 \cdot 10^{-3}$ ( $9,0 \cdot 10^{-5}$ )	$7,69 \cdot 10^{-3}$ ( $2,6 \cdot 10^{-5}$ )	$8,20 \cdot 10^{-3}$ ( $2,3 \cdot 10^{-5}$ )
$CPE_2\text{-T}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$ )	3.470,9 (153,92)	9.249,1 (44,82)	1.688,1 (55,40)	1.729,9 (351,2)
$CPE_2\text{-P}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$ )	0,7	0,7	0,8	0,7
$R \text{TiO}_2$ porosa ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	-	-	-	$5,45 \cdot 10^{-3}$ ( $6,5 \cdot 10^{-4}$ )
$CPE_3\text{-T}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$ )	-	-	-	991,45 (210,13)
$CPE_3\text{-P}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$ )	-	-	-	0,75
$R \text{Ti-12Si}$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	$4,63 \cdot 10^{-3}$ ( $2,0 \cdot 10^{-4}$ )	$5,14 \cdot 10^{-3}$ ( $2,3 \cdot 10^{-4}$ )	$3,17 \cdot 10^{-3}$ ( $1,3 \cdot 10^{-4}$ )	$2,80 \cdot 10^{-3}$ ( $7,5 \cdot 10^{-4}$ )
$X^2$ ( $10^{-3}$ )	2,0	2,2	0,8	0,8

Analisando a Tabela 5, como na liga Ti-4Si pode-se notar que com o aumento do potencial aplicado há uma diminuição na resistência da solução como esperado, e também na resistência do filme de  $\text{TiO}_2$  de  $9,48 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  em  $- 0,38 \text{ V}$  para  $7,69 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  em  $1,80 \text{ V}$  comprovando a dissolução do filme de  $\text{TiO}_2$  pela diminuição do arco de Nyquist na Figura 30. Sobretudo no potencial de  $2,10 \text{ V}$  a resistência do filme de  $\text{TiO}_2$  é praticamente mantida constante sendo  $8,20 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , devido ao recobrimento parcial pela camada

porosa de  $\text{TiO}_2$ , como pode ser visto no espectro de Bode em baixa frequência da Figura 31, apresentando uma resistência de  $5,45 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^{-2}$  ocasionando também um pequeno aumento na impedância comprovado pelo aumento do espectro de Nyquist da Figura 30.

A Microscopia Óptica da liga Ti-12Si em NaCl 3,5 % (m/v) com aumento de 600 X após Polarização Potenciodinâmica e EIE, pode ser observada na Figura 33, a seguir.

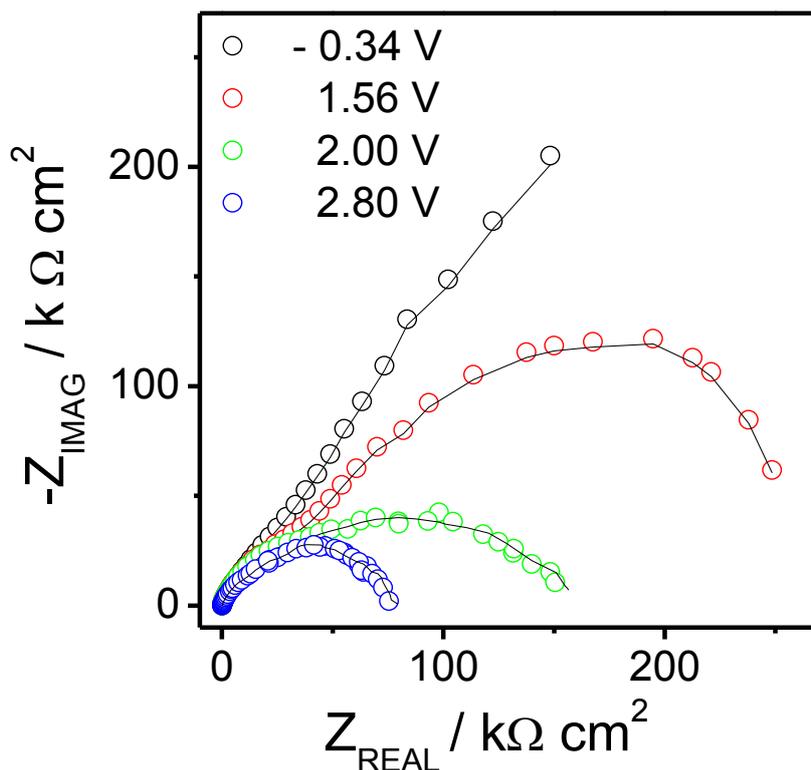


**Figura 33.** Microscopia Óptica com aumento de 600 X da liga Ti-12Si em NaCl 3,5 % (m/v) nos potenciais de: - 0,38; 1,41; 1,80 e 2,10 V.

Em todos os potenciais aplicados não aparecem pontos de corrosão localizada, indicando que existe uma grande resistência à corrosão, principalmente por pites.

### 5.3.4 - Ti-12Si em NaCl + Etilenoglicol

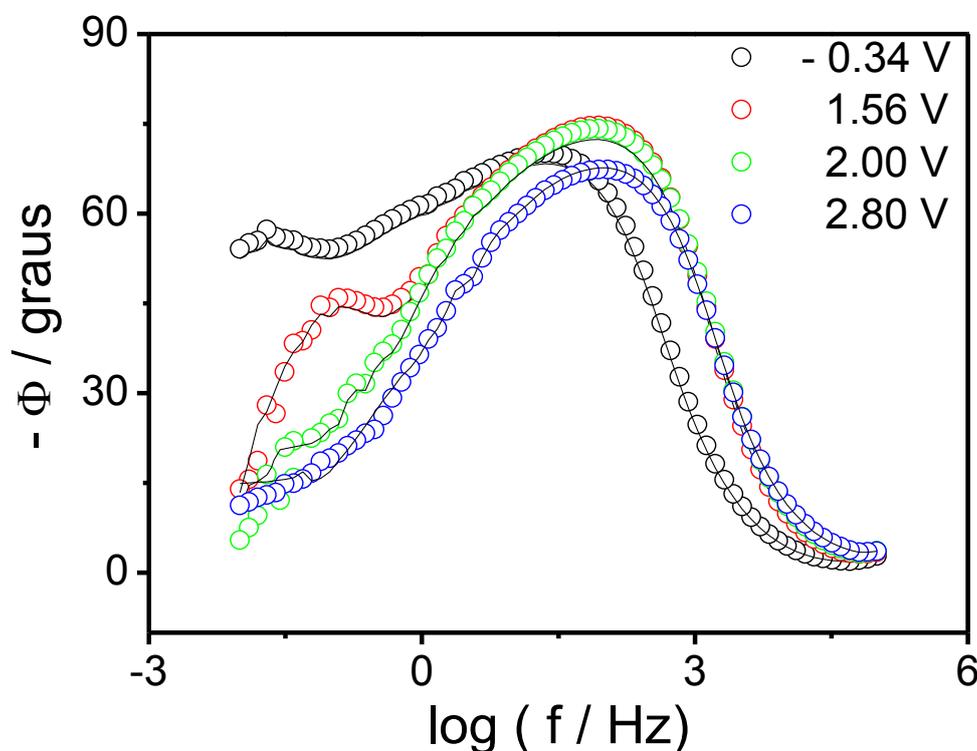
As Figuras 34 e 35, apresentam os espectros de EIE, após polarização anódica para liga Ti-12Si em Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v).



**Figura 34.** Diagrama de Nyquist, obtido em Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v) para a liga Ti-12Si, no intervalo de  $-0,34$  V a  $2,80$  V.

Pode-se observar na Figura 34, que os resultados no potencial de corrosão ( $-0,34$ V), até  $1,56$  V o arco capacitivo é mais pronunciado que para os outros potenciais, devido ao óxido existente na liga que se forma instantaneamente em decorrência ao oxigênio presente no ar. A medida que se aumenta o potencial para  $2,00$ V, ocorre uma diminuição na capacitância do filme, acarretando uma menor resistência do mesmo. Este fenômeno também provavelmente corresponde ao início de uma dissolução do metal no interior de poros ou a impedância da reação de liberação de oxigênio. Assim como na liga Ti-4Si em Etilenoglicol

40 % não houve o aumento do arco capacitivo no potencial de 2,80 V, ocasionando o mesmo meio de ação citado na liga anterior.



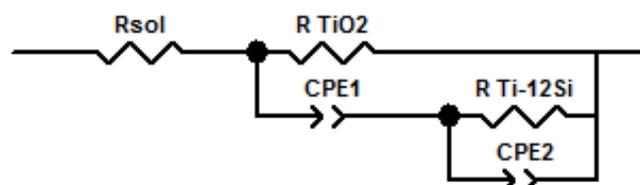
**Figura 35.** Diagrama de Bode ângulo de fase vs  $\log(f)$ , obtido em Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v) para a liga Ti-12Si, no intervalo de  $-0,34$  V a  $2,80$  V.

Nos diagramas de Bode ângulo de fase (Figura 35), pode se observar que nos potenciais de  $-0,34$  V e  $1,56$  V há duas constantes de tempo. Indicando que nos primeiros potenciais existia uma camada de óxido, possivelmente a camada do filme de óxido de titânio que se forma espontaneamente em contato com o ar, no espectro em alta frequência. E a própria liga Ti-12Si na região de baixa frequência. Que com o aumento do potencial para  $2,00$  e  $2,80$  V ambos os espectros de se aproximam permanecendo na região de alta frequência, indicando que apesar da dissolução de  $\text{TiO}_2$ , a liga também não sofreu corrosão, sendo observado o mesmo perfil dos espectros da liga Ti-4Si em Etilenoglicol 40%.

#### 5.3.4.1 Circuito elétrico equivalente

Nos potenciais de  $-0,34$ ;  $1,56$ ;  $2,00$  e  $2,80$  V como observado nos espectros de Bode da Figura 35 existem apenas duas constantes de tempo sobrepostas parcialmente, sendo que  $R\text{TiO}_2$  corresponde ao filme de  $\text{TiO}_2$  formado espontaneamente em contato com o ar e  $R\text{Ti}$

12Si referente ao substrato no caso a liga de Ti-12Si, como representado no circuito da Figura 33. Diferentemente do meio em NaCl, em etilenoglicol no potencial de 2,60 V novamente, não é observada a terceira constante de tempo, com estrutura porosa em relação ao filme de óxido de titânio, devido a formação de um filme orgânico pelo etilenoglicol sobre a liga, impedindo a repassivação, comprovado pelos diagramas de Bode na Figura 35.



**Figura 36.** Circuito elétrico equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para a liga Ti-4Si. Potenciais de: - 0,34; 1,56; 2,00 e 2,80 V.

Na Tabela 6 são apresentados os valores dos ajustes do circuito elétrico para a liga Ti-12Si.

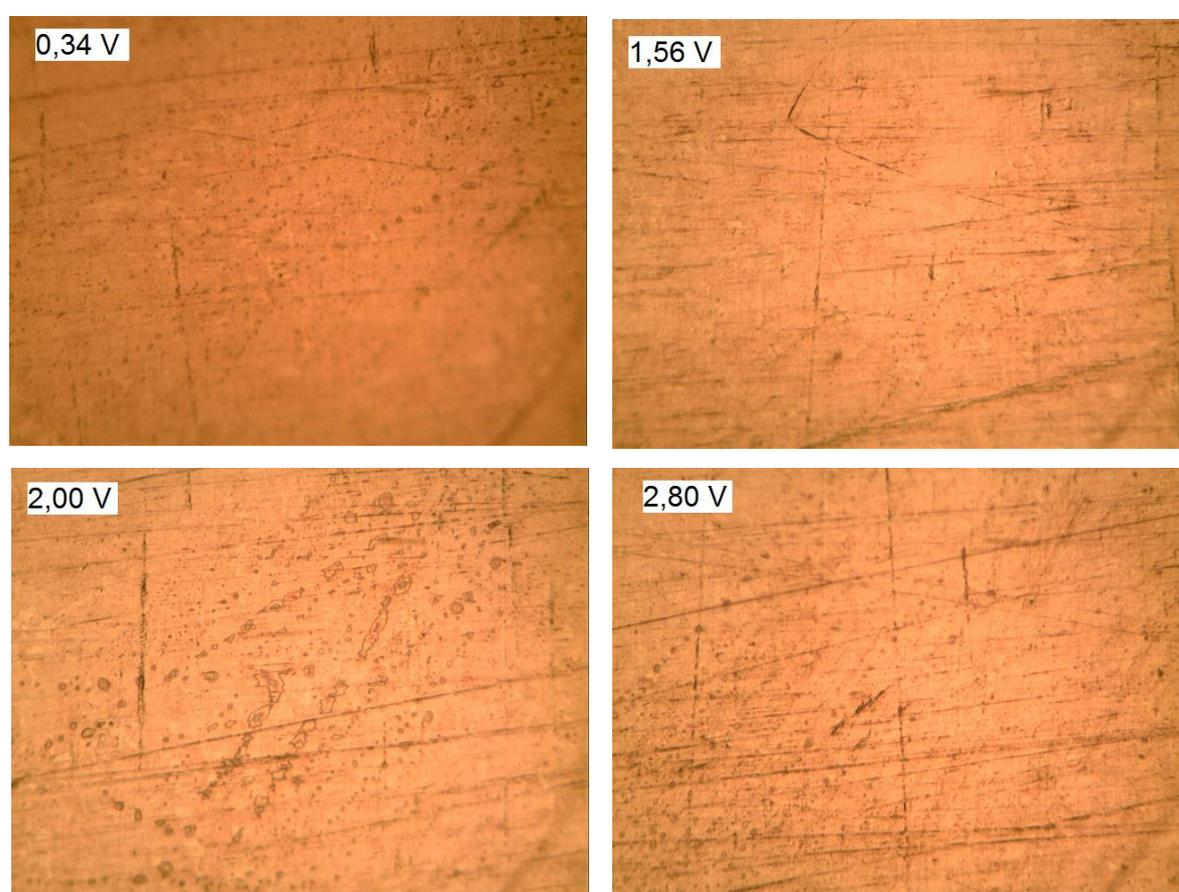
**Tabela 6.** Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 36, para a liga Ti-12Si, em etilenoglicol 40 % (v/v). Os erros estimados de cada elemento são dados entre parênteses.

Potencial (V)	- 0,34	1,56	2,00	2,80
$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	4,30 (0,009)	4,33 (0,013)	4,26 (0,009)	4,70 (0,013)
$CPE_1\text{-T}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$ )	75.110 (3.633,6)	28.978 (1,30)	15.185 (318,52)	12.894 (367,48)
$CPE_1\text{-P}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$ )	0,5	0,5	0,5	0,5
$R \text{TiO}_2$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	$9,08 \cdot 10^{-3}$ (95,35 $\cdot 10^{-5}$ )	$8,48 \cdot 10^{-3}$ (5,77 $\cdot 10^{-5}$ )	$7,69 \cdot 10^{-3}$ (2,63 $\cdot 10^{-5}$ )	$2,42 \cdot 10^{-3}$ (1,88 $\cdot 10^{-4}$ )
$CPE_2\text{-T}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$ )	10.559 (201,68)	3.886,8 (98,93)	1.688,1 (55,40)	20.945 (127,4)
$CPE_2\text{-P}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$ )	0,6	0,65	0,8	0,8
$R \text{Ti-4Si}$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	$7,79 \cdot 10^{-3}$ (2,1 $\cdot 10^{-4}$ )	$7,60 \cdot 10^{-3}$ (2,86 $\cdot 10^{-4}$ )	$3,17 \cdot 10^{-3}$ (1,30 $\cdot 10^{-4}$ )	$2,42 \cdot 10^{-3}$ (1,88 $\cdot 10^{-4}$ )
$\chi^2$ ( $10^{-3}$ )	1,1	1,4	0,8	1,4

Observando a Tabela 6, pode-se notar um comportamento análogo com o que ocorre com a liga Ti-4Si. Com o aumento do potencial aplicado há um aumento na resistência da solução e uma diminuição gradativa na resistência do filme de  $\text{TiO}_2$  de  $9,08 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  em  $-0,34 \text{ V}$  para  $7,69 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  em  $2,00 \text{ V}$ . Comprovando a dissolução do filme de  $\text{TiO}_2$  pela diminuição do arco de Nyquist na Figura 30. Também diferentemente do que ocorre em NaCl, em etilenoglicol no potencial de  $2,60 \text{ V}$  a resistência do filme de  $\text{TiO}_2$  reduz para  $2,42 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , ocorrendo o mesmo fenômeno sofrido na liga Ti-4Si, a formação do

filme de etilenoglicol sobre o filme de  $\text{TiO}_2$ , que adere na camada de  $\text{TiO}_2$  que com o aumento do potencial aplicado é removido parcialmente o filme duplo etilenoglicol/ $\text{TiO}_2$  ocasionando um pequeno decréscimo na impedância (Figura 34).

A Microscopia Óptica da liga Ti-12Si em Etilenoglicol 40% (v/v) com aumento de 600 X após Polarização Potenciodinâmica e EIE, pode ser observada na Figura 37, a seguir.



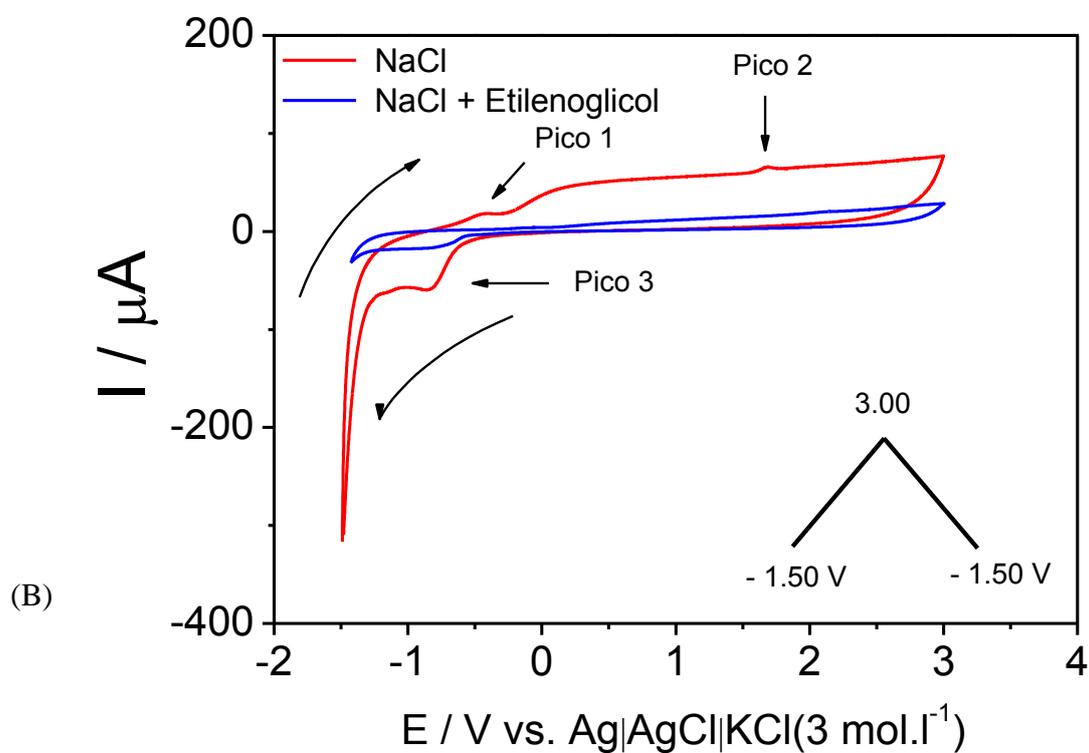
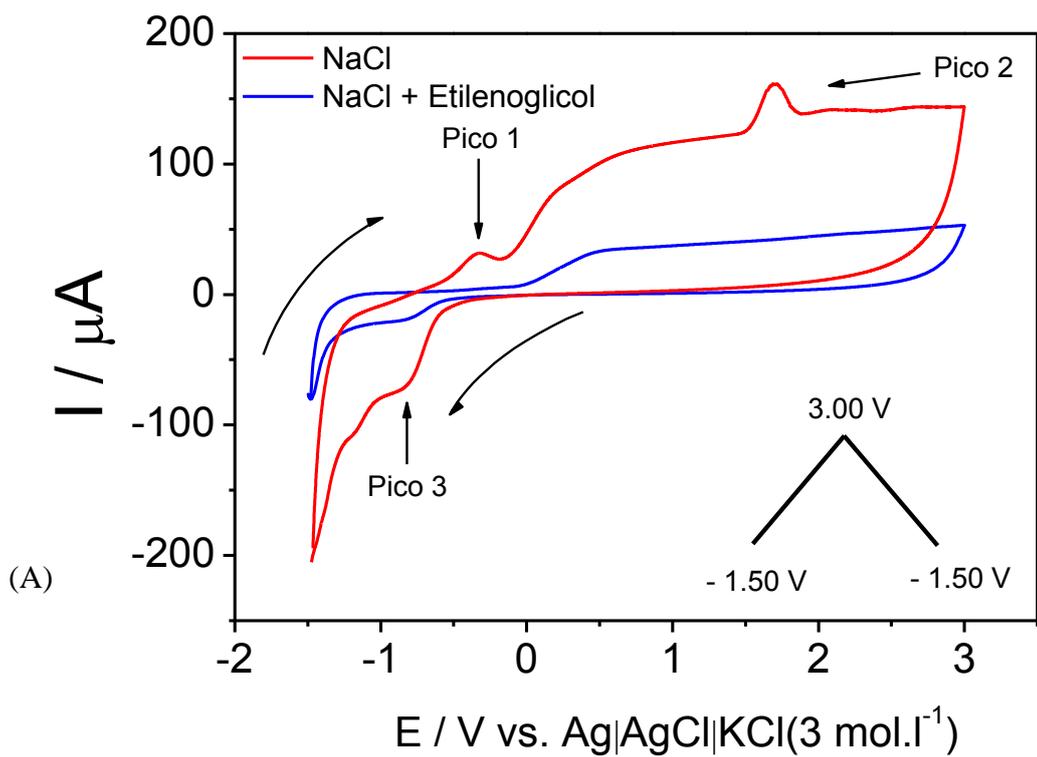
**Figura 37.** Microscopia Óptica com aumento de 600 X da liga Ti-12Si em Etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v) nos potenciais de: - 0,34; 1,56; 2,00 e 2,80 V.

Embora os espectros de EIE demonstrem redução do arco capacitivo, nas resoluções analisadas no MO não pôde-se constatar corrosão da liga nos potenciais estudados.

## 5.4 - Estudos Voltamétricos

Os voltamogramas das ligas de Ti-4Si e Ti-12Si, foram obtidos na região de potenciais entre - 1,5 V e 3,0 V vs. |Ag|AgCl|KCl (3 mol.l<sup>-1</sup>). Este intervalo de potenciais abrange os principais processos eletroquímicos, como por exemplo, zonas de ativação, formação e crescimento de óxido (passivação) e repassivação.

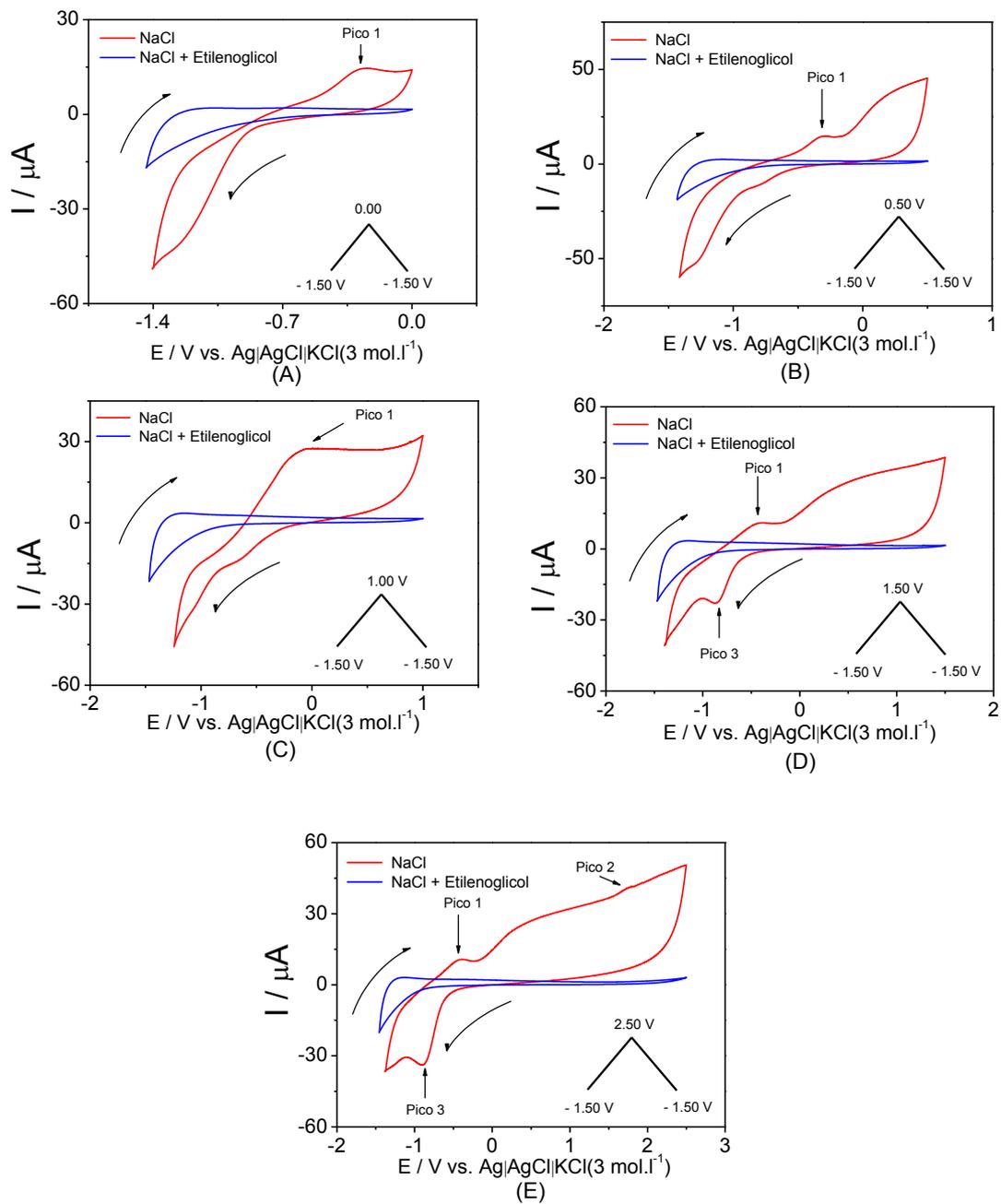
A Figura 38 mostra os voltamogramas cíclicos para as ligas (A) Ti-4Si e (B) Ti-12Si, em NaCl 3,5 % (m/v) e Etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5% (m/v). Onde em ambas as ligas citadas em NaCl 3,5% (m/v) são observados dois picos anódicos e um pico catódico, e em e Etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5% (m/v) não é observado pico na região anódica e catódica.



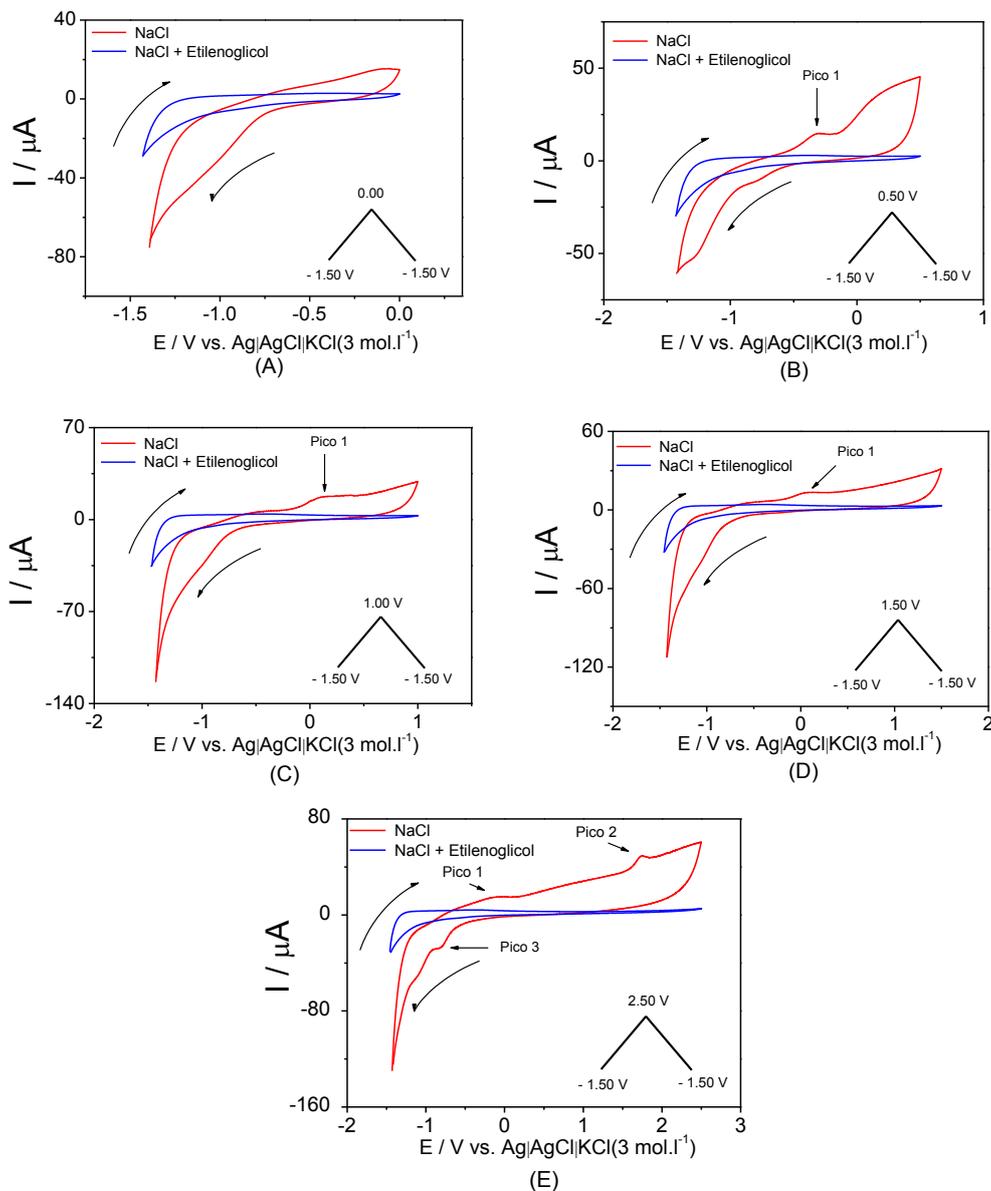
**Figura 38.** Voltamogramas Cíclicos da liga (A) Ti-4Si e (B) Ti-12Si, no intervalo de - 1,50 a 3,00 V,  $v = 25, 50, 75$  e  $100 \text{ mVs}^{-1}$  em NaCl 3,5 % (m/v) e Etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5% (m/v).

Analisando a Figura 38, nota-se em NaCl 3,5% (m/v) o primeiro pico (pico 1) de oxidação ocorre a - 0,35V em (A) e - 0,29 V em (B), com corrente de pico de 33,80  $\mu\text{A}$  em (A) e 21,61  $\mu\text{A}$  em (B). Estes picos estão relacionados à oxidação do hidrogênio adsorvido na rede cristalina do titânio. Esta adsorção ocorre quando se aplicam potenciais próximos aos de descarga de hidrogênio. Outra região interessante é uma região de ativação que ocorre entre os potenciais de 0,00 V até próximo a 0,50 V. Nesta fase ocorre o começo de formação e crescimento do filme de  $\text{TiO}_2$  na superfície metálica, juntamente com a oxidação de  $\text{TiO}$  e  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , que ocorrem naturalmente nestas ligas. Um segundo pico anódico (pico 2) é observado em potenciais de 1,70 V em (A) e 1,68 V em (B), e corrente anódica de 163,89  $\mu\text{A}$  em (A) e 134,46  $\mu\text{A}$  em (B). É possível que estes picos correspondam ao aumento de espessura da camada de óxido formada na superfície.

Na porção catódica do voltamograma observa-se um pico (pico 3) em (A) - 0,85 V e - 0,91 V em (B), e corrente catódica de - 76,62  $\mu\text{A}$  em (A) e - 83,56  $\mu\text{A}$  em (B). Para se conhecer as origens dos picos catódicos observados a - 0,85 V em (A) e - 0,91 V em (B), foram realizados cortes de potencial em várias regiões dos voltamogramas cíclicos, da Figura 38. Os quais podem ser analisados nas Figuras 39 e 40.



**Figura 39** - Voltamogramas cíclicos da liga Ti-4Si,  $v = 25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  a) corte 0,00 V b) corte 0,5 V c) corte 1,00 V d) corte 1,50 V e) corte 2,50 V.



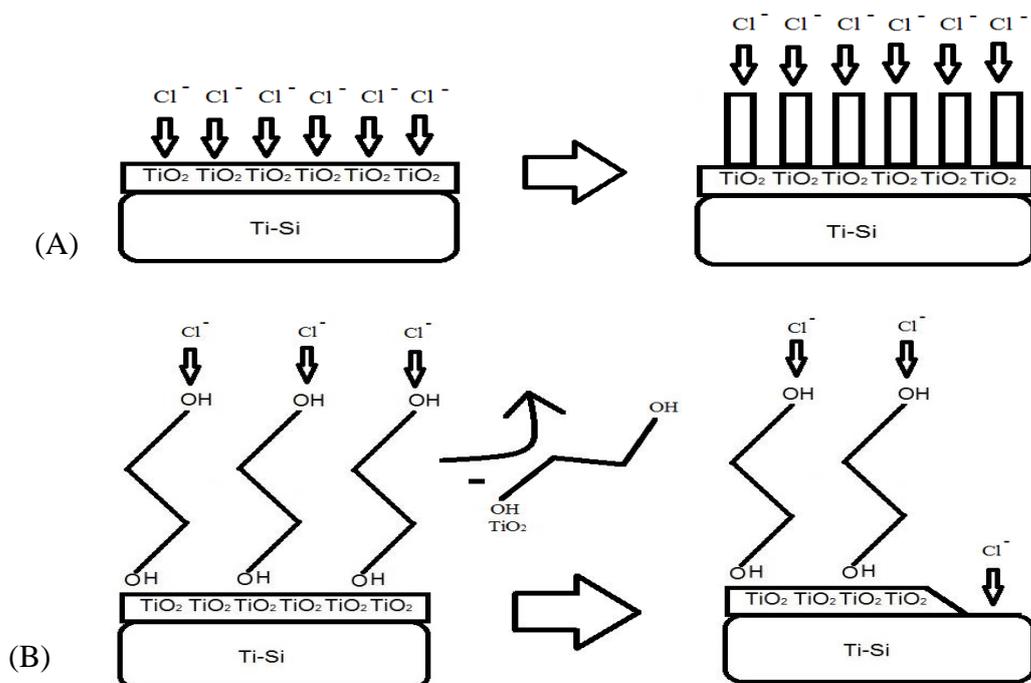
**Figura 40** - Voltamogramas cíclicos da liga Ti-12Si,  $v = 25\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a) corte 0,00 V b) corte 0,5 V c) corte 1,0 V d) corte 1,50 V e) corte 2,50 V.

Os gráficos (Figuras 39 e 40 A, B, C, D e E) mostraram que estes picos se iniciam na região de 1,5 V, isto indica que ocorre uma redução parcial do óxido de titânio formado na superfície do material. A polarização catódica pode produzir um decréscimo na camada de óxido do titânio. Este fato é explicado pela eletroredução parcial de Ti (IV) a potenciais próximos a reação de descarga de hidrogênio.

## 5.5 – Interfaces

### 5.5.1 - $\text{TiO}_2/\text{NaCl}$ e $\text{TiO}_2/(\text{NaCl} + \text{Etilenoglicol})$

A figura 39 a seguir ilustra a interface Ti-Si com os eletrólitos: (A) NaCl e (B) Etilenoglicol + NaCl, nas ligas Ti-4Si e Ti-12Si, estudadas.

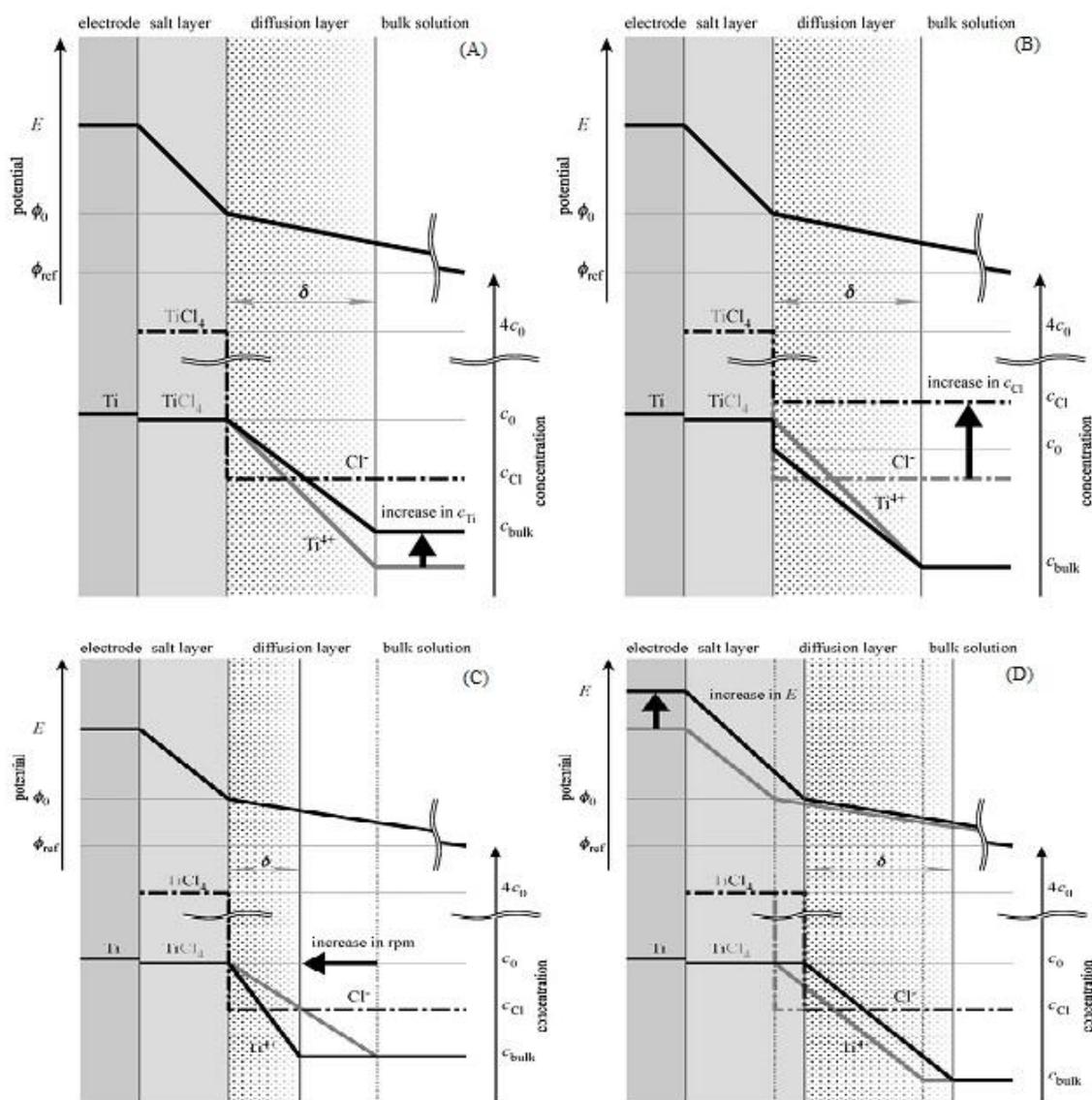


**Figura 39** – Formação da camada de  $\text{TiO}_2$  porosa em (A) NaCl, e ausência da camada de  $\text{TiO}_2$  porosa em (B) NaCl + Etilenoglicol.

A Figura 39 apresenta uma hipótese plausível para os fenômenos evidenciados através das técnicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) nos meios estudados. Na ilustração 39 (A), nota-se o ataque dos íons cloreto à superfície da liga coberta pela camada de óxido, principalmente  $\text{TiO}_2$ , e após a região passiva, ocorre a repassivação nos potenciais de 2,45 V e 2,10 V, respectivamente para as ligas Ti-4Si e Ti-12Si, ou seja, um novo filme de óxido poroso se forma sobre as ligas. Já na Figura 39 (B), verifica-se o ataque dos íons cloreto no filme de Etilenoglicol aderido na camada de  $\text{TiO}_2$ , impedindo a formação da camada de óxido poroso de  $\text{TiO}_2$ , mas não impede o ataque dos íons cloreto, pois parte do Etilenoglicol é removido juntamente com a camada de  $\text{TiO}_2$ , justificando a redução dos arcos de Nyquist nos potenciais de repassivação de 2,60 V e 2,80 V, respectivamente para as ligas Ti-4Si e Ti-12Si, agindo como um filme protetor nas ligas de Ti-Si.

### 5.5.2 – Ti-Si/NaCl e Ti-Si/ (NaCl + Etilenoglicol)

Mas, como o filme de  $\text{TiO}_2$  que se forma espontaneamente sobre a liga, não recobre toda a superfície da mesma, também podemos considerar um ataque parcial dos íons cloreto a superfície metálica. Segundo Fushimi [5] *et al.* a dissolução de titânio controlada por transferência de massa, pode ser mostrada na Figura 40.



**Figura 40** – Diagrama do mecanismo de dissolução da interface eletrodo/solução quando se tem (A) um aumento na concentração de espécies de titânio, (B) aumento na concentração de íons cloreto na solução, (C) aumento da convecção da solução e (D) um aumento de potencial aplicado (Fonte: FUSHIMI, K.; HABAZAKI, H. **Anodic dissolution of titanium in NaCl-containing ethylene glycol**. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 3371–3376, 2009).

Ainda Segundo Fushimi [5] *et al.* analisando-se o mecanismo citado, nota-se que com o aumento do potencial aplicado nas ligas de Ti, os íons cloreto que entram em contato direto com a liga, formam o sal de tetracloreto de titânio. Sendo que o mesmo é dissociado com o aumento da camada de difusão, liberando-se principalmente íons titânio tetravalente e cloreto na solução ( $Ti^{4+} + Cl^-$ ). Em soluções com alta concentração de íons cloreto, as espécies de titânio dissolvidas podem se precipitar na forma de cloreto de titânio, podendo haver um pequeno acúmulo de carga, análogo a uma capacitância. O [5] aumento de íons titânio na solução (A) causa uma diminuição no gradiente de concentração  $\Delta c / \sigma (= (c_0 - c_{bulk}) / \sigma)$  na camada de difusão, diminuindo a dissolução atual. O gradiente de concentração das espécies de titânio também é reduzido com o aumento de íons cloreto (B) na solução. Quando a interface entre o sal precipitado e a camada de difusão atinge um estado estacionário, o aumento dos íons cloreto na solução causa uma diminuição na concentração  $c_0$  dissolvendo espécies de titânio na interface devido ao produto de solubilidade ( $k_{ps} = [Ti^{4+}] [Cl^-]^4$ ). Aumentando-se a (C) convecção ocorre uma redução na espessura da camada de difusão. A camada de sal é altamente viscosa quando comparada a solução contendo Etilenoglicol. No entanto o aumento do potencial aplicado, aumenta a espessura da camada de sal (D). O aumento de potencial exerce uma pequena influência no gradiente de concentração do titânio na camada de difusão, devido ao fluxo de corrente constante [5].

## 6 - CONCLUSÕES

Por meio de análises metalográficas pode-se concluir que os materiais possuem estrutura do tipo colônia eutética, consistindo de uma mistura eutética finamente dividida de  $\alpha$ -Ti e  $Ti_5Si_3$ .

As curvas de polarização potenciodinâmica mostram que todas as ligas estudadas possuem elevada resistência à corrosão, não apresentando corrosão das ligas, nos potenciais estudados (-1,0 a 3,0V). Onde foi possível estudar a presença da região de repassivação em NaCl 3,5%, comparada a sua ausência em Etilenoglicol.

As análises de microscopia óptica após a polarização, demonstram que nenhum material sofreu corrosão por fresta ou pite, não ocorrendo rompimento de filme até potenciais de 3V.

Os voltamogramas cíclicos indicam que todas as ligas estudadas em NaCl 3,5%, possuem um crescimento de filme de óxido de titânio poroso, que protege o material contra a agressividade do meio, e ocorre uma redução parcial de tal filme. Já em Etilenoglicol não é observado tal fenômeno, devido ao filme orgânico, aderir a camada de óxido, protegendo também o material contra a corrosão, porém mais uniformemente sem a presença de picos nos voltamogramas.

As medidas de EIE demonstram que as ligas de Ti-4Si e Ti-12Si em NaCl 3,5% possuem um comportamento com três constantes de tempo de acordo com os espectros de Bode (das Figuras 22 e 31 respectivamente), onde possivelmente se associam a um modelo composto do substrato (liga Ti-Si) sobreposto de duas camadas de óxido sobre a superfície, sendo a camada inicial compacta e uma nova camada de um filme de óxido mais poroso, principalmente de  $TiO_2$ . O que é comprovado pelos espectros de Nyquist das ligas de Ti-4Si e Ti-12Si (nas Figuras 23 e 30 respectivamente), pois os arcos diminuem sucessivamente, exceto na região de 2,50 V, que é o potencial de repassivação, onde ocorre um pequeno aumento devido a formação da camada porosa. Já em Etilenoglicol nota-se uma diminuição sucessiva dos espectros de Nyquist das ligas Ti-4Si e Ti-12Si (nas Figuras 26 e 34, respectivamente), até o potencial de repassivação (região de 2,50 V) caracterizando a ausência da formação do filme de óxido poroso de  $TiO_2$ . Onde nota-se nos diagramas de

Bode apenas duas constantes de tempo para as ligas Ti-4Si e Ti-12Si (nas Figuras 27 e 35, respectivamente). Fato este que se deve ao solvente orgânico citado, aderir na superfície da liga impedindo a formação do novo filme de  $\text{TiO}_2$  poroso em quantidade suficiente para haver uma repassivação como em NaCl 3,5%.

## **7 – PERSPECTIVAS FUTURAS**

1. Analisar a morfologia e a microestrutura dos filmes de óxidos de titânio obtidos por anodização, utilizando as técnicas de: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia Raman.
2. Estudar as condições de crescimento do filme assim como estrutura do material para melhor explicar o surgimento da porosidade do filme.
3. Verificar a influência do pH no meio, estudando sua influência quanto a corrosão e formação das camadas de óxido.
4. Fazer um estudo em diferentes eletrólitos utilizando ácidos e demais solventes orgânicos.

## 8 – REFERÊNCIAS

- [1] JIANG, Z.; DAI, X.; MIDDLETON, H. **Effect of silicon on corrosion resistance of Ti–Si alloys**. *Materials Science and Engineering*, v. B176, p. 79–86, 2011.
- [2] VOJTECH, D; BÁRTOVÁ, B.; KUBATIK, T. **High temperature oxidation of titanium–silicon alloys**. *Materials Science and Engineering*, v. A361, p. 50–57, 2003.
- [3] DEGUCHI, T.; CHIKAMORI, K.; KYO, K.; OGAWA, A. **Proceedings of the 2003 Annual Meeting of the Japan Society for Precision Engineering**. p.338, 2003.
- [4] DEGUCHI, T.; CHIKAMORI, K. **Proceedings of the 2005 Annual Meeting of the Japan Society for Precision Engineering**, p. 539, 2005.
- [5] FUSHIMI, K.; HABAZAKI, H. **Anodic dissolution of titanium in NaCl-containing ethylene glycol**. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 3371–3376, 2009.
- [6] PEIXOTO, E.M.A. **Titânio**. *Química Nova na Escola*. Nº 23, 2006.
- [7] MELO, P.J. **Formação e Caracterização de Óxidos Crescidos Anodicamente sobre Ti e Ti6Al4V**. Porto Alegre, 2003. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e dos Materiais, UFRGS.
- [8] *Encyclopedic of Chemical Technology*. Ed. John Willey and Sons, 1969.
- [9] *Titanium, a Technical Guide*. Ed. ASM International; 1989.
- [10] *Encyclopedic of Chemical Technology*. Ed. John Willey and Sons, 1969.
- [11] PARIONA, M. M. **Corrosão por fresta do titânio em soluções de cloreto de sódio a temperaturas intermediárias**. Porto Alegre, 1993. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e dos Materiais, UFRGS.
- [12] RAMIRES, I. **Estudo dos mecanismos de corrosão empregando espectroscopia de impedância eletroquímica dos biomateriais: titânio e ligas metálicas a base de Ti-Al**. Araraquara, 2002. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.
- [13] *ASM Handbook – v. 13: Corrosion*, 1987.
- [14] BYRNE, J. E., LOVASKO, J. H., LASKIN, D.M., **Corrosion of Metal Fracture Fixation Appliances**, *J. Oral Surg.* v. 31(8), p. 639, 1973.
- [15] MELETIS, E., GIBBS, C., LIAN, K., **A new dynamic corrosion test for dental materials**, *Dent. Mater.* v. 5, p. 411, 1989.
- [16] POLMEAR, I. J. **Light Alloys Metallurgy of the Light Metals**, Ed. Edward Arnold, segunda edição, 1989.

- [17] LUALDI, G.; MINEN, D., **Usa del Titânio in sistemi avanzati applicati alla chirurgia ortopedica e traumatologica**. Ed. Sperry Sperimentazione e ricerca s.p.a., 1990.
- [18] PORTER, D. A.; EASTERLIN, K.E., **Phase Transformation in Metals and Alloys**. Ed. Van Nostrand Reinhold Company, 1981.
- [19] BRICK R. M.; GORDON, R.B. and PHILLIPS, A. **Structure and Properties of Alloys**. Ed. McGraw-Hill Book Company, 1965.
- [20], K.H. Rateitschak and H.F. Wolf, Eds. **Colors Atlas of Dental Medicine**. Thieme Medical Publishers Inc., New York, 1995.
- [21] ASM Handbook - Metallography and Microstructures. v.9, 1992.
- [22] DONACHIE Jr., M. J., Titanium - A Technical Guide, ASM International, 1987.
- [23] PARK, J. B., Biomaterials Science and Engineering, Plenum Press, New York, 1984.
- [24] AMORIM, Alexandra Mara de. **Estudo das propriedades térmicas, espectroscópicas e eletroquímicas de complexos formados entre o polímero polivinilpirrolidona [PVP] e sais de Cobre(II)**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2010.
- [25] GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 2003.
- [26] MERÇON, F.; GUIMARÃES, P.I.C.; MAINIER, F.B. **Corrosão: Um exemplo usual de Fenômeno Químico**. Química Nova na Escola n.19, p.11-14, 2004.
- [27] GEMELLI, Enori. Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 183 p. 2001.
- [28] CALLISTER Jr, Willian D. Ciência e engenharia de materiais. Uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [29] PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo: IPT, 2º v. 2004.
- [30] PONTE, Haroldo de Araújo de. **Fundamentos da Corrosão**. Universidade Federal do Paraná – UFPR, 2003.
- [31] POURBAIX, A.; MAREK, M.; HOCMAN, R. F. **Comportement electrochimique du titane a bas pH et a bas potentiel d'electrode**. CEBELCOR, RT 197, 1971.
- [32] SCHUTZ, R. W. **Corrosion of titanium and titanium alloys**. Metals Handbook. 9ed. NY: ASM-International, v.13, p.669-706. 1987.
- [33] BHAMBRI, S. K. E; GILBERTSON, L. N. **Characterization and quantification of fretting particulates generated in ceramic/metal and metal/metal modular head/taper systems**. Biomaterials Mechanical Properties, Ed. ASTM, STP 1173, p.111-126. Philadelphia, 1994.

- [34] PONTE, H. A.; MAUL, A. M. e ALVARENGA, E. A., 2000. **Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos obtidos por processo de fosfatização sobre aço galvanizado.** Congresso Brasileiro de Corrosão – XX CONBRASCO & II SEDEMAT (20: 2000: Fortaleza). Anais. Fortaleza: ABRACO. 2000. 1 CD-ROM.
- [35] BLENGINO, J. M.; KEDDAM, M.; LABBES, J. P.; ROBBIOLA, L. **Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate-bicarbonate containing environment.** Corrosion Science, v.37, n.4, p.621-643, 1995.
- [36] CHAZALVIEL, J. N. **Impedance studies at semiconductor electrodes: Classical and more exotic techniques.** Electrochimica Acta, v.35, n.10, p.1545-1552, 1990.
- [37] RAMOS, A. S.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. **On the peritectoid Ti<sub>3</sub>Si formation in Ti–Si alloys.** Materials Characterization v.56, p.107 – 111, 2006.
- [38] ZHOVNIR, T. YU, N. **Laws of eutectic transformations in alloys.** Mater Sci Heat Treat 1998; 40 (5–6):210 – 6.
- [39] WU, J.S. BEAVEN, P.A. WAGNER, R. In: LIU CT, et al, editors. **Proceedings of the High Temperature Ordered Intermetallic Alloys.** Materials Research Society Symposium.
- [40] ES-SOUNI M, WAGNER R, BEAVEN PA, SCHIMANSKY FP, GERLING R. **Gas-Atomized Eutectic Intermetallics Based on (Ti, Nb)<sub>3</sub>(Al, Si) and (Ti, Nb)<sub>5</sub>(Si, Al)<sub>3</sub>: Part 1. Microstructural studies.** Scr Metall Mater v.26: 727 – 32, 1996.
- [41] SVECHNIKOV, V. N.; KOCHERZHISKY, Y. A.; YUPKO, L.M., KULIK, O. G. SHISHKIN, E.A. Dokl Akad Nauk SSSR;193(2):393 – 6, 1970.
- [42] PAGUNEN, M.; KIVILAHTI, J.; MIETTINESS, J.; **The stability and formation kinetics of the silicides in the Ti–Si diffusion couple.** In: Exner HE, Schumacher V, editors. Proceedings of the 1<sup>st</sup> European Conference on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 1989), vol. 2. Oberursel, Germany 7 DGM, p. 1005, 1989.
- [43] RAMOS, A. S.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C. **On the peritectoid Ti<sub>3</sub>Si formation in Ti–Si alloys.** Materials Characterization v.56, p.107 – 111, 2006. *Apud.* MASSALSKI, T.B. **Binary alloy phase diagrams.** Metals Park (OH): 7 American Society for Metals; 1990.
- [44] FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. **Corrosion Engineering.** Editora. MC Graw Hill. 2<sup>a</sup> ed. Singapura. 1978.
- [45] HEUSLER, K.E. **The influence of electrolyte composition on the formation and dissolution of passivating films.** Corrosion Science, 1989. v. 29, n. 2/3, p. 131-147.
- [46] PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, 2010.

- [47] WOLYNEC, S.; **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1ª Edição, Editora Edusp, São Paulo, 2008
- [48] SILVA, Aleksandra Gouveia Santos Gomes da. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2007.
- [49] EG&G Manual, Princeton Applied Research. **Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**, AC-1.
- [50] BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.
- [51] WANG, J. Analytical Electrochemical. Singapore: John Wiley & Sons, 2001.
- [52] MASSALSKI, T. B. Binary Alloy Phase Diagrams, **American Society for Metals, Metals Park** (OH), 1990.
- [53] BIRMINGHAM, M.J.; MCDONALD, S.D.; DARGUSCH, M.S.; ST JOHN, D.H. **Scripta Mater**. v. 58, p. 1050, 2008
- [54] GAD ALLAH, A. G.; MAHZAR, A. A. **Impedance behavior of titanium in acid, alkaline, and neutral media**. Corrosion, v.46, p.306-311, 1990.
- [55] OHTSUKA, T.; GUO, J.; SATO, N. **Raman spectra of the anodic oxide film on titanium in acidic sulfate and neutral phosphate solutions**. J. Electrochemical Soc., v.133, n.12, p.2473-2476, 1986.
- [56] PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. **Electrochemical and XPS studies of titanium for biomaterial application with respect to the hydrogen peroxide**. Journal of Biomedical Materials Research. v.28, p.113-122, 1994.
- [57] PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. **Hydrogen peroxide toward enhanced oxide growth on titanium in PBS solution: Blue coloration and clinical relevance**. Journal of Biomedical Materials Research. v.30, p.393-402, 1996.
- [58] HANDBOOK of Chemistry and Physics, 64th ed., R.C. Weast, Chemical Ruber Publishing Co., Boca Raton, FL, p.E-55,1984.
- [59] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R.; **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, p. 331, 2001.
- [60] ABBOTT, A.P.; CAPPER, G.; MCKENZIE, K.J.; RYDER, K.S.; *Electrochimica Acta* v. 51, p. 4420, 2006.
- [61] LANDOLT, D. **Fundamental Aspects of Electropolishing**. *Electrochimica Acta* v. 1, p. 32, 1987.