

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2002



CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO

1110000511



IVANIRA ANTUNES PERRENOUD

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO E DO pH NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DO Ti c.p. E DA LIGA Ti-6Al-4V EM MEIO SALINO

***"Influência do Tratamento Térmico e
do pH na Resistência à Corrosão
do Ti c.p. e da Liga Ti-6Al-4V
em Meio Salino"***

IVANIRA ANTUNES PERRENOUD

196

Guaratinguetá
2002

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA



INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO E DO pH NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO Ti c.p. E DA LIGA Ti-6Al-4V EM MEIO

IVANIRA ANTUNES PERRENOUD

IVANIRA ANTUNES PERRENOUD

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO E DO pH NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DO Ti c.p. E DA LIGA Ti-6Al-4V EM MEIO SALINO

ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. José Luiz Strydom
Coordenador

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia Mecânica na
área de Projetos e Materiais

Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato
Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Prof. Dr. MAMOLON DE FELIPE

511

Prof. Dr. ALAIN LAURENT MARIE ROBERT
FARINQUEL

Guaratinguetá
2002

511

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA



Data: 24/2/03
Valor: 20,00
C/D/T: D

Perrenoud, Ivanira Antunes
P455 Influência do tratamento térmico e do pH na resistência à corrosão do
Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V em meio salino / Ivanira Antunes Perrenoud .
– Guaratinguetá : [s.n.], 2002
85f. : il.

Bibliografia: f. 74-81
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2002
Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato
Co orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

1. Ligas de titânio I. Título

CDU 669.295



**“INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO E DO pH NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO Ti c.p. E DA LIGA Ti-6Al-4V EM MEIO
SALINO”**

IVANIRA ANTUNES PERRENOUD

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

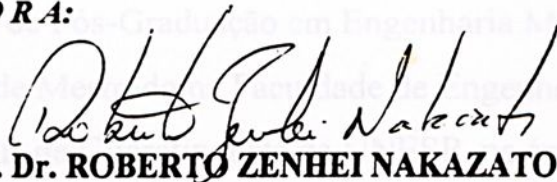
**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. José Luz Silveira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. HAMILTON DE FELIPE
Unesp-Feg



**Prof. Dr. ALAIN LAURENT MARIE ROBIN
FAENQUIL**

Dezembro de 2002

DADOS CURRICULARES

IVANIRA ANTUNES PERRENOUD

NASCIMENTO 24.08.1952 – GUARATINGUETÁ / SP

FILIAÇÃO Jayme Perrenoud Filho
Maria José Antunes Perrenoud

1974/1978 Curso de Graduação
Química Industrial – Escola Superior de Química
Oswaldo Cruz

2000/2002 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
nível de Mestrado na Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá da UNESP, na área de
Projetos e Materiais

De modo especial a Deus e ao meu cunhado, Zuleili, pelo empenho, divulgação e incentivo mostrados a minha pessoa na realização dessa primeira etapa de mais um dos desafios da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha família e meus amigos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Zenbei Nakazato e co-orientador, Prof. Dr. Edson de Norberto Coimbra. Sem a orientação e auxílio deles, o estudo apresentado seria praticamente impossível.

A minha mãe Maria José e irmã Ana, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos.

Ao meu namorado Paulo César e minha filha Juliana, que sempre me acolheram com alegria e dedicação, perante as dificuldades do dia-a-dia.

Aos funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá, Ana Maria, Denise e Rosana, pela dedicação e presença.

Aos secretários da pós-graduação - Regina, Elisa e Maíla pela dedicação no atendimento.

Aos colegas e amigos Conceição, Claudete, Ana Maria, Rando, Ivan e Prater, pelo incentivo e cooperação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luis Regerio de Oliveira Hein e Ang Lúcia do DM IPEQ, pela ajuda e auxílio na utilização do Microscópio Óptico.

Ao CIA e aos funcionários Duque e Beth pela prestarem e boa vontade em realizar os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A Unibrasil S.A. pela doação do material para a realização deste estudo.

De modo especial à Deus e ao meu cunhado, Zotelli, pelo empenho, divulgação e incentivo mostrados à minha pessoa na realização dessa primeira etapa de mais um dos desafios da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha família e meus amigos;

ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato e co-orientador, Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro. Sem a orientação e auxílio deles, o estudo apresentado seria praticamente impossível;

à minha mãe Maria José e irmã Ana, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos;

ao meu namorado Paulo Cesar e minha filha Juliana, que sempre me acolheram com alegria e dedicação, perante às dificuldades do dia -a - dia;

às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá, Ana Maria, Denise e Rosana, pela dedicação e presteza;

às secretárias da pós-graduação Regina, Elisa e Madô pela dedicação no atendimento;

aos colegas e amigos Conceição, Claudete, Ana Maria, Rando, Ivan e Pastor, pelo incentivo e cooperação durante a realização deste trabalho;

ao Prof. Dr. Luís Rogério de Oliveira Hein e Ana Lúcia do DMT/FEG, pela ajuda e auxílio na utilização do Microscópio Óptico;

ao CTA e aos funcionários Duque e Beth pela presteza e boa vontade ao realizar os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura;

à Embraer S.A. pela doação do material para a realização deste estudo.

Este trabalho contou com apoio das seguintes entidades:

- CAPES, pela concessão da bolsa de Mestrado;

- FAPESP - pelo apoio financeiro através do Processo Nº 98/14969-J.



Este trabalho contou com apoio das seguintes entidades:

- CAPES, pela concessão da bolsa de Mestrado.

- FAPESP – pelo apoio financeiro através do Processo Nº 98/14969-1.



FERRIGNO, L.A. Influência do tratamento térmico e do pH na resistência à corrosão de Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V em meio salino, 2002, 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

RESUMO

O comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão da liga aeronáutica Ti-6Al-4V como recebida, recozida e envelhecida e do Ti c.p. foram estudados em soluções acedadas de NaCl 3%, pH 1,0, 3,2 e 6,0. A metodologia de trabalho consistiu na análise metalográfica antes e após os tratamentos térmicos e os ensaios de corrosão, utilizando-se microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Nos estudos de corrosão foram empregadas técnicas eletroquímicas como medidas de potencial em circuito aberto que revelaram comportamentos semelhantes para esses materiais. As curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Ti-6Al-4V e Ti c.p., no intervalo de potencial -1,0 a 2,0 V, mostraram uma reação catódica envolvendo as reações de redução de H^+ e de O_2 e um processo anódico caracterizado por uma ampla região de passividade até -1,4 V, sendo que o Ti c.p. apresentou potenciais de ruptura mais elevados. As menores correntes passivas foram observadas para a liga sem tratamento e as maiores para o Ti c.p. Os voltamogramas cíclicos mostraram pouca influência do pH na formação do filme sobre o Ti c.p., enquanto nas ligas, o processo de oxidação é deslocado para potenciais mais positivos com o aumento do pH. A dependência das cargas anódicas e catódicas com o potencial de inversão iônica revelaram um crescimento mais acentuado do filme de óxido sobre o Ti c.p. e em soluções com pH mais elevadas.

“ Há duas formas para viver sua vida:

uma é acreditar que não existe milagre

a outra é acreditar que todas as coisas são um milagre”.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de titânio, titânio, corrosão, materiais aeronáuticos.

tratamento térmico

Albert Einstein

PERRENOUD, I.A. **Influência do tratamento térmico e do pH na resistência à corrosão do Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V em meio salino.** 2002. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

RESUMO

O comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão da liga aeronáutica Ti-6Al-4V como recebida, recozida e envelhecida e do Ti c.p. foram estudados em soluções aeradas de NaCl 5%, pH 1,0, 3,5 e 6,0. A metodologia de trabalho consistiu na análise metalográfica antes e após os tratamentos térmicos e os ensaios de corrosão, utilizando-se microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Nos estudos de corrosão foram empregadas técnicas eletroquímicas como medidas de potencial em circuito aberto que revelaram comportamentos semelhantes para esses materiais. As curvas de polarização potenciodinâmicas, para a liga Ti-6Al-4V e Ti c.p., no intervalo de potencial -1,0 a 2,0 V, mostraram uma região catódica envolvendo as reações de redução de H^+ e de O_2 e um processo anódico caracterizado por uma ampla região de passividade até $\sim 1,4$ V, sendo que o Ti c.p. apresentou potenciais de ruptura mais elevados. As menores correntes passivas foram observadas para a liga sem tratamento e as maiores para o Ti c.p. Os voltamogramas cíclicos mostraram pouca influência do pH na formação do filme sobre o Ti c.p., enquanto nas ligas, o processo de oxidação é deslocado para potenciais mais positivos com o aumento do pH. A dependência das cargas anódicas e catódicas com o potencial de inversão anódico revelaram um crescimento mais acentuado do filme de óxido sobre o Ti c.p. e em soluções mais ácidas e também uma redução parcial de espécies de titânio produzidas durante a oxidação. Técnicas não eletroquímicas como ensaio em Névoa Salina e imersão prolongada também foram utilizadas com o objetivo de avaliar a resistência a outras formas de ataque.

KEYWORDS: Titanium alloys, titanium, corrosion, aircraft materials, heat

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de titânio, titânio, corrosão, materiais aeronáuticos, tratamento térmico.



PERRENOUD, I.A. **Heat treatment and pH influence on corrosion resistance of commercially pure Ti and Ti-6Al-4V alloy in saline medium.** 85 f. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

ABSTRACT

The electrochemical behavior of commercially pure titanium and as received, annealed, aged Ti-6Al-4V aircraft alloy corrosion resistance has been studied in 5 % NaCl, pH 1,0; 3,5 and 6,0 aerated solutions. The methodology has been metallographic analysis before and after heat treatments and corrosion testing, using light microscopy image analysis, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). In corrosion studies it has been used electrochemical techniques such as open circuit, potential measurements in which have revealed similar behaviors for those materials. Potentiodynamic polarization curves, for Ti-6Al-4V alloy and commercially pure titanium, in the -1,0 to 2,0V potential range have displayed a cathodic process involving H^+ and O_2 reduction and an anodic process characterized by a wide passivity region up to about 1.4V, whereas commercially pure titanium has shown higher rupture potentials. The lowest passive currents have been observed for the untreated alloy and the highest for commercially pure titanium. Cyclic voltammetry has displayed small pH influence on film formation upon commercially pure titanium, while on the alloys, oxidation process is shifted to more positive potentials with pH increase. Anodic and cathodic charge dependence with inversion of anodic potential has revealed a more marked increasing of oxide film upon commercially pure titanium and in more acidic solutions and also the partial reduction of titanium species produced during oxidation. Aiming to evaluate resistance and other attack types non-electrochemical techniques such as test in Salt Spray and long immersion were also carried out.

KEYWORDS: Titanium alloys, titanium, corrosion, aircraft materials, heat treatment.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
1.1	HISTÓRICO E APLICAÇÕES DO TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	17
1.2	JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	18
1.3	OBJETIVO DO TRABALHO.....	19
1.4	GENERALIDADES.....	19
1.4.1	Ligas de titânio	19
1.4.2	Tratamento térmico e microestrutura	21
1.4.3	Tipos de corrosão localizada	23
1.4.4	Comportamento passivo do titânio e suas ligas	25
1.4.5	Crescimento dos óxidos	28
1.4.6	Mecanismos de dissolução do filme	30
2	MATERIAIS E MÉTODOS	32
2.1	MATERIAL ESTUDADO.....	32
2.1.1	Análise química do material	32
2.1.2	Preparação dos corpos de prova	32
2.1.3	Tratamento térmico aplicado à liga Ti-6Al-4V	33
2.2	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	34
2.2.1	Reagentes	34
2.2.2	Soluções	34
2.3	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	34



2.3.1	Polimento dos corpos de prova	34
2.3.2	Célula eletroquímica e eletrodos	35
2.3.3	Técnicas eletroquímicas	35
2.3.3.1	Medidas de potencial em circuito aberto.....	35
2.3.3.2	Curvas de polarização potenciodinâmica.....	36
2.3.3.3	Voltametria cíclica.....	38
2.4	TÉCNICAS NÃO-ELETROQUÍMICAS	40
2.4.1	Ensaio de corrosão utilizando técnicas não eletroquímicas	40
2.4.1.1	Ensaio de névoa salina.....	41
2.4.1.2	Perda de massa por imersão prolongada.....	41
2.4.2	Técnicas não-eletroquímicas de análise	41
2.4.2.1	Difratometria de raios-X.....	41
2.4.2.2	Microscopia ótica (MO).....	42
2.4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS).....	42
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
3.1	LIGA DE TITÂNIO, CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS ANTES E APÓS OS ENSAIOS DE CORROSÃO	43
3.1.1	Perda de massa por imersão prolongada	43
3.1.2	Análise metalográfica antes e após os tratamentos térmicos	44
3.1.3	Análise metalográfica após os ensaios de corrosão	48
3.2	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS NO Ti c.p. E NAS LIGAS DE Ti-6Al-4V (ST), (R), (E)	48
3.2.1	Medidas de potencial em circuito aberto	50
3.2.2	Curvas de polarização potenciodinâmica	55

LISTA DE FIGURAS

3.2.3 Voltametria cíclica.....	60
4 CONCLUSÕES.....	72
REFERÊNCIAS.....	74
PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
Anexo A - Difratoograma de raios-X obtido para a liga Ti-6Al-4V (ST).....	83
Anexo B - Difratoograma de raios-X da liga Ti-6Al-4V (R).....	84
Anexo C - Difratoograma da liga Ti-6Al-4V (E).....	85
FIGURA 6 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis, (2) pseudo-passiváveis, (3) não passiváveis.....	38
FIGURA 7 - (a) Perturbação de potencial/tempo aplicado e (b) resposta de corrente/potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica.....	39
FIGURA 8 - Esquema ilustrando a determinação das cargas anódicas (Q_a) e catódicas (Q_c) a partir do voltamograma cíclico, representado na forma de I_m vs. E	40
FIGURA 9 - Micrografia ótica da liga "como recebida" após o teste de imersão em NaCl 5%, por 6 meses.....	44
FIGURA 10 - Micrografia ótica da superfície da liga Ti-6Al-4V como recebida.....	46
FIGURA 11 - Micrografia eletrônica da liga Ti-6Al-4V como recebida após ataque químico com reagente Kroll.....	46
FIGURA 12 - Micrografia eletrônica da liga Ti-6Al-4V recozida.....	47
FIGURA 13 - Micrografia eletrônica da liga Ti-6Al-4V envelhecida.....	47
FIGURA 14 - Micrografia eletrônica da liga Ti-6Al-4V recozida, corroída pelo NaCl 5%, após imersão.....	48
FIGURA 15 - Curva de E_{oc}/t para o Ti c.p. em soluções acedias de NaCl 5% com diferentes valores de pH.....	53

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Parte do diagrama de fase da liga Ti-6Al-4V.....	20
FIGURA 2 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Ti-H ₂ O a 25°C.....	23
FIGURA 3 – Tratamento térmico de recozimento e envelhecimento aplicado à liga Ti-6Al-4V.....	33
FIGURA 4 – Célula de corrosão EG&G, tipo “FLAT” empregada nos ensaios eletroquímicos.....	35
FIGURA 5 – Curvas esquemáticas de potencial em circuito aberto com o tempo.....	36
FIGURA 6 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis; (2) pseudo-passiváveis; (3) não passiváveis.....	38
FIGURA 7 – a) Perturbação de potencial/tempo aplicado e (b) resposta de corrente/potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica.....	39
FIGURA 8 – Esquema ilustrando a determinação das cargas anódicas (Q _a) e catódicas (Q _c) a partir do voltamograma cíclico, representado na forma de I vs. t.....	40
FIGURA 9 – Micrografia ótica da liga “como recebida” após o teste de imersão em NaCl 5%, por 6 meses.....	44
FIGURA 10 – Micrografia ótica da superfície da liga Ti-6Al-4V como recebida.....	46
FIGURA 11 – Micrografia eletrônica da liga Ti-6Al-4V como recebida após ataque químico com reagente Kroll.....	46
FIGURA 12 – Micrografia eletrônica da liga Ti-6Al-4V recozida.....	47
FIGURA 13 – Micrografia eletrônica da liga Ti-6Al-4V envelhecida.....	47
FIGURA 14 – Micrografia eletrônica da liga Ti-6Al-4V recozida, corroída pelo NaCl 5%, após imersão.....	48
FIGURA 15 – Curva de E _{ca} /t para o Ti c.p. em soluções aeradas de NaCl 5 % com diferentes valores de pH.....	52

FIGURA 16 – Curva de E_{ca}/t para a liga Ti-6Al-4V em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.....	52
FIGURA 17 – Curva de E_{ca}/t para a liga Ti-6Al-4V R em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.....	53
FIGURA 18– Curva de E_{ca}/t para a liga Ti-6Al-4V E em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.....	53
FIGURA 19 – Curva de E_{ca}/t para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V (ST), (R) e (E) em solução aerada de NaCl 5%, pH 3,5.....	54
FIGURA 20 – Curva de E_{ca}/t para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V (ST), (R) e (E), em solução aerada de NaCl 5%, pH 1,0.....	54
FIGURA 21– Curvas de polarização para a liga Ti-6Al-4V (ST) em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.....	56
FIGURA 22– Curvas de polarização para a liga Ti-6Al-4V (R) em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.....	57
FIGURA 23 – Curvas de polarização para a liga (E) em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.....	57
FIGURA 24 – Curvas de polarização para o Ti c. p. em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.....	58
FIGURA 25 – Curvas de polarização para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V (ST), (R) e (E) em solução aerada de NaCl 5%, pH 1,0.....	58
FIGURA 26 – Curvas de polarização para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V (ST), (R), (E) em solução aerada de NaCl 5%, pH 3,5.....	59
FIGURA 27 – Curvas de polarização para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V (ST), (R) e (E) solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0.....	59
FIGURA 28 – Voltamogramas cíclicos registrados a $0,20 \text{ V min}^{-1}$ para a liga Ti-6Al-4V (E) em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.....	60
FIGURA 29 – Voltamogramas cíclicos registrados a $0,20 \text{ V min}^{-1}$ para a liga Ti- 6Al-4V em soluções aeradas de NaCl 5% com	

diferentes valores de pH.....	62
FIGURA 30 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p. em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.....	62
FIGURA 31 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p., ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V (E) em solução de NaCl 5%, pH 1,0.....	64
FIGURA 32 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p., ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V (E) em solução de NaCl 5%, pH 3,5.....	64
FIGURA 33 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p., ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V (E) em solução de NaCl 5%, pH 6,0.....	65
FIGURA 34 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p em solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0 a diferentes potenciais de inversão.....	65
FIGURA 35 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p. em solução aerada de NaCl 5%, pH 3,5 a diferentes potenciais de inversão anódico.....	66
FIGURA 36 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para a liga Ti-6Al-4V (E) em solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0 a diferentes potenciais de inversão anódico.....	66
FIGURA 37 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para a liga Ti-6Al-4V (E) em solução aerada de NaCl 5%, pH 3,5 a diferentes potenciais de inversão anódico.....	67
FIGURA 38 – Influência do potencial de inversão anódico e a variação das cargas anódica e catódica para o Ti c.p., com diferentes valores de pH.....	67
FIGURA 39 - Influência do potencial de inversão anódico sobre as cargas anódica e catódica para a liga Ti-6Al-4V (ST) com diferentes valores de pH.....	68

LISTA DE TABELAS

FIGURA 40 – Influência do potencial de inversão anódico e a variação das cargas anódica e catódica para a liga Ti-6Al-4V (E) com diferentes valores de pH.....	68
FIGURA 41 – Influência do potencial de inversão anódico e a variação da carga anódica para o Ti c.p., liga Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V (E), pH 1,0.....	69
FIGURA 42 – Influência do potencial de inversão anódico e a variação da carga anódica para o Ti c.p., liga Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V (E), pH 3,5.....	69
FIGURA 43 – Influência do potencial de inversão anódico e a variação da carga anódica para o Ti c.p., liga Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V (E), pH 6,0.....	70
FIGURA 44 – Efeito de varreduras consecutivas nos voltamogramas cíclico registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p. em NaCl 5%, pH 3,5.....	71
FIGURA 45 – Efeito de varreduras consecutivas nos voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para a liga Ti-6Al-4V em NaCl 5%, pH 3,5.....	71



LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Composição química da liga Ti-6Al-4V e Ti c.p.....	32
TABELA 2 – Ensaio de imersão em NaCl 5% das ligas tratadas termicamente e sem tratamento.....	44
TABELA 3 – Propriedades mecânicas do Ti c.p. grau 2 e da liga Ti-6Al-4V.....	49
TABELA 4 – Valores de potencial de circuito aberto (V) para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V (ST), (E) e (R), em solução aerada de NaCl 5 % para diferentes valores de pH.....	50
TABELA 5 – Valores de densidade de corrente de passivação obtidas a partir das curvas de polarização para o Ti c.p. e para a liga Ti-6Al-4V (ST), (E) e (R) em solução aerada de NaCl 5 % para diferentes valores de pH.....	55

E_{pot}	-	potencial inicial
E_{eq}	-	potencial final
E_{cor}	-	potencial de corrosão
Q_a	-	carga anódica
Q_c	-	carga catódica
$\Delta m/S$	-	variação de massa por área
EDS	-	espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
MEV	-	microscopia eletrônica de varredura
SEM	-	scanning electron microscopy
MHz	-	megahertz
XPS	-	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X



LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% (m/m)	-	concentração percentual em massa
ECS	-	eletrodo de calomelano saturado
Ag/AgCl	-	eletrodo de referência prata/cloreto de prata
M	-	massa molar
j	-	densidade de corrente
I	-	corrente de passivação
$I_{p,a}$	-	corrente de pico anódico
$I_{p,c}$	-	corrente de pico catódico
Ti c.p.	-	titânio comercialmente puro
ST	-	sem tratamento térmico
R	-	recozida
E	-	envelhecida
E_{pass}	-	potencial de passivação
E_{λ}	-	potencial de inversão
$E_{\lambda,a}$	-	potencial de inversão anódico
$E_{\lambda,c}$	-	potencial de inversão catódico
E_i	-	potencial inicial
E_f	-	potencial final
E_{corr}	-	potencial de corrosão
Q_a	-	carga anódica
Q_c	-	carga catódica
$\Delta m/S$	-	variação de massa por área
EDS	-	espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
MEV	-	microscopia eletrônica de varredura
SEM	-	scanning electron microscopy
MHz	-	megahertz
XPS	-	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios - X



1.1 HISTÓRICO E APLICAÇÕES DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

Na década de 50, foram reconhecidos problemas graves de utilização das ligas de titânio como componentes em equipamentos militares. No mesmo período, as falhas foram encontradas em motores a jato devido ao uso do cádmio em contato com componentes de titânio.

A rápida expansão do programa espacial dos anos 60 resultou no grande uso das ligas de Ti para aplicações em vasos de pressão. Estes foram preenchidos com líquidos incomuns, usados como propelentes, e testados a alta pressão obtendo-se na maioria dos casos, resultados satisfatórios. Entretanto, falhas catastróficas de tanques contendo N_2O_4 ou metanol, ocorreram por corrosão sob tensão. Durante este período, as ligas de titânio foram primeiro utilizadas em aeronaves experimentais.

Nos anos 60, as ligas de Ti foram então consideradas adequadas para uso em aeronaves supersônicas e em submersíveis.

Em 1964, Brown et al. realizaram ensaios nos corpos de prova pré-trincados de titânio em água do mar e, mostraram uma considerável diminuição das propriedades de resistência à fratura. Este ensaio resultou em completa reavaliação da utilização de algumas ligas de Ti para aplicações aeronáutica e marinha. A partir desta data, uma quantidade considerável da pesquisa foi realizada sobre a fratura por corrosão sob tensão tanto para eliminar o problema quanto para elucidar o mecanismo (STAEHLE, 1970, p.67-69).

GILBERT (1985) denota que a característica de alta resistência mecânica que é mantida em temperaturas elevadas, e baixa densidade, tem dado origem a um crescimento importante, em seu uso, nos motores dos aviões nos últimos 30 anos.

No início dos anos 90 até 1994, a indústria do titânio sofreu uma grande crise, devido ao excesso de produção e, principalmente, à redução de mercado na área militar.



A partir de 1995, a maior demanda no mercado mundial de titânio se torna evidente devido aos avanços tecnológicos de setores industriais diversos barateando os custos da produção, além da aplicação de titânio em outros setores da economia (SEAGLE, 1996).

O principal consumidor desse metal é a indústria aeronáutica (80 a 90% utiliza a liga Ti-6Al-4V) (BOYER, 1996). Na indústria aeroespacial, no entanto, raramente é usado puro devido à brusca diminuição da resistência mecânica a altas temperaturas, comumente presentes no transporte aéreo (ASM HANDBOOK, 1987; BLOOR, 1994). A aplicação na indústria aeronáutica é na estrutura interna da fuselagem das aeronaves e partes de componentes dos motores. Na indústria aeroespacial o seu uso é restrito aos vasos de pressão e aletas de turbinas de foguetes. Novos investimentos estão surgindo pela redução de custos de processos e por bons resultados obtidos de resistência mecânica e tenacidade combinadas com a resistência à corrosão (LEI, 2000).

Outras aplicações do titânio e suas ligas podem ser citadas como na fabricação de turbinas a gás, trocadores de calor, tubulações marinhas, equipamentos estruturais, indústria química, próteses ortopédicas, dentárias e equipamentos de controle da poluição (MYERS, 1984, NEVILLE, 2001).

Na seleção de uma liga de titânio para aplicações estruturais deve-se levar em conta uma combinação adequada de fatores como: resistência mecânica, resistência à propagação de trincas por fadiga, tenacidade à fratura, soldagem, conformabilidade, usinabilidade, composição, microestrutura e resposta aos tratamentos térmicos (DONACHIE, 1985).

1.2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

A liga Ti-6Al-4V também faz parte dos componentes essenciais das turbinas dos aviões. Antes de sua instalação, estes componentes são submetidos a diferentes banhos de limpeza. Uma vez instalados estão em contato direto com fluídos de lubrificação e de refrigeração, em forma contínua ou intermitente, não sendo conhecido seu efeito na morfologia superficial e resistência à corrosão. Uma vez instalados, estes componentes

estão expostos a severas condições climáticas de umidade, temperatura e pressão, além da poluição ambiental.

Um dos testes solicitados pelas empresas de aviação é a avaliação da resistência à corrosão salina, através de ensaios de Névoa Salina. Para complementar estes ensaios e confrontar resultados foi realizado, de forma sistemática, o estudo do comportamento eletroquímico e à corrosão da liga Ti-6Al-4V em solução de NaCl 5% (em massa) variando a concentração hidrogeniônica depois de submetido a diferentes tratamentos térmicos.

Ainda, justifica-se o desenvolvimento deste projeto pela necessidade da indústria nacional dispor de conhecimento sobre materiais de tamanha importância estratégica.

1.3 OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V, usada como matéria-prima na indústria aeronáutica, com e sem tratamento térmico, em soluções de NaCl 5% (m/m) de diferentes concentrações hidrogeniônicas.

1.4 GENERALIDADES

1.4.1 Ligas de titânio

O titânio puro, à temperatura ambiente, possui uma estrutura hexagonal compacta chamada fase α , a qual passa por uma transformação cristalina por volta de 885°C , tornando-se uma estrutura cúbica de corpo centrado chamada fase β , que se torna estável até o ponto de fusão do metal em torno de 1660°C . Diferentes elementos adicionados ao titânio podem aumentar ou diminuir a temperatura de transição e estabilizar uma determinada fase. Alumínio e estanho são estabilizadores da fase α , enquanto que vanádio e ferro são estabilizadores da fase β , portanto, do ponto de vista metalúrgico as ligas de titânio podem ser divididas em cinco classes: α , β , “near” - α , “near” - β e $\alpha + \beta$, conforme o diagrama mostrado abaixo na Figura 1.

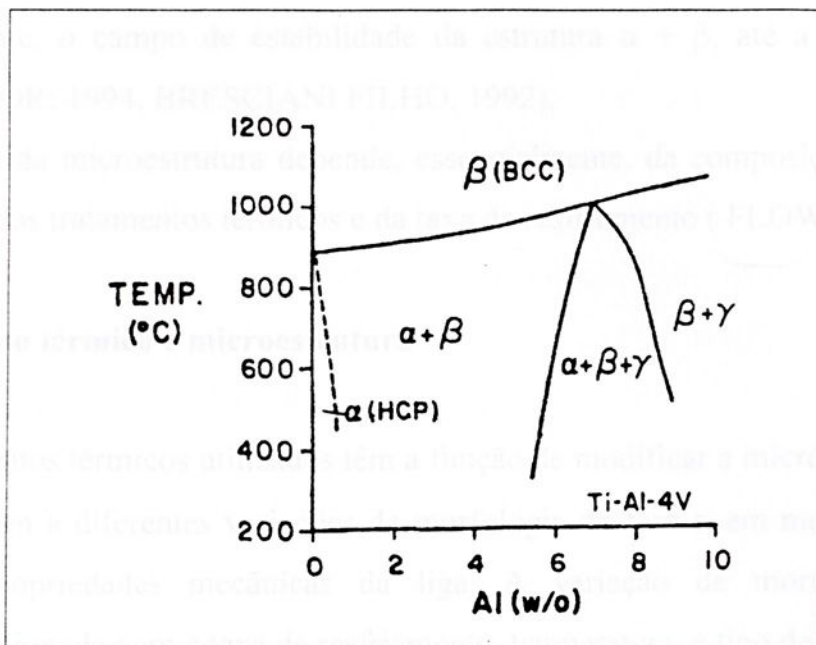


Figura 1 – Parte do diagrama de fase da liga Ti-6Al-4V (Park.Lakes, 1992).

As ligas α são dúcteis, não podem ser endurecidas por tratamento térmico mas mantêm suas elevadas propriedades mecânicas em altas temperaturas. Estas ligas são soldáveis e apresentam boa resistência à corrosão.

As ligas β possuem elevada endurecibilidade e esta fase pode ser retida, após a solubilização, em condições de resfriamento não severas (como ar) ou mais severas (como a água) segundo a forma e espessura da peça. Durante o envelhecimento ocorre uma transformação parcial da fase β na fase α , que permanece finamente dispersa na matriz β provocando um efeito de endurecimento. Estas ligas em comparação com as ligas α , possuem maior resistência mecânica, no entanto para trabalho em alta temperatura têm menor resistência à fluência.

Uma das ligas $\alpha + \beta$ mais usadas na aeronáutica é a liga 90% Ti, 6% Al, 4% V (Ti-6Al-4V), que geralmente se apresenta em seu estado recozido para alívio de tensões. O alumínio aumenta a dureza do titânio e o vanádio deixa a liga mais dúctil a altas temperaturas. Estes elementos atuam sinergeticamente sobre algumas propriedades mecânicas. À temperatura ambiente, esta liga exibe maior dureza e resistência à tração do que as ligas α de Ti-6Al. As ligas $\alpha + \beta$ contêm elementos estabilizadores da fase α e da fase β em teores apropriados, ampliando

significativamente, o campo de estabilidade da estrutura $\alpha + \beta$, até a temperatura ambiente (BLOOR; 1994, BRESCIANI FILHO, 1992).

O controle da microestrutura depende, essencialmente, da composição química, da temperatura dos tratamentos térmicos e da taxa de resfriamento (FLOWER, 1990).

1.4.2 Tratamento térmico e microestrutura

Os tratamentos térmicos utilizados têm a função de modificar a microestrutura da liga dando origem a diferentes variações de morfologia da fase α em meio à fase β , alterando as propriedades mecânicas da liga. A variação de morfologia está diretamente relacionada com a taxa de resfriamento, temperatura, e tipo de tratamento.

Os tratamentos consistem em um conjunto de operações de aquecimento e resfriamento sob condições controladas de tempo e temperatura.

Os tipos de tratamentos térmicos que vamos ressaltar neste trabalho são o recozimento, solubilização e o envelhecimento.

O recozimento consiste em um tratamento térmico composto de aquecimento até determinada temperatura, permanência nesta temperatura e resfriamento lento. Visa remover tensões, regular a estrutura bruta de fusão, ajustar o tamanho de grão, alterar as propriedades mecânicas dos materiais, obter durezas mais baixas, aumentar a tenacidade e ductilidade em temperatura ambiente (DONACHIE JUNIOR, 1988).

As ligas estabilizadas $\alpha + \beta$ são aquelas para as quais é dado um recozimento final, numa temperatura relativamente baixa no campo bifásico $\alpha + \beta$ para proporcionar uma mistura de equilíbrio da fase α e uma solução sólida β , suficientemente enriquecida em elementos estabilizantes β , para assegurar que ela não se decomporá nas temperaturas em que provavelmente, estará sujeita em processo de fabricação ou de serviço (MCQUILLAN, 1963).

O recozimento no campo $\alpha + \beta$ é usualmente realizada acerca de 700°C para dar alívio de tensão. Este tratamento resulta na formação da estrutura equiaxial composta de grãos α e grãos transformados β . Frequentemente um segundo, ou recozimento duplo, é dado mais adiante e causa a separação dos elementos ligantes

entre as fases α e β . O principal objetivo deste tratamento é enriquecer com a fase β para aumentar a estabilidade das ligas para serviço em temperaturas elevadas (POLMEAR, 1989).

Uma outra possibilidade de endurecer a superfície do titânio e suas ligas, sem diminuir o comportamento à corrosão e a resistência à fadiga, é um recozimento rápido ao ar, por exemplo, por um aquecimento e subsequente resfriamento rápido. Este método foi aplicado para atenuar o atrito das cabeças das próteses do osso do quadril (BRÈME, 1989).

A solubilização é realizada para obter alta resistência com uma ductilidade adequada. O procedimento consiste em elevar o metal a uma temperatura alta, no campo $\alpha + \beta$ abaixo da curva de transformação β , e em seguida resfriar rapidamente para manter a fase β retida.

A taxa de resfriamento em um tratamento de solubilização tem um efeito importante na resistência do material. O objetivo do tratamento de solubilização das ligas de titânio é manter a fase β metaestável à temperatura ambiente (COLLINGS, 1983).

O envelhecimento é a etapa final dos tratamentos em ligas de titânio, para atingir altas resistências através de precipitação. Este tratamento consiste em elevar a temperatura numa faixa de (425 a 650°C), manter esta por várias horas e resfriar. O envelhecimento causa a decomposição da fase β supersaturada, retida durante o resfriamento rápido (DONACHIE JUNIOR, 1988).

O envelhecimento leva à precipitação de uma segunda fase, dentro dos grãos β , o que pode diminuir a resistência à fratura por corrosão sob tensão (POLMEAR, 1989).

A deformação plástica e o tratamento térmico em conjunto são benéficos em reduzir a susceptibilidade à corrosão do titânio devido a diminuição do tamanho do grão na microestrutura (POLMEAR, 1989) e isto faz com que a microestrutura seja mais resistente à corrosão.

Ao contrário dos tratamentos térmicos convencionais em que a morfologia final da fase α permanece lamelar, equiaxial ou as duas, os tratamentos térmicos rápidos permitem uma mudança da morfologia para finas agulhas entrelaçadas obtidas pela

transformação de fase fora do equilíbrio, elevando o limite de escoamento e a resistência à fadiga (MARKOVSKY, 1995).

É evidente que as ligas $\alpha + \beta$, possuem a melhor combinação de ambas, resistência à corrosão e ao desgaste, embora o Ti c.p. tenha as melhores propriedades de resistência à corrosão. São mais resistentes à corrosão do que as ligas α ou β . Deve-se ter presente na microestrutura $\alpha + \beta$, possivelmente mais β do que α para melhorar a resistência à corrosão (KHAN, 1996).

1.4.3 Tipos de corrosão localizada

O titânio oferece uma excelente resistência à corrosão numa ampla variedade de meios, especialmente em meios oxidantes e neutros. Em meio alcalino, o titânio apresenta também uma alta resistência à corrosão em soluções com pH igual ou superior a 12, como mostra o diagrama de Pourbaix na Figura 2. Pode ocorrer também a fragilização do metal pelo hidrogênio (SHREIR, 1963).

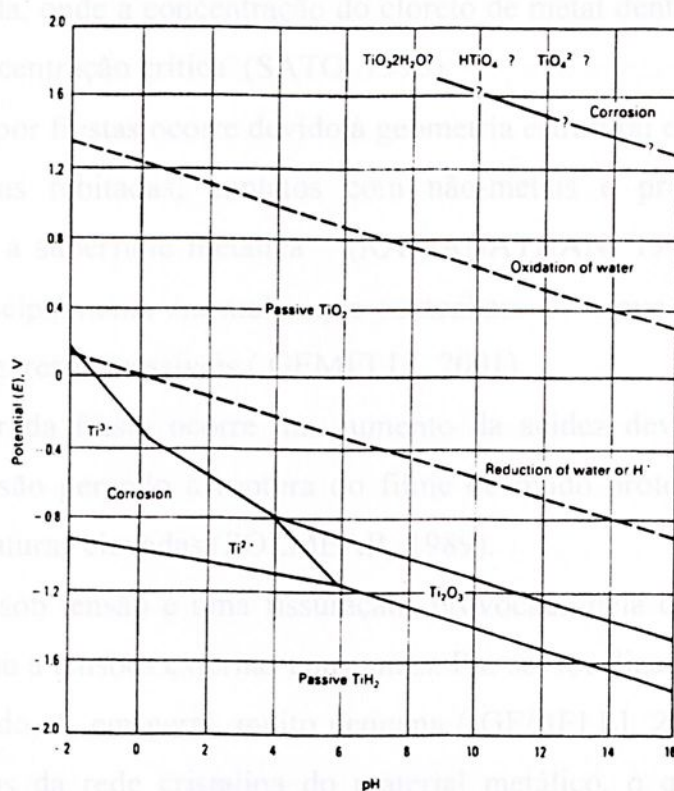


Figura 2 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Ti-H₂O a 25°C (ASM Handbook, 1987)

O titânio puro oferece excelente resistência à corrosão em meios redutores inibidos, completa ROBIN (1999).

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos (GENTIL, 1996).

O tipo de corrosão denominada localizada será o enfoque desta pesquisa. A corrosão localizada pode ser definida como a remoção seletiva do metal pela corrosão em pequenas áreas sobre a superfície metálica. Ela geralmente ocorre sob condições nas quais uma grande parte da superfície permanece sem ataque ou somente ligeiramente atacada. Uma forma extrema de corrosão localizada é a corrosão por pite, na qual pequenas quantidades do metal são removidas por corrosão de certas áreas, produzindo cavidades ou pites (RAMANATHAN, 1994). A corrosão por pites ocorre devido à presença de íons agressivos, principalmente Cl^- , Br^- , I^- , no eletrólito (GEMELLI, 2001).

Em potenciais nobres, a corrosão por pite nos metais do grupo do ferro ocorre na superfície polida, onde a concentração do cloreto de metal dentro do pite é mantida acima de uma concentração crítica (SATO, 1995).

A corrosão por frestas ocorre devido à geometria estrutural de um sistema, como no caso de placas rebitadas; contatos com não-metals e produtos da corrosão permeáveis sobre a superfície metálica (RAMANATHAN, 1994). A corrosão por frestas ocorre principalmente em meios que contenham Cl^- e que facilitam a ativação espontânea dos lugares inacessíveis (GEMELLI, 2001).

No interior da fresta ocorre um aumento da acidez devido à hidrólise dos produtos de corrosão gerando a ruptura do filme de óxido protetor. O problema se agrava em temperaturas elevadas (POLMEAR, 1989).

A corrosão sob tensão é uma fissuração provocada pela corrosão associada a tensões residuais ou a tensões externas constantes. Por ser localizada, a perda de massa do material corroído, é em geral, muito pequena (GEMELLI, 2001). A corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual, perdendo suas propriedades mecânicas, poderá fraturar ao menor nível de sollicitação mecânica (GENTIL, 1996). Este tipo de corrosão pode ter origem em tratamentos térmicos



executados no material: junções mecânicas dos tipos soldagem e rebiteagem e por processos de conformação mecânica executados em temperaturas abaixo da temperatura de recristalização do material (MARINO, 1997).

Na literatura especializada, os estudos sobre a resistência à corrosão do titânio e suas ligas estão relacionadas, principalmente, à aplicação destes como biomateriais.

1.4.4 Comportamento passivo do titânio e suas ligas

A alta resistência à corrosão do titânio é devida à formação espontânea de uma camada fina e aderente de óxidos de composição e características condutoras, até então, ainda não bem definidas (SCHUTZ; THOMAS, 1992). Porém, usando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por emissão de raio X, (XPS) VASILESCU, (2000) determinou como principal componente o TiO_2 e uma quantidade dos óxidos TiO e Ti_2O_3 mais próximos à interface óxido/metal. Com o aumento do potencial o teor de Ti^{4+} aumenta e os teores de Ti^{3+} e Ti^{2+} diminuem (MILOSEV, 2000). Segundo BEWER; DEBRODT; HERBST (1982) a polarização anódica permite a formação do TiO_2 sobre o titânio, e sua resistência à corrosão é excelente.

O filme cresce com o tempo comandado pela natureza do eletrólito (HEFNY et al., 1984).

MAZHAR (1988) afirma que um aumento na densidade da corrente indica um aumento do crescimento do óxido ou segundo BURSTEIN (1995) é indicativo da ruptura do óxido. A ruptura do filme de óxido pode ocorrer como uma consequência dos íons Cl^- encontrando a interface metal-óxido, essencialmente formando cloreto do metal naquela interface.

A estrutura e a composição dos filmes de óxidos formados anodicamente sobre o titânio na solução 0,5 M de H_2SO_4 nas temperaturas de 30 a 80 °C, são fortemente dependentes da temperatura e do potencial (SHIBATA, ZHU, 1995).

O fenômeno da passividade é uma garantia da resistência excelente à corrosão em vários meios eletrolíticos. Por causa da sua biocompatibilidade o titânio é um dos melhores metais para implantes e próteses.

A estabilidade do filme passivo depende fortemente da velocidade em que ele é formado: uma boa estabilidade é obtida se o processo de passivação for realizado a baixas densidades de corrente e uma estabilidade adicional resulta do envelhecimento do filme de óxido a altas temperaturas (MARINO, 1997).

A passivação ou a dissolução acontecerá de acordo com a etapa do mecanismo que é favorecida na interface metal/solução (KELLY, 1982). Em geral, quando o titânio imerso em soluções ácidas é polarizado anodicamente, conduz à formação de óxidos protetores, enquanto que polarizado catodicamente, a filmes constituídos por hidretos que conferem certa proteção. Entre os potenciais de formação dos filmes de hidretos e de óxidos, espécies de titânio solúveis são produzidas e ocorre a corrosão (KELLY, 1982; VASILESCU, 2000).

Essa passividade é observada mesmo em soluções relativamente concentradas em íons cloretos (BEZERRA et al., 1999), onde muitos outros metais apresentam corrosão por pite (BURSTEIN, 1995).

O titânio tem os mais elevados potenciais de ruptura, é mais resistente aos fluidos do corpo humano do que o aço inoxidável (316 L) e a liga de molibdênio Co-Ni-Cr-Mo (SPECK, 1980).

A liga Ti-6Al-4V usada também como biomaterial, mostra taxas de corrosão mais baixas que as ligas não contendo vanádio (LÓPEZ, 2002).

SUN e NOVAK (2001) estudaram a curva de polarização anódica do Ti-6Al-4V após 1 hora em condições de circuito aberto em solução de NaCl 0,2 N aerada naturalmente. A região passiva é evidente acima de -200 mV (ECS) e durante um amplo intervalo do potencial, típico do titânio e suas ligas.

Investigou-se a resistência à corrosão de várias ligas de implante (Ti-0.16Pd, Ti-16Mo, Ti-5Al, Ti-5Nb, Ti-2Mo e Ti-4Al-4Sn-4Mo), empregando técnicas eletroquímicas como medida de potencial de circuito aberto com o tempo e polarização anódica em solução de Hanks, NaCl 0,17 mol L⁻¹ e sangue humano. O Ti c.p. mostrou o mais alto potencial de ruptura de filme de 6V (Ag/AgCl) mesmo quando imerso em soluções com concentração de 8 mol L⁻¹ de cloreto (HOAR; MEARS, 1966).

Estudou-se também o comportamento à corrosão do Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V usando polarização potencioestática anódica em uma solução de Ringer. O Ti c.p. exibiu comportamento passivo a potenciais acima de 1.2 V (ECS) com densidade de corrente passiva de aproximadamente $1\mu\text{A cm}^{-2}$ (MUELLER; GREENER, 1970).

Em um estudo realizado por SOLAR et al. (1979), medidas de potencial de circuito aberto com o tempo e polarização anódica foram usadas para caracterizar filmes formados na superfície do titânio, em solução de Ringer, variando a pressão de oxigênio e o pH, com e sem adição de aminoácidos. As curvas de polarização mostraram um comportamento passivo, numa faixa de potencial que variava entre 400 e 1400mV (ECS). Resultados similares foram obtidos com o Ti c.p. em solução de Hanks, NaCl $0,17\text{ mol L}^{-1}$. A liga de titânio Ti-6Al-4V revela uma ampla região passiva, com um potencial de ruptura em torno de 2,0V na solução de Hanks (ECS) (SPECK; FRAKER, 1980).

O titânio comercialmente puro tem potencial de ruptura alto em torno de 2,4V (BRÈME,1989) e a liga de titânio Ti-6Al-4V tem o potencial de ruptura em torno de 2,0V, na solução de 0,9% de NaCl (BRÈME, 1989).

O Ti c.p., grau 2, bem como suas ligas mostraram boa resistência à corrosão em vários tipos de meios, incluindo ácido láctico 1% e HCl 5%, com ruptura de filme entre 1V e 2,6V (OKASAKI et al., 1997).

BRÈME (1989) estudou o comportamento do Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V em meio NaCl $0,15\text{ mol L}^{-1}$, e encontrou valor de potencial de ruptura de filme após 2 V (ECS) para os dois biomateriais, sendo maior para o Ti c.p..

O titânio comercialmente puro também possui uma boa resistência à corrosão quando exposto ao meio de cloreto ou ácido sulfúrico de acordo com (HOAR, 1966; FOVET, 2001).

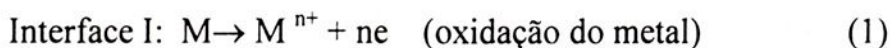
Estudos recentes com a liga Ti-6Al-4V após testes de Névoa Salina revelaram que este material é susceptível à corrosão por pites em solução neutra de NaCl 5% (CODARO; NAKAZATO; HEIN, 2000).

1.4.5 Crescimento dos óxidos

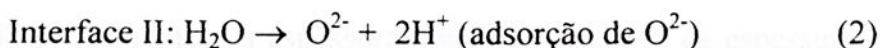
O comportamento do titânio em meios aquosos é melhor compreendido pela consideração das características eletroquímicas do sistema metal/filme e filme/eletrólito. Em termos gerais, a estabilidade do filme depende do potencial elétrico, da solução e do pH na interface metal/solução. O mecanismo de formação do filme foi explicado através de um modelo bidimensional ou tridimensional. No primeiro, a etapa inicial do mecanismo propõe a adsorção de água sobre a superfície do metal e umas poucas monocamadas são formadas a partir de um complexo mecanismo via hidroxila. No outro se supõe que um filme de óxido está presente, e a adsorção das espécies ocorre na interface óxido/eletrólito (KELLY, 1982).

A água de ligação presente desempenha um papel importante, o de estabilizar o filme passivo, com a formação de um filme de óxido anódico sobre o titânio em solução 0,5 M de H_2SO_4 (SHIBATA; ZHU, 1995).

O crescimento e a dissolução dos filmes passivos dependem das reações de transferência de íons nas interfaces metal/filme e filme/eletrólito. Na interface metal/filme (interface I) o metal se oxida (GEMELLI, 2001).

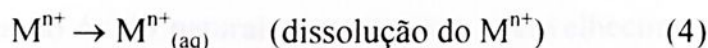


Devido ao forte gradiente de potencial elétrico no filme ($\sim 10^8$ V/m), os cátions migram em direção à sua superfície externa. Durante o crescimento do filme de óxido também ocorre migração de ânions, porém a migração de cátions é predominante e o crescimento ou dissolução do óxido se realiza na interface óxido/eletrólito (interface II) por adsorção de ânions (íons O^{2-}) ou dessorção de ânions e de íons metálicos, respectivamente.

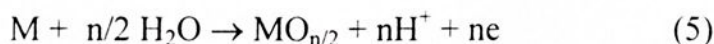


ou

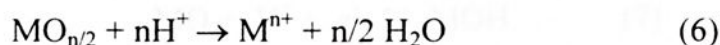




A formação do óxido ocorre então por oxidação do metal e adsorção de O^{2-} (reações 1 e 2):



e a dissolução do óxido se dá por dessorção de O^{2-} e do M^{n+} (reações 3 e 4)



Da análise das curvas de polarização, o filme começa a se formar no potencial de passivação (E_{pass}) ao qual corresponde um pico da densidade de corrente (i_{pass}). Sua velocidade de crescimento é, de início, elevada e em seguida, no patamar de passivação, o equilíbrio entre a velocidade de formação e a velocidade de dissolução do óxido faz com que a espessura do filme se mantenha constante. A partir do potencial de transpassivação, a velocidade de dissolução do filme é predominante e a sua espessura começa a diminuir, de forma aproximadamente uniforme (GEMELLI, 2001).

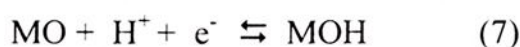
Segundo BECK a estabilidade do titânio depende da composição, estrutura e espessura do filme de óxido. Os filmes crescidos com baixa tensão (< 20 V) são relatados como amorfos e com defeito de estequiometria, além do filme não se apresentar uniforme em toda superfície do material. Segundo BURSTEIN e SOUTO (1995) há também alguma evidência que o filme de óxido possa adquirir uma estrutura amorfa em potenciais aplicados de até 20 V. Há um consenso geral na literatura de que o óxido na região passiva encontra-se na forma de TiO_2 .

Com relação à espessura da película, há uma relação linear entre o potencial final de crescimento e a espessura obtida. Os valores da espessura variam em função da temperatura e do eletrólito, sendo em média 1,4 a 2,0 nm V^{-1} dependendo do autor (MARINO, 1997).

A espessura do óxido natural aumenta com o envelhecimento da amostra em condições ambientais após o polimento e antes do ensaio eletroquímico (SUN, NOWAK, 2001).

1.4.6 Mecanismos de dissolução do filme

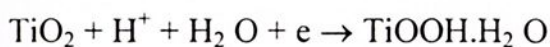
O filme formado sobre o titânio mostra grande capacitância e máxima condutância em soluções aquosas, as quais têm sido atribuídas a uma reação reversível do tipo,



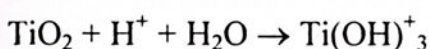
ocorrendo dentro do filme do óxido na superfície crescido natural ou anodicamente. O filme de óxido hidratado é termodinamicamente estável acima de pH 3, metaestável a valores de pH menores e mantém sua integridade na ausência de ânions agressivos (DYER, LEACH, 1978). Alguns mecanismos de dissolução do filme superficial de óxidos (formados espontaneamente ao ar ou crescidos por polarização anódica) são mostrados a seguir:

A) Mecanismos de dissolução do filme superficial de óxidos sobre Ti em meios ácidos.

Redução eletroquímica (DYER, LEACH, 1978):



Dissolução química (BLACKWOOD, PETER, 1988):



B) Mecanismos de dissolução ativa do Ti em meios ácidos concentrados (HCl)
(FRAYRET,1985):

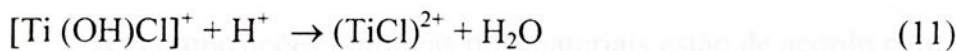
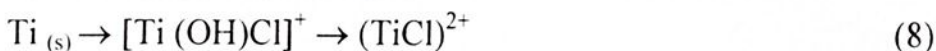


Tabela 1 - Composição química da liga Ti-6Al-4V e do Ti c.p.

Elementos (% em massa)	Ti c.p.(2)	Ti-6Al-4V
Al	-	6,0
V	-	4,1
O	0,13	0,18
Fe	0,06	0,17
C	0,012	0,024
N	0,003	0,006
H	0,002	0,005
Ti	balanço	balanço

2.1.2 Preparação dos corpos de prova

Os corpos-de-prova para o estudo metalográfico e ensaios de corrosão foram usinados a partir das placas metálicas sob refrigeração com óleo solúvel. As peças

2.1 MATERIAL ESTUDADO

Os materiais estudados foram a liga Ti-6Al-4V e o titânio comercialmente puro, Ti c.p., grau 2 (ASTM F-67-00) fornecidos pela EMBRAER S.A., na forma de placas.

2.1.1 Análise química do material

As composições químicas dos materiais estão de acordo com as especificações da norma americana SAE-AMS 4911H/1995, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química da liga Ti-6Al-4V e do Ti c.p.

Elementos (% em massa)	Ti c.p.(2)	Ti-6Al-4V
Al	-	6,0
V	-	4,1
O	0,13	0,18
Fe	0,06	0,17
C	0,012	0,024
N	0,003	0,006
H	0,002	0,005
Ti	balanço	balanço

2.1.2 Preparação dos corpos de prova

Os corpos-de-prova para o estudo metalográfico e ensaios de corrosão foram usinados a partir das placas metálicas sob refrigeração com óleo solúvel. As peças

foram cortadas na forma de paralelepípedos com as seguintes dimensões aproximadas: (16 x 16 x 5) mm.

2.2.1 Reagentes

2.1.3 Tratamentos térmicos aplicados à liga Ti-6Al-4V

Após a usinagem, metade dos corpos constituídos pela liga foi submetida a diferentes tratamentos térmicos referenciados na AWS Handbook (1984).

As ligas de titânio foram submetidos a dois tipos de tratamentos: o primeiro consistiu de um recozimento (aquecimento até 800°C por 30 minutos, seguido de resfriamento ao forno); o segundo, realizado com a metade das ligas recozidas, consistiu numa solubilização, seguida de um envelhecimento artificial (aquecimento até 900°C, por 30 minutos e resfriamento em água, reaquecimento até 540°C durante 4 horas e por último, resfriamento em água). Enquanto o primeiro tratamento facilita a usinagem e processamento das peças, o segundo melhora a qualidade do produto final em termos de resistência mecânica. A Figura 3 ilustra os tratamentos térmicos de recozimento e envelhecimento aplicados à liga Ti-6Al-4V.

No tratamento térmico utilizou-se um forno mufla EDGCON-3P-7000.

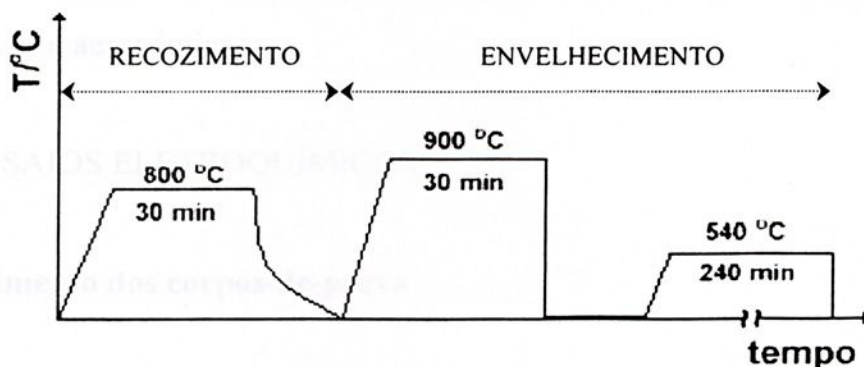


Figura 3 – Tratamentos térmicos de recozimento e envelhecimento aplicados à liga Ti-6Al-4V.

2.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

2.2.1 Reagentes

Nos ensaios de imersão e no estudo eletroquímico foram empregados reagentes de grau analítico: NaCl (Reagen) e HCl 1 M, "Tritisol" (Merck).

2.2.2 Soluções

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir da dissolução dos reagentes em água destilada.

- ❖ Solução de NaCl 5 %, pH 6,0 e 3,5 - essas soluções tiveram seus valores de pH ajustados por adição de HCl 0,1 M à solução do sal.
- ❖ Solução de NaCl 5 %, pH 1,0 - a solução foi preparada por dissolução do NaCl em solução de HCl 0,10 M, mantendo a concentração de Cl⁻ constante em 5%.

O NaCl 5% (m/m) é a solução teste do ensaio em câmara de névoa salina, um dos ensaios mais solicitados pelas empresas montadoras de eletrodomésticos, automotivas e aeronáuticas.

2.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

2.3.1 Polimento dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova para os ensaios eletroquímicos foram polidos mecanicamente com lixas d'água de granulação 220 a 1200 mesh e em seguida lavados com água destilada.

2.3.2 Célula eletroquímica e eletrodos

Uma célula de corrosão de vidro EG&G PAR, tipo "FLAT", Figura 4, foi utilizada nos ensaios eletroquímicos. Como eletrodo de referência foi empregado o de $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{sat.}}$, e um fio de platina como contra eletrodo. Os eletrodos da liga Ti-6Al-4V e Ti c.p. utilizados como eletrodos apresentavam área geométrica de $1,0 \text{ cm}^2$, na forma de disco plano. As medidas eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente.

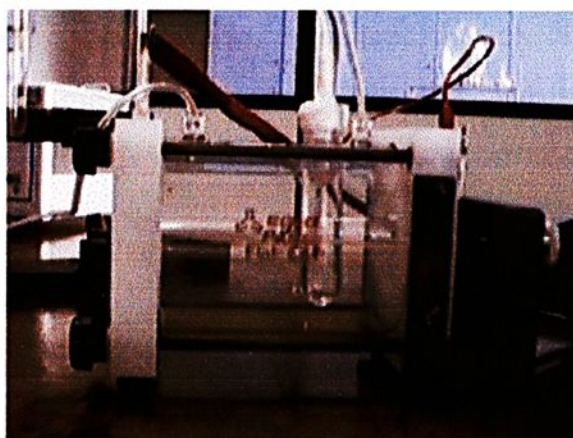


Figura 4 – Célula de corrosão EG&G, tipo "FLAT" empregada nos ensaios eletroquímicos.

2.3.3 Técnicas eletroquímicas

2.3.3.1 Medidas de potencial em circuito aberto

Um experimento típico para o estudo da estabilidade de óxidos é através de medidas de potenciais de circuito aberto, E_{ca} . Este método caracteriza-se pela medição do potencial em função do tempo, até que uma transição nos perfis de potencial em relação ao tempo seja observada. Através deste processo pode-se conhecer os potenciais de repouso e o tempo necessário para a estabilização do potencial (MARINO, 1997).

O objetivo desse ensaio foi verificar a estabilidade do processo, no meio empregado, na ausência de campo elétrico aplicado, para obter informações sobre o comportamento das ligas no meio empregado (HOAR; MEARS, 1966, p. 486-510), além de fornecer dados preliminares sobre o andamento do processo corrosivo, o qual é dependente das diferenças de potencial entre as ligas de titânio e o meio envolvido. (NAGOSHI, 1988).

A solução foi renovada a cada ensaio de duração em torno de 6 horas. As medidas foram realizadas em triplicata a fim de se verificar a reprodutibilidade das medidas. O potencial em circuito aberto, entre uma liga metálica e um determinado eletrólito, é usado para mostrar que materiais são: (a) pouco resistentes, (b) moderadamente resistentes ou (c) muito resistentes à corrosão naquele meio, como mostrado na Figura 5.

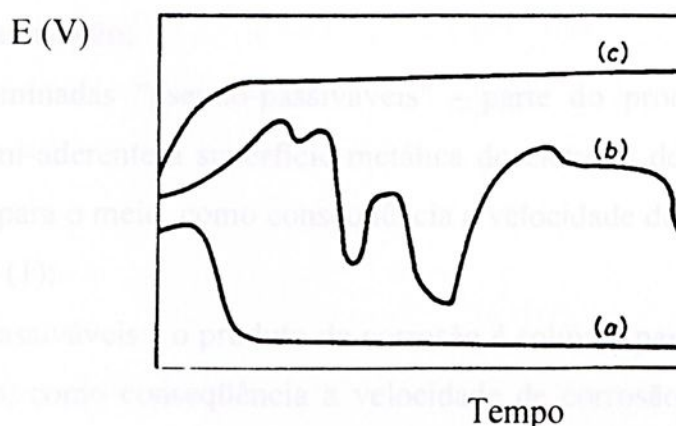


Figura 5 – Curvas esquemáticas da evolução do potencial em circuito aberto com o tempo (HOAR; MEARS, 1966)

2.3.3.2 - Curvas de polarização potenciodinâmica

A corrosão eletroquímica de um determinado material, num certo meio, pode ser estudada qualitativamente, quantitativamente ou ambos, por meio das curvas de polarização. Por meio destas curvas, procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo que sofre o material e sua resistência à corrosão.

Neste método, o potencial do metal sob estudo em um meio específico é mantido em um certo valor com relação a um eletrodo de referência e a corrente entre a amostra e o contra eletrodo é medida. A corrente é uma medida direta da velocidade de reação instantânea. Ambos os experimentos, de polarização catódica e anódica, podem ser conduzidos. Esta técnica tem algumas variações: o potencial pode ser aumentado ou diminuído, em etapas ou continuamente, a taxas pré-determinadas e os valores de corrente registrados. Os resultados são geralmente apresentados sob a forma logarítmico da densidade de corrente versus potencial. A Figura 6 apresenta três curvas de polarização com diferentes comportamentos eletroquímicos (BABOIAN, 1978):

- (1) Ligas passiváveis - num determinado meio agressivo, e a partir de um certo potencial, o produto da corrosão fica totalmente aderido à esta superfície (passa a fazer parte deste eletrodo), esse produto interpõe-se entre a superfície metálica e o meio, como consequência a velocidade de corrosão é pequena na região de passivação;
- (2) Ligas denominadas "pseudo-passiváveis" - parte do produto da corrosão torna-se semi-aderente à superfície metálica do eletrodo de trabalho e outra parte passa para o meio, como consequência a velocidade de corrosão é maior que no caso (1);
- (3) Ligas não passiváveis - o produto de corrosão é solúvel, passando totalmente para o meio, como consequência a velocidade de corrosão é maior que no caso (2).

É importante salientar que uma mesma liga metálica, pode ser passivável em um determinado meio e "pseudo-passivável" ou não passivável em outro meio mais agressivo. Portanto, a passividade de uma determinada liga está diretamente ligada à reação que ocorre na sua superfície com o meio.

Nos processos de corrosão eletroquímica ocorrerem, simultaneamente, duas (ou mais) reações sobre um eletrodo, sendo que uma pode polarizar a outra de maneira tal que ambas possam assumir um potencial de eletrodo comum, denominado potencial de corrosão, E_{corr} , e nesta situação ambas as reações ocorrem com velocidades iguais, denominada densidade de corrente de corrosão, j_{corr} . Este último parâmetro pode ser

calculado conhecendo as constantes de Tafel, pelo método de polarização linear ou de resistência de polarização.

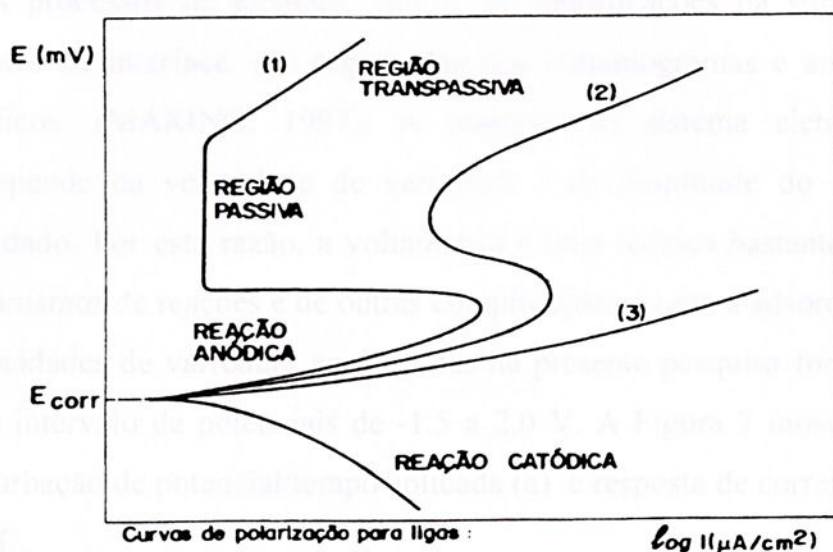


Figura 6 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis; (2) pseudo-passiváveis; (3) não-passiváveis (BABOIAN,1978).

2.3.3.3 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) ou voltametria de varredura linear de potenciais (VVLP) constitui-se em um dos métodos mais adequados para a obtenção de informações sobre a reversibilidade de um sistema, seus potenciais formais, ocorrência ou não de reações acopladas aos processos de transferência de elétrons, bem como sobre a carga elétrica envolvida no processo, a reprodutibilidade da superfície (MARINO, 1997). Esta técnica é caracterizada pela aplicação de uma variação linear de potenciais entre o eletrodo de trabalho e o de referência, obtendo-se como resposta a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, em função do potencial. Na voltametria cíclica, é usual partir-se de um potencial inicial (E_i) e varre-se o potencial até um potencial final (E_f) mais anódico que E_i e, então, inverte-se o sentido da varredura retornando-se ao potencial inicial. Para o estudo das reações de redução, faz-se o contrário. A varredura na voltametria pode ser iniciada próxima ao potencial em

circuito aberto onde geralmente não se observa processo faradaico até um potencial onde ocorre oxidação ou redução da espécie eletroativa em estudo. As correntes resultantes dos processos de eletrodo, isto é, de modificações da superfície e de reações presentes na interface, são registradas nos voltamogramas e analisadas por modelos cinéticos. (MARINO, 1997). A resposta do sistema eletroquímico à perturbação depende da velocidade de varredura e da amplitude do intervalo de potenciais estudado. Por esta razão, a voltametria é uma técnica bastante versátil no estudo de mecanismos de reações e de outras complicações, como a adsorção (SILVA, 2001). As velocidades de varredura empregadas na presente pesquisa foram de 0,2 e 2,0V min⁻¹ e o intervalo de potenciais de -1,5 a 2,0 V. A Figura 7 mostra de forma genérica a perturbação de potencial/tempo aplicada (a) e resposta de corrente (b) sob a forma I versus E.

Os parâmetros como corrente de pico anódico, $I_{p,a}$ e catódico $I_{p,c}$ e os valores de potenciais correspondentes aos máximos de corrente, $E_{p,a}$ e $E_{p,c}$, obtidos a partir dos perfis voltamétricos, são importantes na caracterização do sistema.

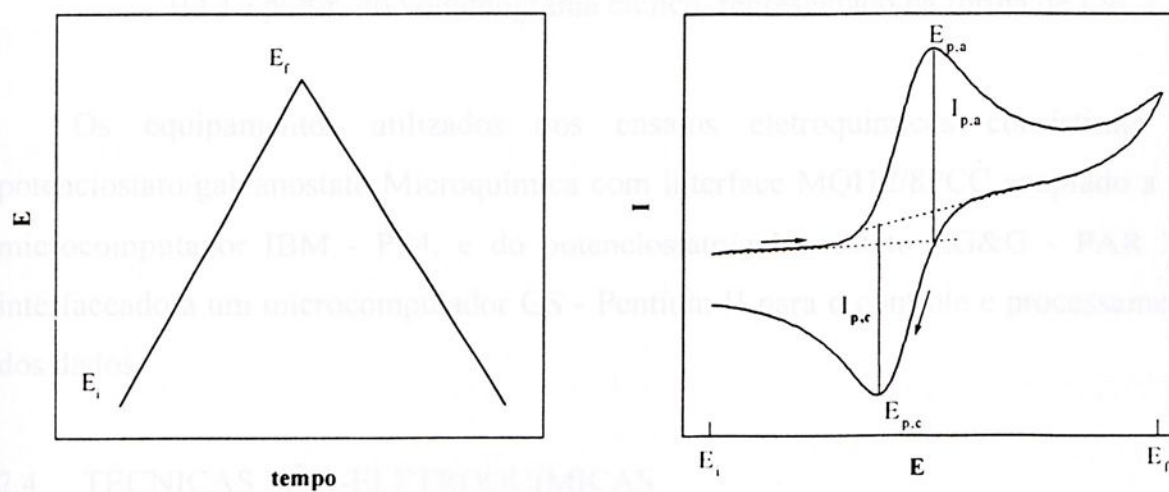


Figura 7 - (a) Perturbação de potencial/tempo aplicado e (b) resposta de corrente/potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica.

As cargas associadas aos processos de oxidação (Q_a) e de redução (Q_c) permitem avaliar quantitativamente o crescimento do filme sobre o material e também a reversibilidade do processo de eletrodo. Os valores de Q_a e Q_c foram calculados por

integração das curvas I vs. t , para diferentes valores de potencial de inversão anódico, $E_{\lambda,a}$. Figura 8. O intervalo de $E_{\lambda,a}$ estudado foi de $-0,6$ a $4,0$ V. A velocidade de varredura de potencial empregada neste caso particular foi de $2,0$ V min^{-1} .

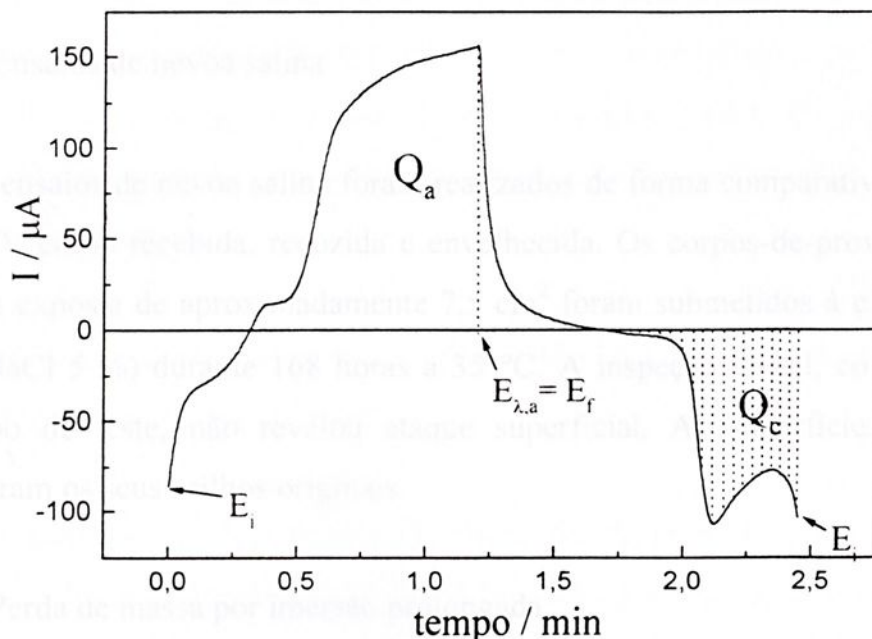


Figura 8 – Esquema ilustrando a determinação das cargas anódicas (Q_a) e catódicas (Q_c) a partir do voltamograma cíclico, representado na forma de I vs. t .

Os equipamentos utilizados nos ensaios eletroquímicos consistiram do potenciostato/galvanostato Microquímica com interface MQ112/8PCC acoplado a um microcomputador IBM - PS4, e do potenciostato/galvanostato EG&G - PAR 283 interfaceado a um microcomputador GS - Pentium II para o controle e processamento dos dados.

2.4 TÉCNICAS NÃO-ELETROQUÍMICAS

2.4.1 Ensaios de corrosão utilizando técnicas não-eletroquímicas

Dois tipos de técnicas não-eletroquímicas foram aplicados:

- em condições hidrodinâmicas aceleradas: Névoa Salina (*Salt Spray*) (ASTM B 117, 1997);

b) em condições estáticas de imersão: perda de massa (ASTM G 31, 1999) .

As análises da solução e metalográfica foram realizadas antes e após os ensaios de corrosão.

2.4.1.1 Ensaios de névoa salina

Os ensaios de névoa salina foram realizados de forma comparativa sobre as ligas Ti-6Al-4V como recebida, recozida e envelhecida. Os corpos-de-prova apresentando uma área exposta de aproximadamente $7,5 \text{ cm}^2$ foram submetidos à câmara de névoa salina (NaCl 5 %) durante 168 horas a $35 \text{ }^\circ\text{C}$. A inspeção visual, comumente usada neste tipo de teste, não revelou ataque superficial. As superfícies das amostras conservaram os seus brilhos originais.

2.4.1.2 Perda de massa por imersão prolongada

Os ensaios foram realizados a temperatura controlada (21 ± 2) $^\circ\text{C}$ em solução aerada naturalmente, durante um período de seis meses de imersão.

2.4.2 Técnicas não-eletroquímicas de análise

2.4.2.1 Difractometria de raios-X

Na análise por difratometria de raios-X foi utilizado um difratômetro SIEMENS D 5000 com varredura angular entre 4 e 120° , Bragg-Brentano, radiação de Cu ($K\alpha_1$) com passo de $0,02^\circ$. Esta técnica foi utilizada para diferenciar a fase α da fase β , com vistas a dar um melhor entendimento de seus efeitos nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Os difratogramas foram interpretados com o auxílio do banco de dados JCPDS – International Center for Diffraction Data (ICDD).

2.4.2.2 Microscopia ótica (MO)

As observações por microscopia ótica foram realizadas com auxílio de um microscópio de reflexão NIKON EPIPHOT 200 com câmara de vídeo PIXERA PROFESSIONAL, acoplada a um microcomputador DELL DIMENSION L66Tr (PENTIUM III – 66MHz) munido de programa Image Pro Plus para captura e tratamento de imagem.

2.4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio JEOL-JSM, modelo T-330 A, munido de um analisador por separação de energia dispersiva de raios-X, que permite a análise elementar localizada qualitativa e semi-quantitativa.



3.1 LIGA DE TITÂNIO, CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS ANTES E APÓS OS ENSAIOS DE CORROSÃO

3.1.1 Perda de massa por imersão prolongada

Os ensaios foram realizados em solução NaCl 5% (m/m) aerada a temperatura controlada de (21 ± 2) °C durante seis meses de imersão.

Após os seis meses de imersão, os corpos de prova foram lavados com água destilada, depois foram secados e novamente pesados em balança analítica. Os resultados indicam que a perda de massa percentual desses corpos após a imersão é igual a 0,003 % para as ligas de titânio envelhecida e sem tratamento. Porém, para a liga recozida é de 0,004 %, como mostra a Tabela 2. O fato das perdas de massa apresentarem resultados muito pequenos para as ligas de titânio, não permitem tirar conclusões sobre a corrosão destes materiais, tendo um significado meramente comparativo.

Neste meio o pH da solução diminuiu, sendo que o pH inicial era em torno de 6,0 e o pH final $\sim 4,2$. Esta diminuição de pH pode ser atribuída a três fenômenos diferentes: hidrólise de um cátion (ex. Ti^{3+} ou TiO^{2+}), conforme a reação (7); oxidação de um óxido (ex. Ti_2O_3), como mostra a reação (8); dissolução de CO_2 do ar, reação (9). Sobre a solução teste verificou-se que o último processo contribuiu aproximadamente 50 % na diminuição total do pH.

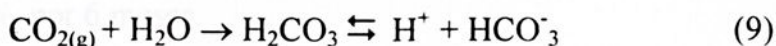
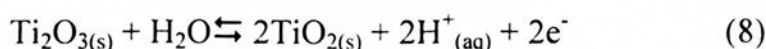
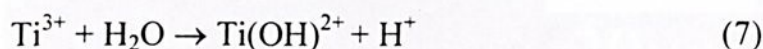


Tabela 2 - Ensaio de imersão em NaCl 5% das ligas tratadas termicamente e sem tratamento.

NaCl 5 % (após 6 meses)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa/Área (mg/cm ²)	Perda de Massa (%)
Liga R	6,4997	6,4991	0,0006	0,004
Liga E	5,2306	5,2302	0,0004	0,003
Liga ST	5,2073	5,2069	0,0004	0,003

3.1.2 - Análise metalográfica antes e após os tratamentos térmicos

A análise da superfície das ligas, após os ensaios de imersão (ASTM G 31, 1999) e Salt Spray (ASTM B 117, 1997) em NaCl 5% (m/m) pH 6,0, revelou a existência de pites como mostra a Figura 9. Para aplicações aeronáuticas a resistência à corrosão localizada é um dos requisitos mais importantes, já que independentemente da quantidade de pites, eles são sítios iniciadores e propagadores de trincas de materiais sob tensão.

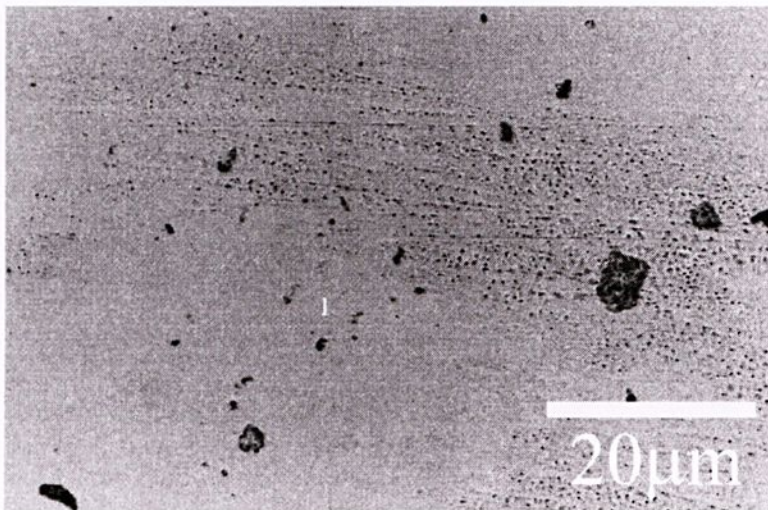


Figura 9 – Micrografia ótica da liga “como recebida” após o teste de imersão em NaCl 5%, por 6 meses.

O comportamento das ligas pode também ser discutido em termos de suas estruturas metalúrgicas, para dar um melhor entendimento de seus efeitos nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Em particular, as ligas Ti-6Al-4V como recebida, recozida e envelhecida apresentaram difratogramas semelhantes ao do α -Ti (JCPCD 44-1294). A única diferença encontrada nos difratogramas registrados é a presença de um "pico" localizado entre $39^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ não existente em α -Ti. Esse "pico" provavelmente pertence a fase β (JCPCD 44-1288), mas é difícil afirmar em presença da fase α . É importante salientar que compostos em quantidades menores ao 5% (como os de Al e V), amorfos ou não estequiométricos (como óxidos) ou intermetálicos isoestruturais com a matriz (como α -Ti₃Al (JCPCD 14-451)) são difíceis de detectar por este método. Os difratogramas de raios-X obtidos para as ligas Ti-6Al-4V (ST), (R) e (E) estão representados respectivamente pelos anexos: A, B e C.

Observações através de microscopia óptica realizadas nas ligas como recebida, recozida e envelhecida, apresentaram similaridades na morfologia superficial: lamelas, plaquetas e partículas equiaxiais da fase α na fase β , como mostrado na Figura 10.

Figura 11 - Micrografia eletrônica da liga Ti-6Al-4V como recebida após ataque químico com reagente Xroll.

A Figura 12 mostra a microestrutura da liga Ti-6Al-4V recozida indicando o interior de um grão β caracterizado a presença de partículas equiaxiais α na matriz

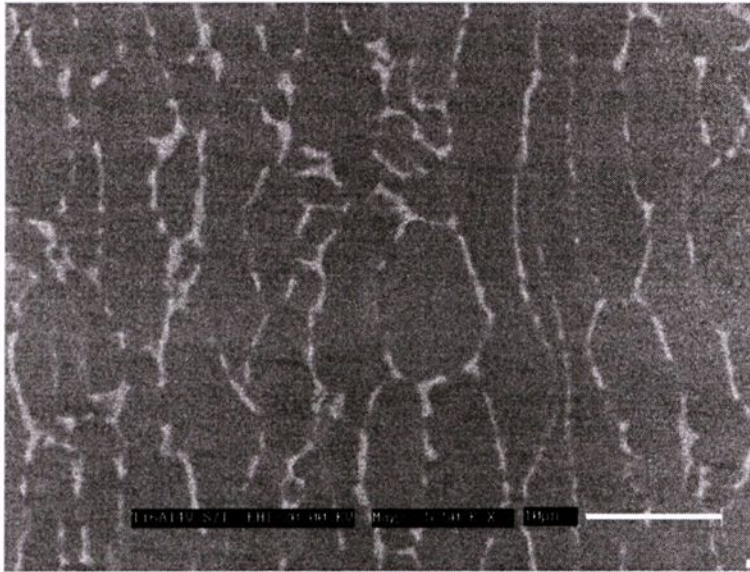


Figura 10 – Micrografia ótica da superfície da liga Ti-6Al-4V como recebida.

Maiores detalhes são observados na superfície da liga como recebida após o ataque com reagente Kroll. A diferente orientação das lamelas define o contorno de um grão, como mostra a Figura 11.

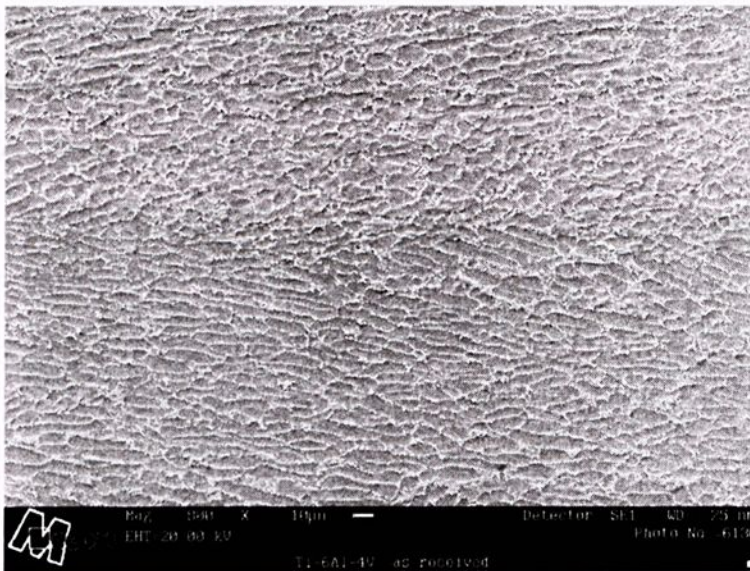


Figura 11 – Micrografia eletrônica da liga Ti-6Al-4V como recebida após ataque químico com reagente Kroll.

A Figura 12 mostra a microestrutura da liga Ti-6Al-4V recozida indicando o interior de um grão denotando a presença de partículas equiaxiais α na matriz

transformada β . A análise por EDS não revelou diferenças de composição para diferentes formações na superfície indicados como (1) e (2) na Figura 12.

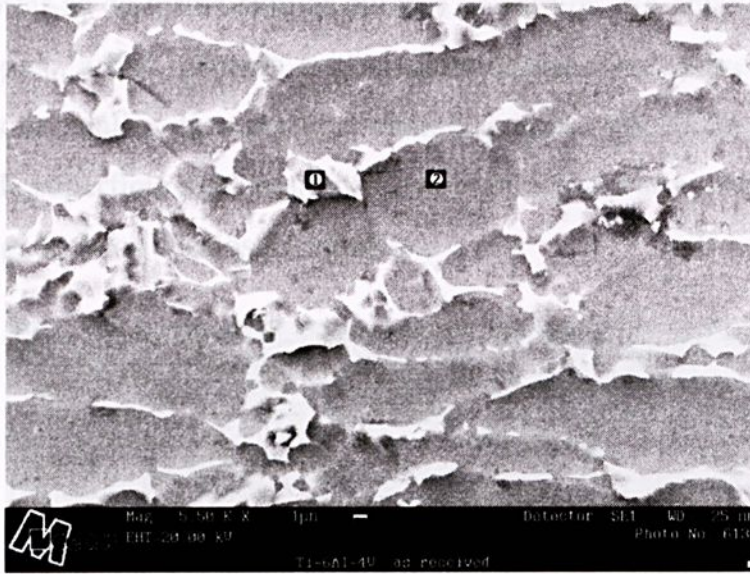


Figura 12 – Micrografia eletrônica da liga Ti-6Al-4V recozida.

A Figura 13 mostra a microestrutura da liga envelhecida constituída de estrutura primária formada por lamelas α grosseiras e a estrutura secundária de α acicular de contornos bem definidos sobre a fase β . A análise por EDS revelou um leve enriquecimento de titânio na matriz indicados como (1) e (2).

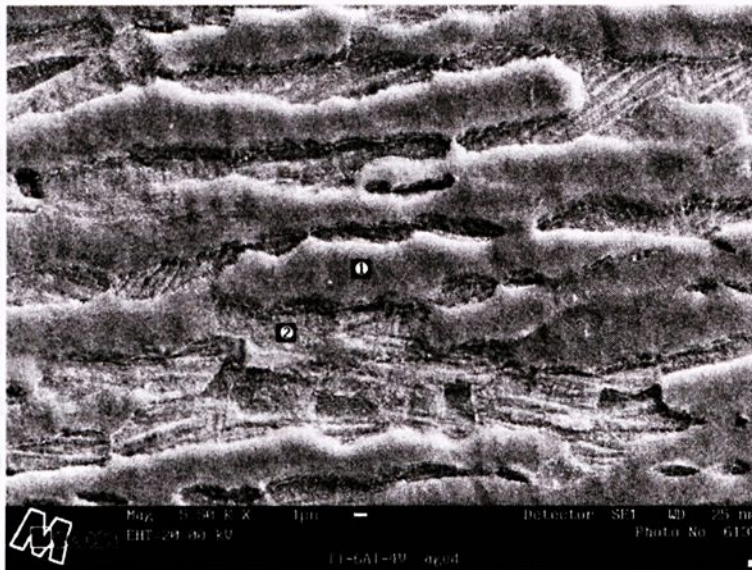


Figura 13 – Micrografia eletrônica da liga Ti-6Al-4V envelhecida.

3.1.3 - Análise metalográfica após os ensaios de corrosão

De um ponto de vista macroscópico, as ligas de titânio parecem resistir à corrosão e comportar-se de forma similar durante os ensaios. No entanto de um ponto de vista microscópico, a liga recozida é sensivelmente mais susceptível à corrosão no eletrólito. Através da análise da superfície, estima-se que a fração da área corroída é menor que 20 % da superfície total examinada. A Figura 14 mostra a presença de pites na superfície da liga após os ensaios de imersão.

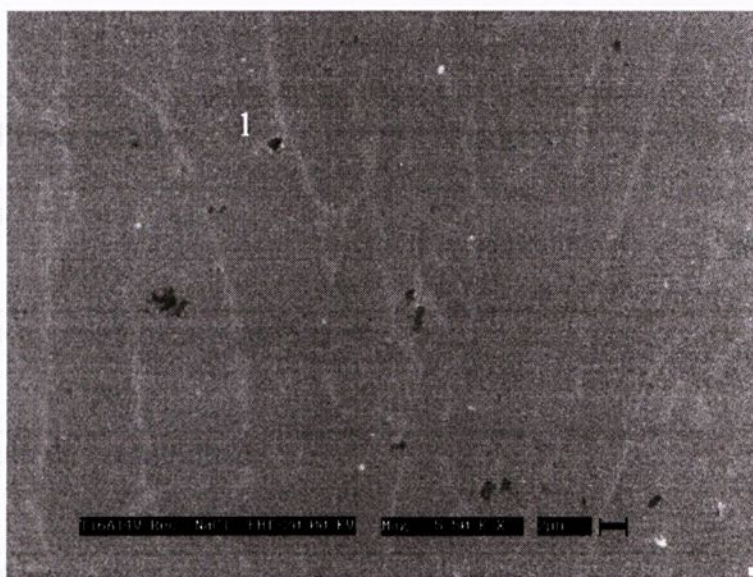


Figura 14 – Micrografia eletrônica (MEV) da liga Ti-6Al-4V recozida corroída pelo NaCl 5%, após ensaio de imersão.

3.2 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS NO Ti c.p. E NAS LIGAS

Ti-6Al-4V (ST), (R), (E)

As medidas eletroquímicas foram realizadas com a liga Ti-6Al-4V e comparadas com o titânio comercialmente puro, Ti c.p., em soluções ácidas de NaCl 5% (m/m).

A liga Ti-6Al-4V tem melhores propriedades mecânicas que o Ti c.p., como mostra a Tabela 3 e com tratamentos térmicos os limites de resistência ainda podem ser aumentados significativamente. A resistência à corrosão é um fator decisivo na escolha do tratamento mais adequado. Neste aspecto, os ensaios convencionais para avaliar a corrosão devem ser acompanhados de análise de superfícies, porque devido à

baixa fração de área corroída nessas ligas as aparências físicas das superfícies não mudam e o parâmetro físico ($\Delta m/S$) e os eletroquímicos (E_{corr} , j_{pass}) não são suficientemente diferentes para permitir a seleção dos materiais.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas do Ti c.p. grau 2 e da liga Ti-6Al-4V (ASTM F 136) (Park, Lakes, 1992).

Propriedades	Ti c. p. grau 2	Ti-6Al-4V
Resistência à tração (Mpa)	345	860
Resistência ao escoamento (0,2%) (Mpa)	275	795
Módulo de elasticidade (GPa)	110	110
Alongamento (%)	20	10
Redução de área (%)	30	25

A tabela 4 mostra os potenciais em circuito aberto para os materiais estudados nas soluções de pH 1,0, 3,5 e 6,0 após cinco horas de imersão.

Tabela 4 – Valores de potencial de circuito aberto (V) para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V (S, E e R, em solução aquosa de NaCl 3% para diferentes valores de pH.

pH	Ti c.p.	Liga S	Liga E	Liga R
1,0	-0,15/-0,15	-0,20/-0,21	-0,20/-0,16	-0,06/0,13
3,5	-0,22/-0,22	-0,20/-0,21	-0,23/-0,28	-0,21/-0,23
6,0	-0,24	-0,21	-0,27	-0,24

3.2.1 – Medidas de potencial em circuito aberto

As medidas de potencial em circuito aberto obtidas com o Ti c.p. grau 2 (ASTM F67, 2000) e as ligas Ti-6Al-4V como recebida (SAE-MAS 4911H, 1995), recozida e envelhecida em NaCl 5% (m/m) na faixa de pH 1,0 a 6,0 são mostrados nas Figuras 15 a 20. De modo geral, esses sistemas revelam sempre uma mesma tendência: a) o enobrecimento do potencial, em relação ao potencial no instante da imersão do eletrodo na solução, que pode ser atribuído ao crescimento e estabilização de um filme superficial; b) valores de potenciais mais nobres são atingidos mais rapidamente em soluções com pH mais baixos.

Algumas particularidades são notadas para alguns desses sistemas quando analisados em função do pH da solução e do tratamento térmico aplicado:

- i) um potencial estável de $\sim -0,15$ V, para o Ti c.p., em pH 1,0, é alcançado rapidamente, Figura 15, diferente do comportamento dos demais sistemas, que mesmo após cinco horas o potencial ainda continuam aumentando;
- ii) a liga recozida, em pH 1,0, apresenta os valores de potenciais mais positivos, comparados aos demais sistemas, indicando uma diferença na reatividade do material, após este tratamento térmico;
- iii) liga como recebida é menos sensível à mudança do pH do meio.

A tabela 4 mostra os potenciais em circuito aberto para os materiais estudados nas soluções de pH 1,0, 3,5 e 6,0, após cinco horas de imersão.

Tabela 4 - Valores de potencial de circuito aberto (V) para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V ST, E e R, em solução aerada de NaCl 5 % para diferentes valores de pH.

pH	Ti c.p.	Liga ST	Liga E	Liga R
1,0	-0,15/-0,15	-0,20/-0,21	-0,20/-0,16	-0,06/0,13
3,5	-0,22/-0,22	-0,20/-0,21	-0,23/-0,28	-0,21/-0,23
6,0	-0,24	-0,21	-0,27	-0,24

Em pH 3,5 a liga Ti-6Al-4V (ST) apresentou um enobrecimento do potencial ligeiramente superior às demais ligas tratadas termicamente e ao Ti c.p., como mostra a Figura 19.

Os valores de potenciais mais positivos observados em pH 1,0, para o Ti c.p., e as ligas recozida e envelhecida, mostrada na Figura 20, são explicados pelo fato do potencial da espécie formada ser dependente do pH do meio. Em pH mais baixo ocorre um aumento da corrosão localizada, estando de acordo com a literatura (COTTON, 1974). A liga Ti-6Al-4V (R) apresentou um enobrecimento de potencial superior às demais ligas tratadas termicamente, de acordo com a Figura 20. O filme de óxido sobre o titânio se forma quase que instantaneamente em exposição ao ar, umidade e em meio aerado. O crescimento lento do seu filme de óxido natural num meio geralmente neutro ou oxidante resulta num aumento da resistência à corrosão do titânio, como evidenciado por uma mudança lenta do potencial de repouso na direção dos potenciais mais nobres (SCHUTZ, 1981).



Figura 16 – Curvas de E_p/t para a liga Ti-6Al-4V (ST) em soluções aquosas de NaCl 3% com diferentes valores de pH.

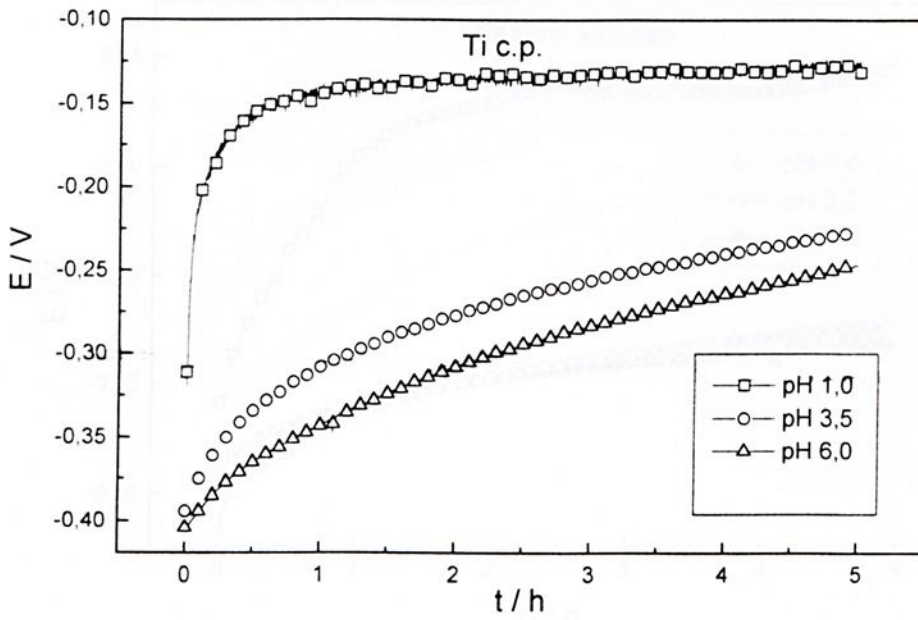


Figura 15 – Curvas de E_{ca}/t para o Ti c.p. em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.

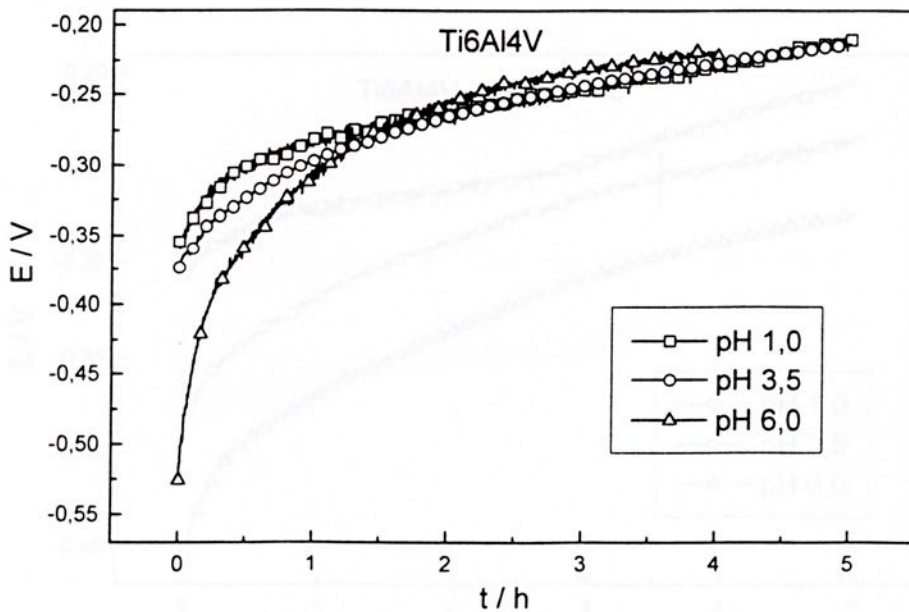


Figura 16 – Curvas de E_{ca}/t para a liga Ti-6Al-4V (ST) em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.

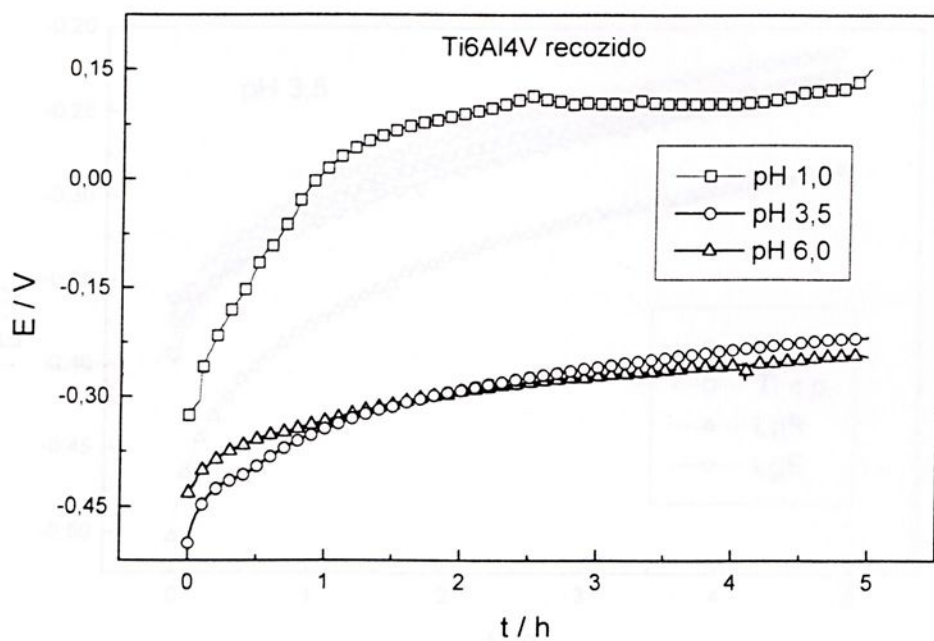


Figura 17 – Curvas de E_{ca}/t para a liga Ti-6Al-4V (R) em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.

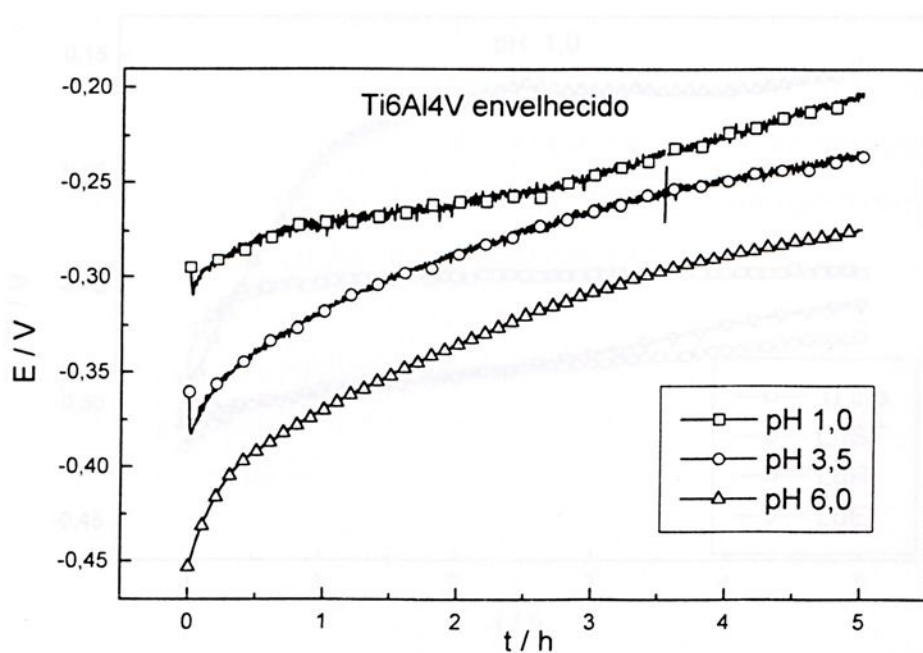


Figura 18 – Curvas de E_{ca}/t para a liga Ti-6Al-4V (E) em soluções aeradas de NaCl com diferentes valores de pH.

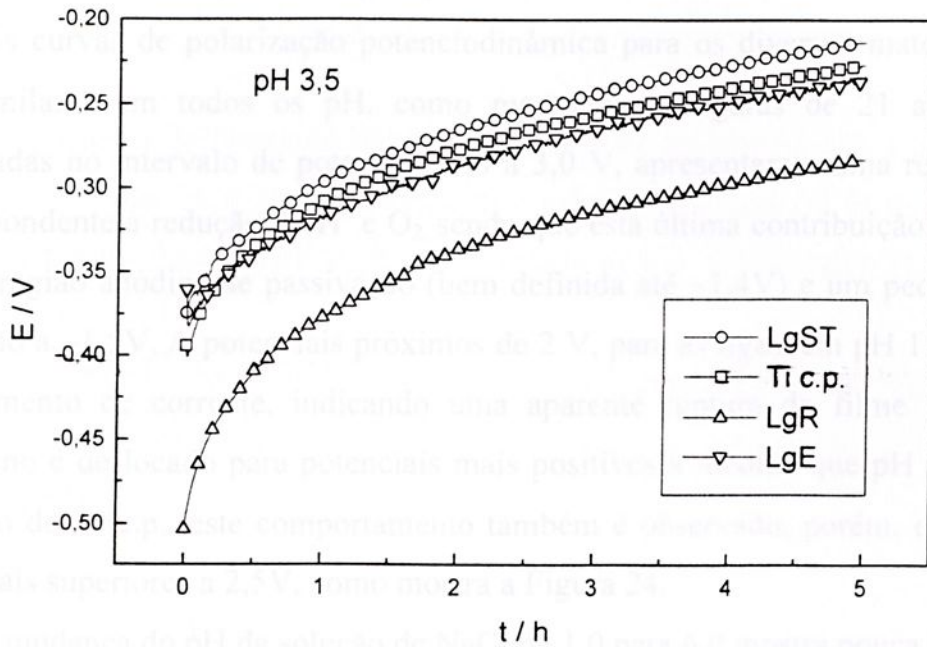


Figura 19 – Curvas de E_{ca}/t para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V (ST), (R) e (E) em solução aerada de NaCl 5%, pH 3,5.

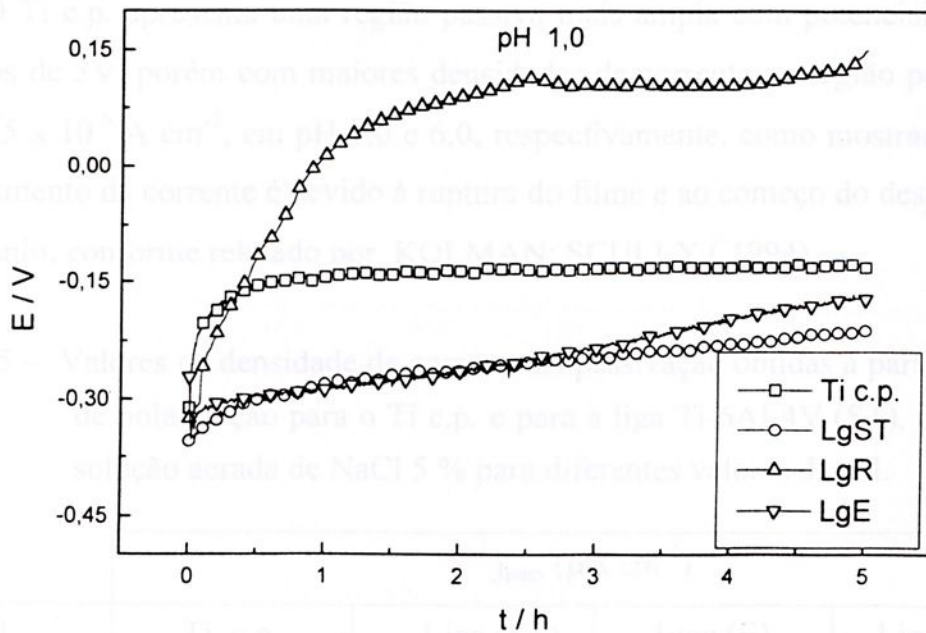


Figura 20 – Curvas de E_{ca}/t para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V (ST), (R) e (E), em solução aerada de NaCl 5%, pH 1,0.

3.2.2 – Curvas de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica para os diversos materiais também são similares em todos os pH, como mostram as Figuras de 21 a 27. Quando registradas no intervalo de potencial -1,0 a 3,0 V, apresentaram uma região catódica correspondente à redução do H^+ e O_2 , sendo que esta última contribuição é desprezível e uma região anódica de passivação (bem definida até $\sim 1,4V$) e um pequeno pico de oxidação a $\sim 1,5V$. A potenciais próximos de 2 V, para as ligas, em pH 1,0, observa-se um aumento de corrente, indicando uma aparente ruptura do filme passivo. Este fenômeno é deslocado para potenciais mais positivos a medida que pH é aumentado. No caso do Ti c.p., este comportamento também é observado, porém, em valores de potenciais superiores a 2,5V, como mostra a Figura 24.

A mudança do pH da solução de NaCl de 1,0 para 6,0 mostra pouca influência no comportamento potenciodinâmico das ligas Ti-6Al-4V, porém observa-se em todos os casos, um aumento da densidade de corrente de passivação em pH 1,0. Na tabela 5, são apresentados os valores de densidade de corrente de passividade obtidos das curvas de polarização, conforme as Figuras 21, 22, 23 e 24.

O Ti c.p. apresenta uma região passiva mais ampla com potenciais de ruptura próximos de 3V, porém com maiores densidades de corrente na região passiva: $7,6 \times 10^{-6}$ e $5,5 \times 10^{-6} A cm^{-2}$, em pH 1,0 e 6,0, respectivamente, como mostrado na Figura 24. O aumento da corrente é devido à ruptura do filme e ao começo do desprendimento de oxigênio, conforme relatado por KOLMAN; SCULLY (1994).

Tabela 5 – Valores de densidade de corrente de passivação obtidas a partir das curvas de polarização para o Ti c.p. e para a liga Ti-6Al-4V (ST), (E) e (R) em solução aerada de NaCl 5 % para diferentes valores de pH.

pH	$j_{pass} (\mu A cm^{-2})$			
	Ti c.p.	Liga (ST)	Liga (E)	Liga (R)
1,0	7,6	2,2	6,7	4,2
3,5	5,6	1,8	3,7	2,5
6,0	5,5	1,6	3,7	1,7

Os potenciais de corrosão observados a partir das curvas de polarização tem pouca influência do pH, conforme foi observado nas medidas de potencial em circuito aberto.

As oscilações do potencial observadas na região anódica em pH 1,0 e 3,5 como mostram as Figuras 25 e 26, são atribuídas a pites, cuja existência já foi confirmada através da análise da superfícies por microscopia óptica (CODARO; NAKAZATO; HEIN, 2000).

Em solução de NaCl 5%, pH 1,0; 3,5 e 6,0, as densidades de corrente na região passiva aumentam na seguinte ordem: liga (ST) < liga (R) < liga (E) < Ti c.p., como mostra a tabela 5.

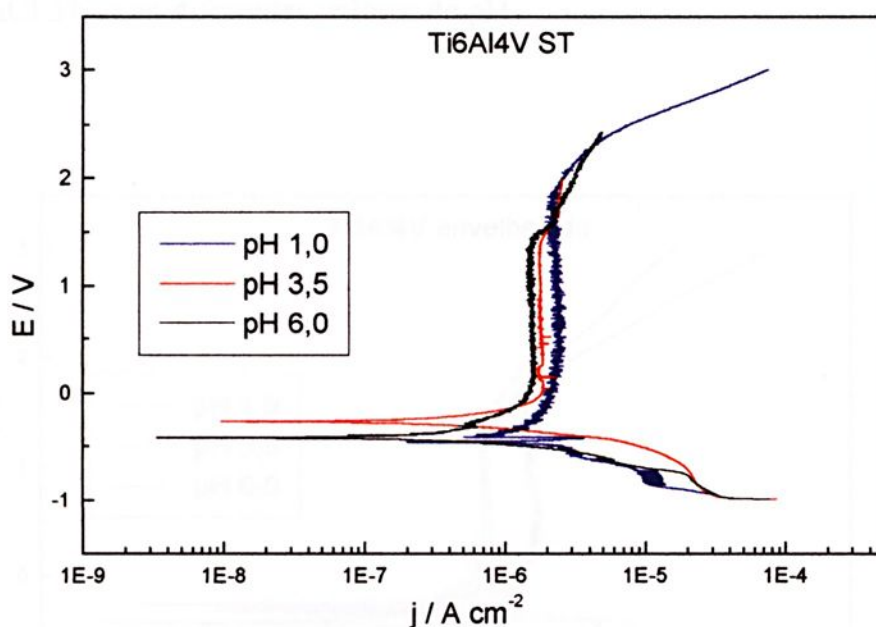


Figura 21 – Curvas de polarização para a liga Ti-6Al-4V (ST) em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.

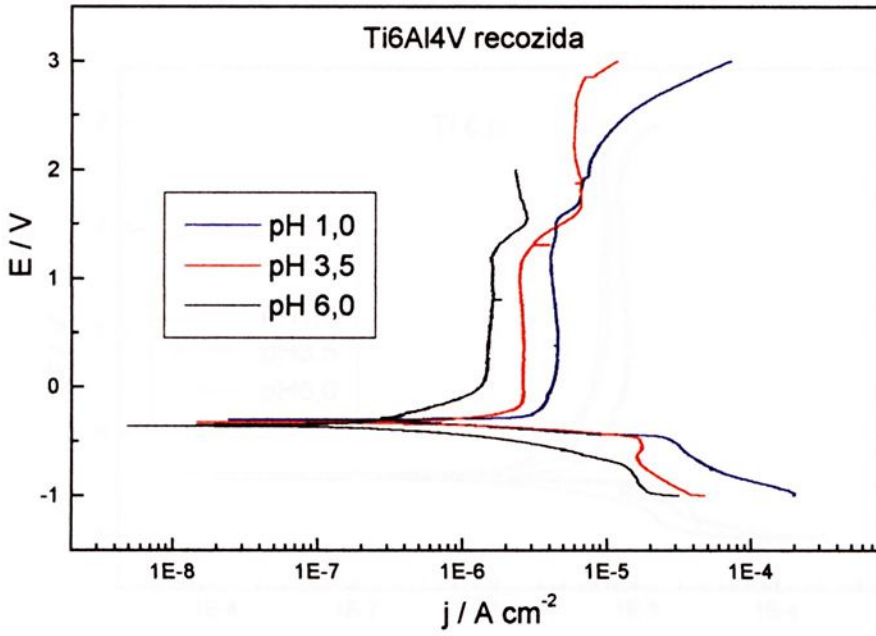


Figura 22 – Curvas de polarização para a liga Ti-6Al-4V (R) em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.

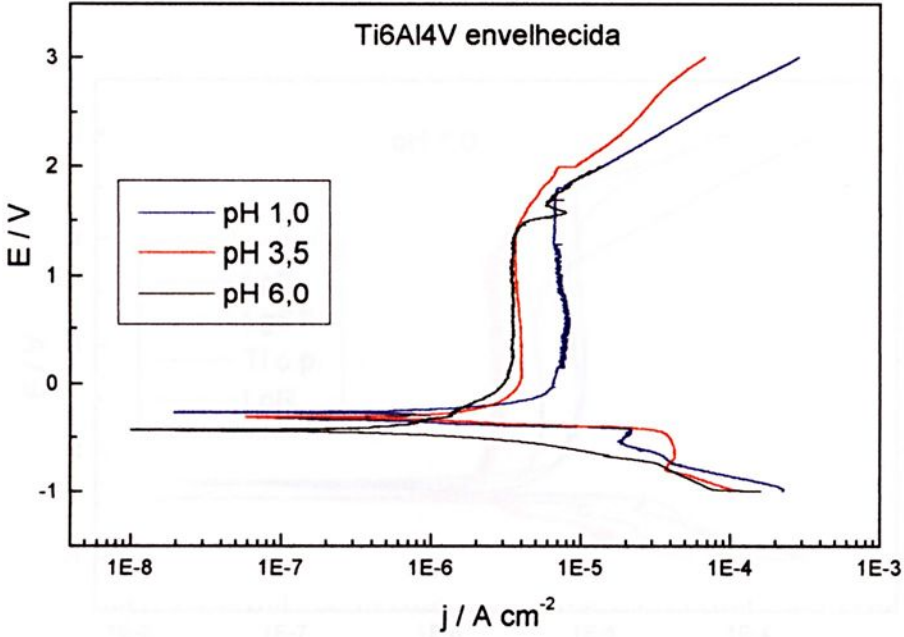


Figura 23 – Curvas de polarização para a liga Ti-6Al-4V (E) em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.

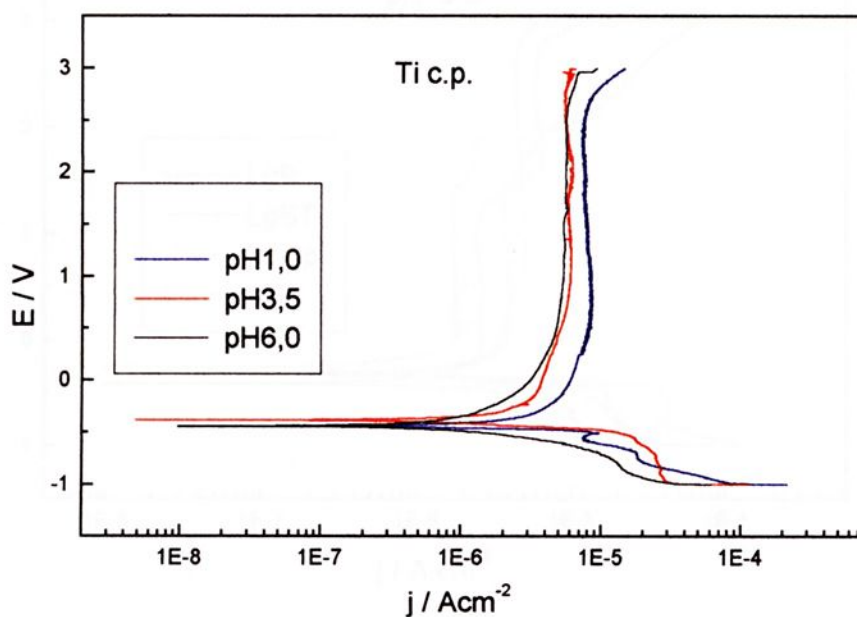


Figura 24 – Curvas de polarização para o Ti c. p. em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.

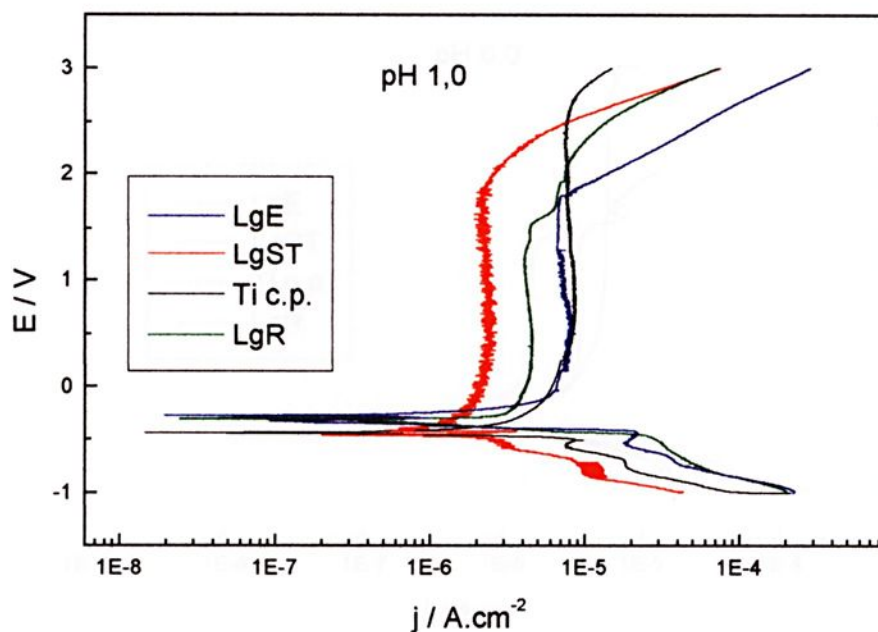


Figura 25 – Curvas de polarização para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V (ST), (R) e (E) solução aerada de NaCl 5%, pH 1,0.

3.2.3 - Voltametria cíclica

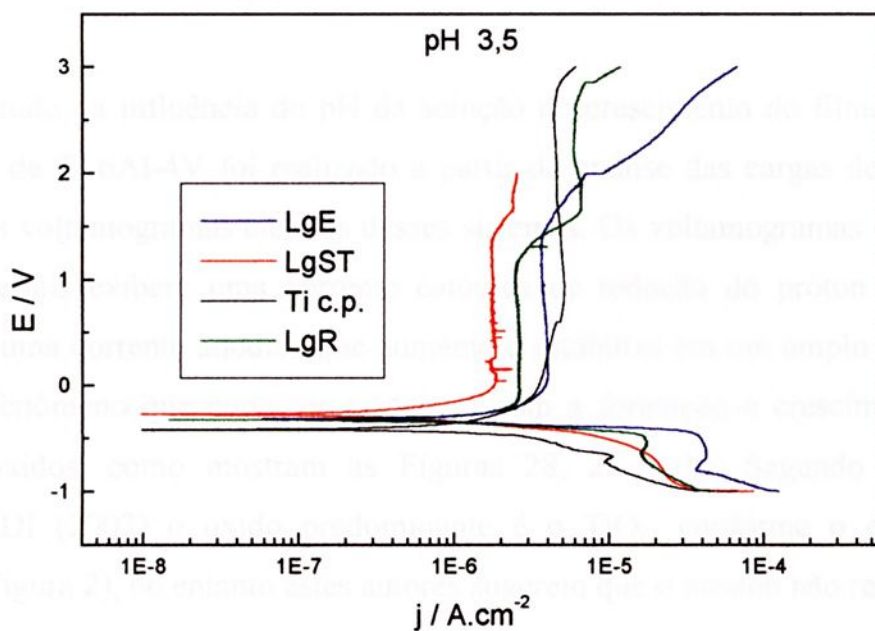


Figura 26 – Curvas de polarização para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V (ST), (R), (E) em solução aerada de NaCl 5%, pH 3,5.

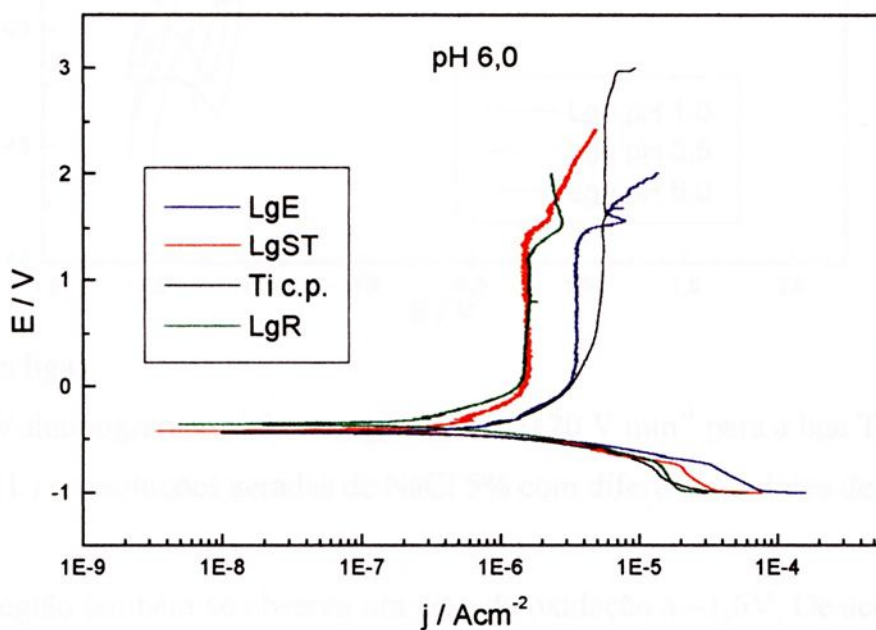
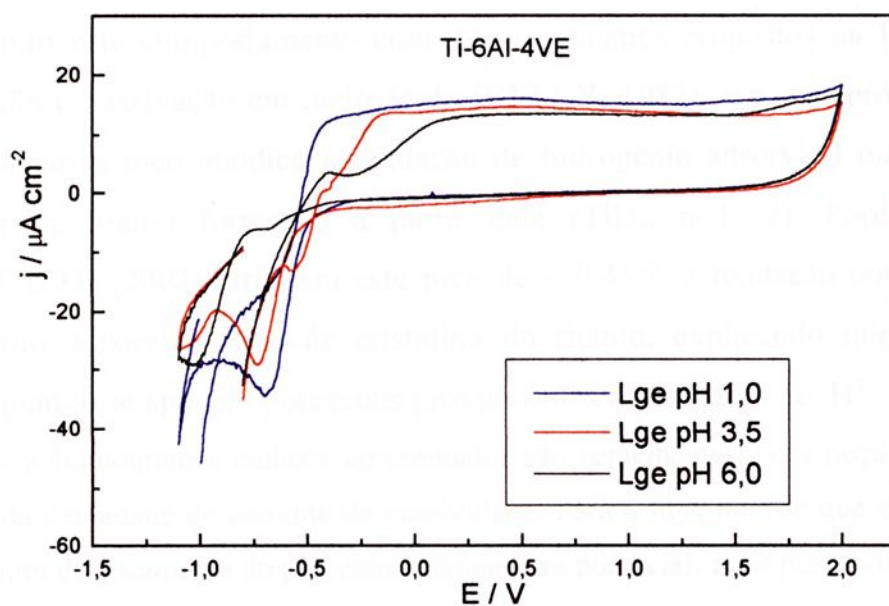


Figura 27 – Curvas de polarização para o Ti c.p. e ligas Ti-6Al-4V (ST), (R) e (E) solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0.

3.2.3 - Voltametria cíclica

O estudo da influência do pH da solução no crescimento do filme sobre o Ti c.p. e ligas de Ti-6Al-4V foi realizado a partir da análise das cargas de oxidação e redução dos voltamogramas cíclicos desses sistemas. Os voltamogramas obtidos para esses materiais exibem uma corrente catódica de redução do próton e oxigênio, seguida de uma corrente anódica que aumenta e estabiliza em um amplo intervalo de potencial, fenômeno que pode ser associado com a formação e crescimento de um filme de óxidos, como mostram as Figuras 28, 29 e 30. Segundo RAMIRES, GUASTALDI (2002) o óxido predominante é o TiO_2 , conforme o diagrama de Pourbaix (Figura 2), no entanto estes autores sugerem que o mesmo não recobre toda a



superfície das ligas.

Figura 28 – Voltamogramas cíclicos registrados a $0,20 \text{ V min}^{-1}$ para a liga Ti-6Al-4V (E) em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.

Nesta região também se observa um pico de oxidação a $\sim 1,6\text{V}$. De acordo com a literatura, este processo pode estar relacionado com aumento da espessura da camada de óxido formado na superfície (RAMIRES, GUASTALDI, 2002) ou à formação de um óxido secundário ou a uma transformação de fase da espécie formada no processo corrosivo nesta região de potenciais (MARINO, 1997). Concordamos que na região do

patamar de corrente ocorre aumento da espessura da camada de óxido, sendo que o pico de corrente em $\sim 1,6$ V pode estar relacionado com a formação de O_2 ou óxidos secundários. Na varredura no sentido dos potenciais negativos, apenas um pico de redução é detectado em $\sim -0,7$ V, o qual foi atribuído à redução de espécies de titânio produzidas durante a oxidação do metal. A diminuição do pH da solução resulta no aumento da carga desse pico, indicando uma menor estabilidade do filme em soluções mais ácidas. Quando se aumenta a velocidade de varredura ($0,2$ a $2,0$ V min^{-1}) ambos os picos são deslocados no mesmo sentido em que esta é realizada.

Um pico de corrente de oxidação, de interpretação complexa, é observado a $\sim -0,45$ V. Este aparece melhor definido nas ligas em pH 6,0 e sua densidade de corrente é dependente do pH, como mostram as Figuras 28 e 29. Sua ocorrência e sua densidade de corrente aumentam com o pH, inclusive para valores maiores que 7. Analisando este comportamento com os mecanismos propostos na literatura para a dissolução e passivação em meio ácido (KELLY, 1982), é pouco provável atribuir a presença desse pico anódico à oxidação de hidrogênio adsorvido ou à oxidação de hidretos de titânio formados a partir dele (TiH_n , $n=1, 2$). Porém, RAMIRES, GUASTALDI (2002) atribuem este pico de $\sim -0,45$ V, à oxidação correspondente ao hidrogênio adsorvido na rede cristalina do titânio, explicando que esta adsorção ocorre quando se aplicam potenciais próximos aos de descarga do H^+ .

Os voltamogramas cíclicos apresentados são semelhantes, com pequenas variações de carga e da densidade de corrente de passividade. Para a liga, nota-se que o aumento do pH resulta num deslocamento do processo anódico para potenciais mais positivos e na diminuição da corrente de passividade de acordo com as Figuras 28 e 29. Ao início da varredura na região catódica a pH = 1,0 o filme provavelmente é atacado diminuindo suas características protetoras. Em pH = 1,0, o filme é mais poroso ou mais fino, portanto, o processo de oxidação precisa de menor sobrepotencial. Em pH = 6,0, a superfície está mais coberta ou o filme é mais espesso, portanto, dificultando o crescimento do filme.

Análogo ao observado nas curvas de polarização, as densidades de corrente na região passiva para o Ti c. p. ($\sim 190 \mu\text{A cm}^{-2}$) a $v = 2 \text{ V min}^{-1}$, são maiores, para valores de pH mais elevados, como mostra a Figura 30, do que as observadas para a liga Ti-6Al-4V ($\sim 150 \mu\text{A cm}^{-2}$) a $v = 2 \text{ V min}^{-1}$, conforme as Figuras 31 a 33.

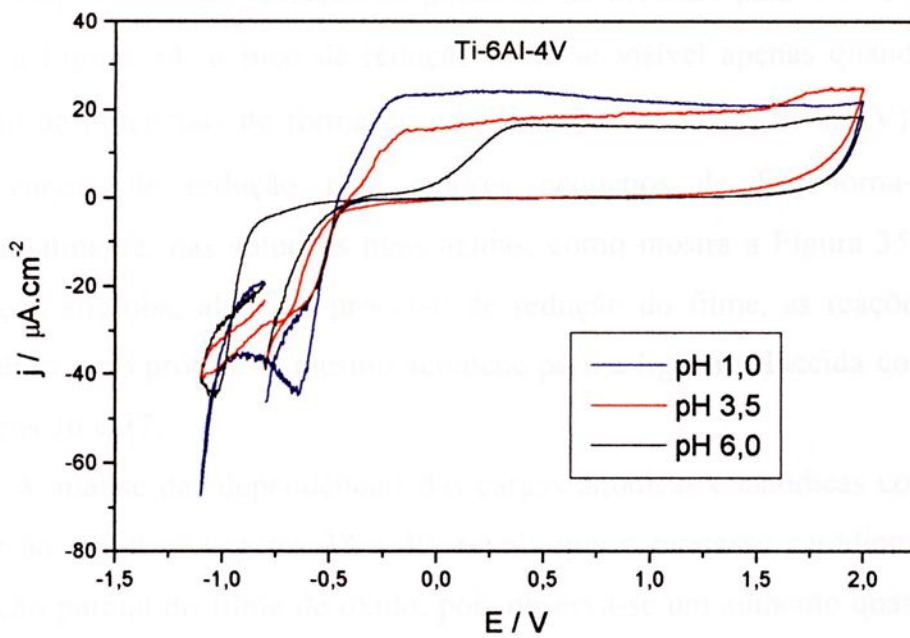


Figura 29 – Voltamogramas cíclicos registrados a $0,20 \text{ V min}^{-1}$ para a liga Ti 6Al-4V (ST) em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.

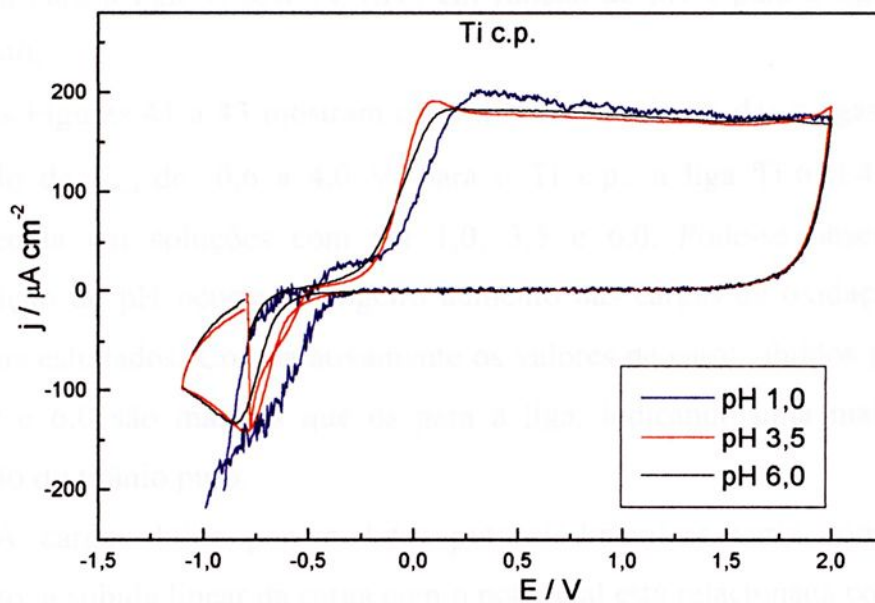


Figura 30 - Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p. em soluções aeradas de NaCl 5% com diferentes valores de pH.

Nos ensaios de variação do potencial de inversão para o Ti c.p., $E_{\lambda,a}$ de acordo com a Figura 34, o pico de redução torna-se visível apenas quando $E_{\lambda,a}$ avança na região de potenciais de formação do filme de óxido ($E_{\lambda,a} > -0.6$ V). A determinação das cargas de redução para valores pequenos de $E_{\lambda,a}$ torna-se mais difícil, principalmente, nas soluções mais ácidas, como mostra a Figura 35 onde a carga de redução engloba, além do processo de redução do filme, as reações de redução do oxigênio e do próton. O mesmo acontece para a liga envelhecida como mostrado nas Figuras 36 e 37.

A análise das dependências das cargas anódicas e catódicas com o potencial de inversão anódico, Figuras 38 a 40, revela que o processo catódico está associado à redução parcial do filme de óxido, pois observa-se um aumento quase linear da carga anódica, enquanto que a carga do processo de redução assume valores praticamente constantes para $E_{\lambda,a} \geq 0$ V. O valor crescente da carga anódica com $E_{\lambda,a}$ e o patamar de corrente observado na região de passividade indicam um crescimento do filme de óxido formado sobre o eletrodo. A Figura 39 mostra a variação de cargas anódica e catódica para a liga Ti-6Al-4V (ST) em função do pH e para a liga Ti-6Al-4V (E), Figura 40.

As Figuras 41 a 43 mostram os gráficos de variação das cargas de oxidação, no intervalo de $E_{\lambda,a}$ de -0,6 a 4,0 V, para o Ti c.p., a liga Ti-6Al-4V (ST) e a liga envelhecida em soluções com pH 1,0; 3,5 e 6,0. Pode-se observar que com a diminuição do pH ocorre um ligeiro aumento nas cargas de oxidação para todos os materiais estudados. Comparativamente os valores de carga obtidos para o Ti c.p. em pH 1,0 e 6,0 são maiores que os para a liga, indicando uma maior facilidade de oxidação do titânio puro.

A carga obtida por medidas potenciodinâmicas varia com a natureza do eletrólito, a subida linear da carga com o potencial está relacionada com a formação do óxido (MAZHAR; HEAKAL; GAO - ALLAH, 1988).

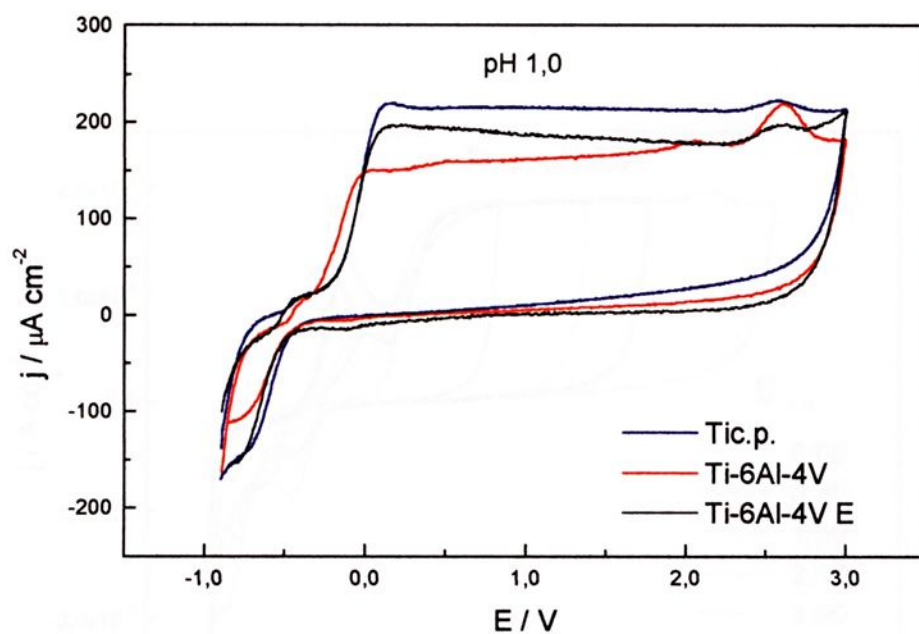


Figura 31 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p., ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V (E) em solução de NaCl 5%, pH 1,0.

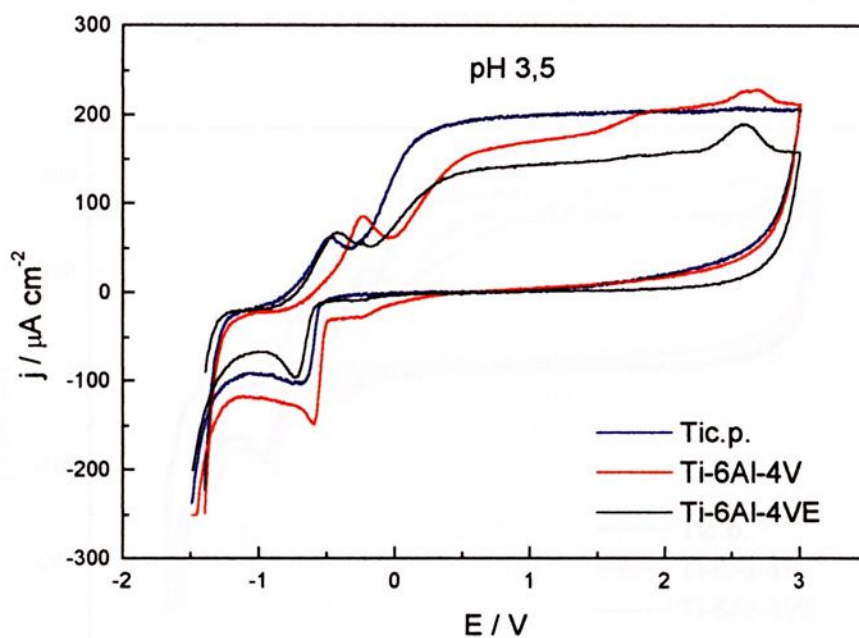


Figura 32 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p., ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V (E) em solução de NaCl 5%, pH 3,5.

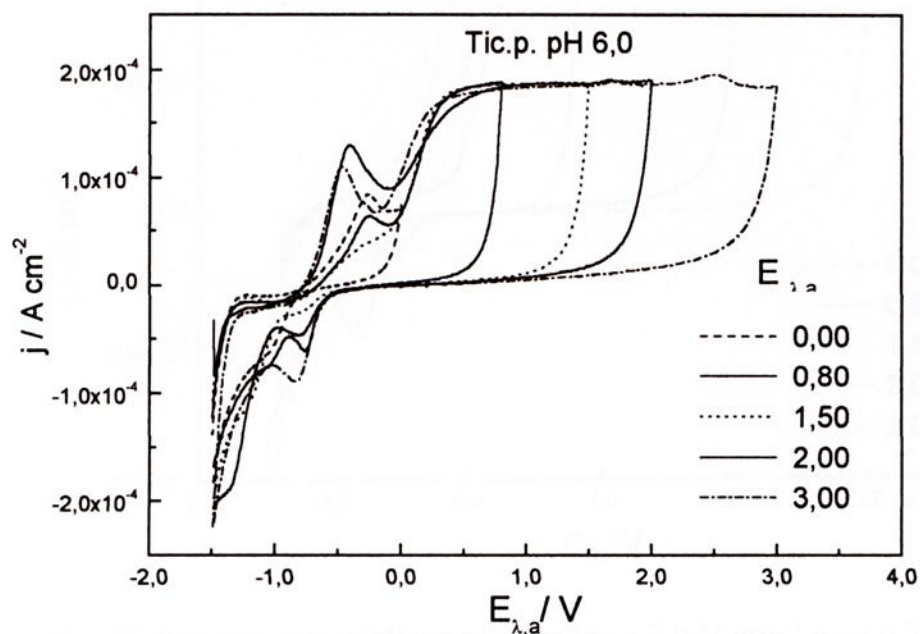


Figura 33 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p., ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V (E) em solução de NaCl 5%, pH 6,0.

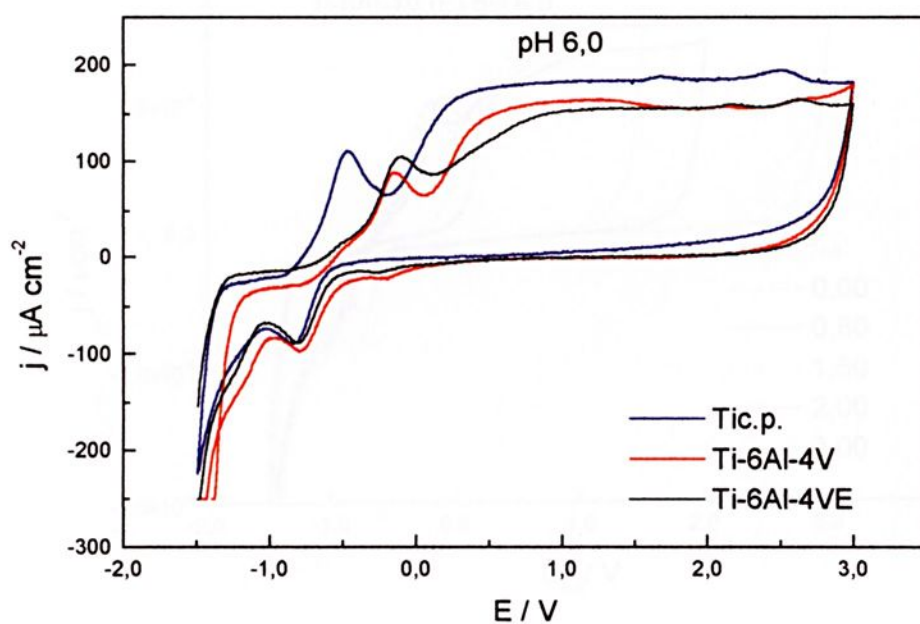


Figura 34 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p em solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0 a diferentes potenciais de inversão.

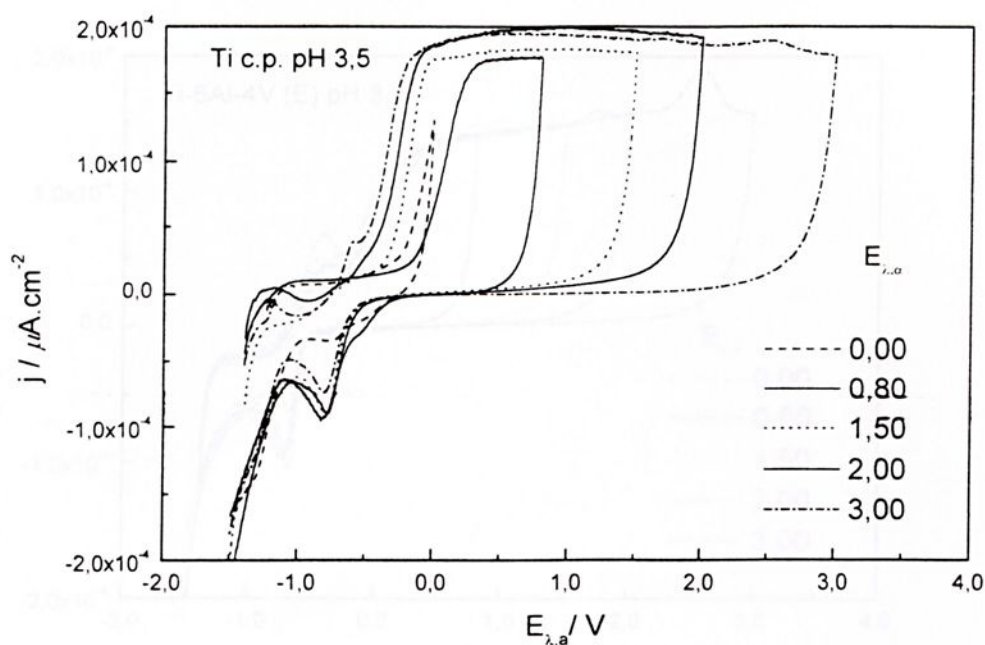


Figura 35 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p. em solução aerada de NaCl 5%, pH 3,5 a diferentes potenciais de inversão.

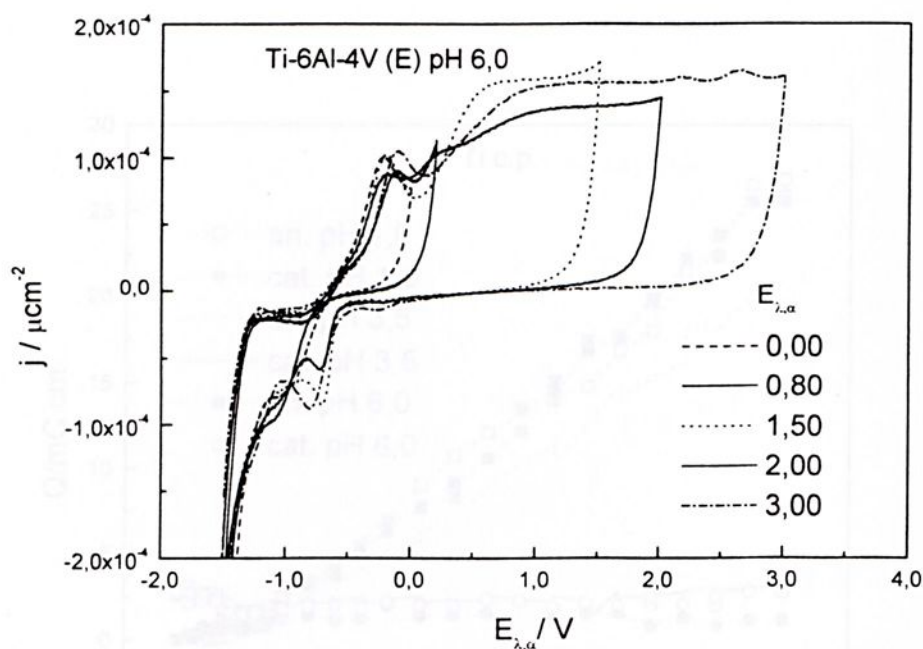


Figura 36 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para a liga Ti-6Al-4V (E) em solução aerada de NaCl 5%, pH 6,0 a diferentes potenciais de inversão.

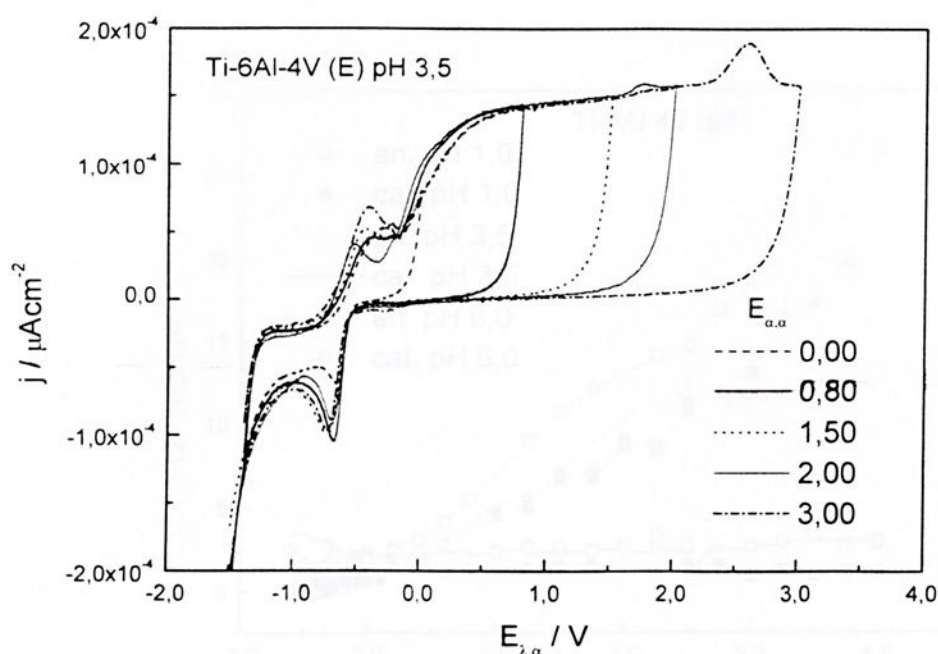


Figura 37 – Voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para a liga Ti-6Al-4V (E) em solução aerada de NaCl 5%, pH 3,5 a diferentes potenciais de inversão.

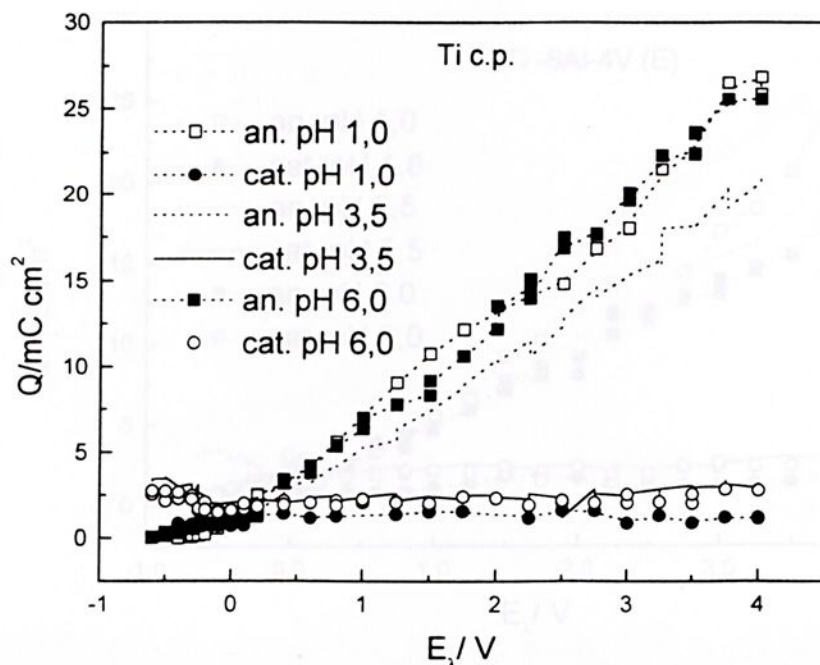


Figura 38 – Influência do potencial de inversão anódico sobre as cargas anódica e catódica para o Ti c.p., com diferentes valores de pH.

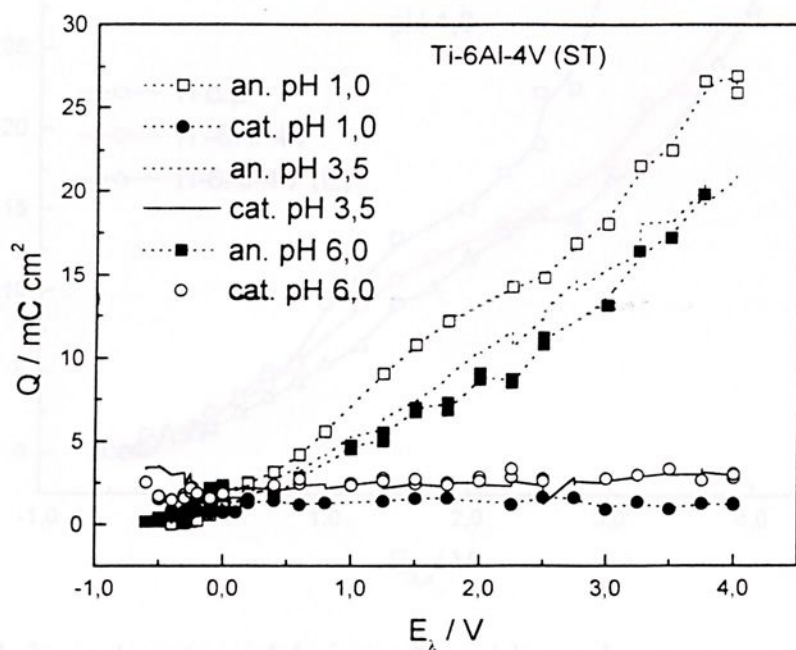


Figura 39 – Influência do potencial de inversão anódico sobre as cargas anódica e catódica para a liga Ti-6Al-4V (ST) com diferentes valores de pH.

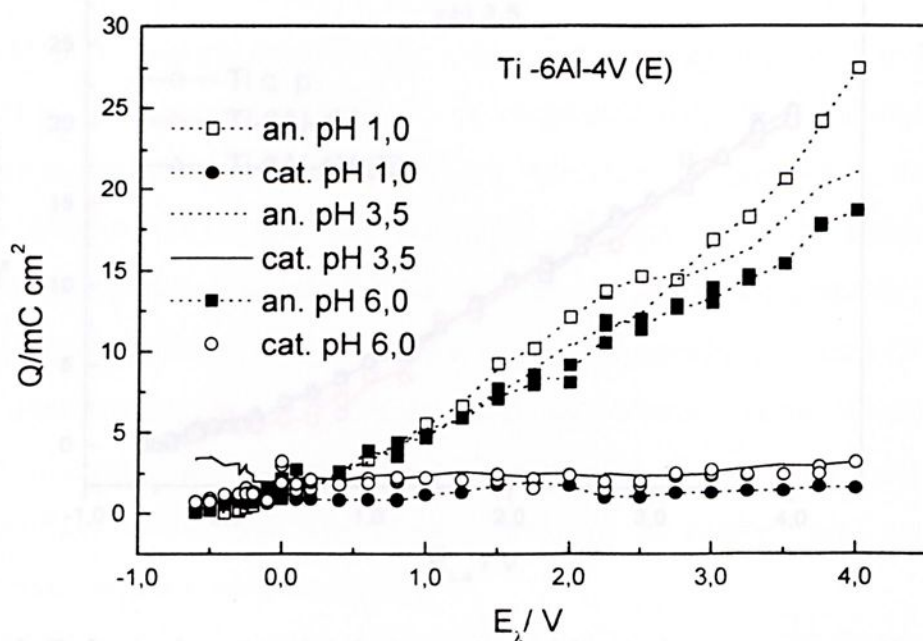


Figura 40 – Influência do potencial de inversão anódico sobre as cargas anódica e catódica para a liga Ti-6Al-4V (E) com diferentes valores de pH.

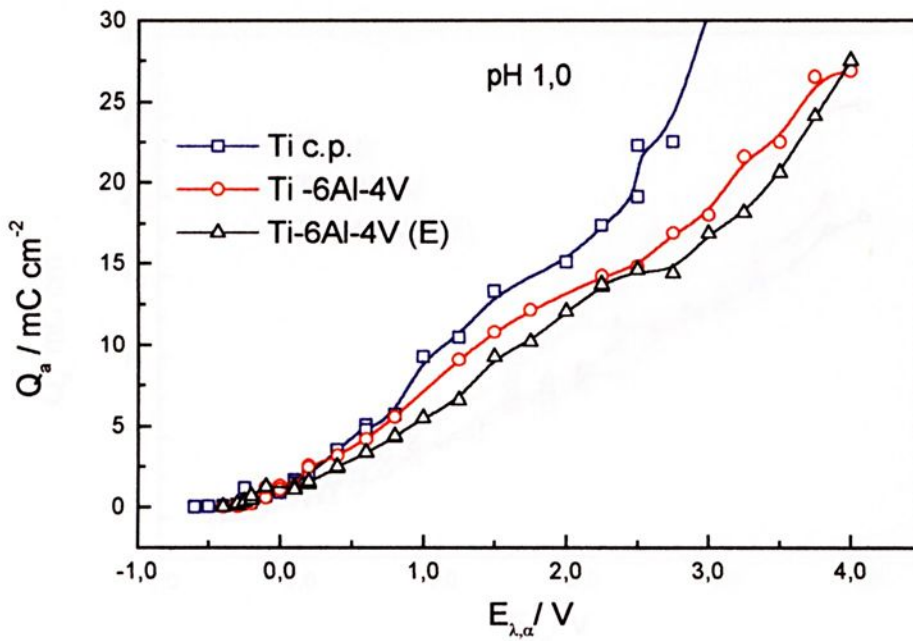


Figura 41 – Influência do potencial de inversão anódico sobre a carga anódica para o Ti c.p., liga Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V (E), pH 1,0.

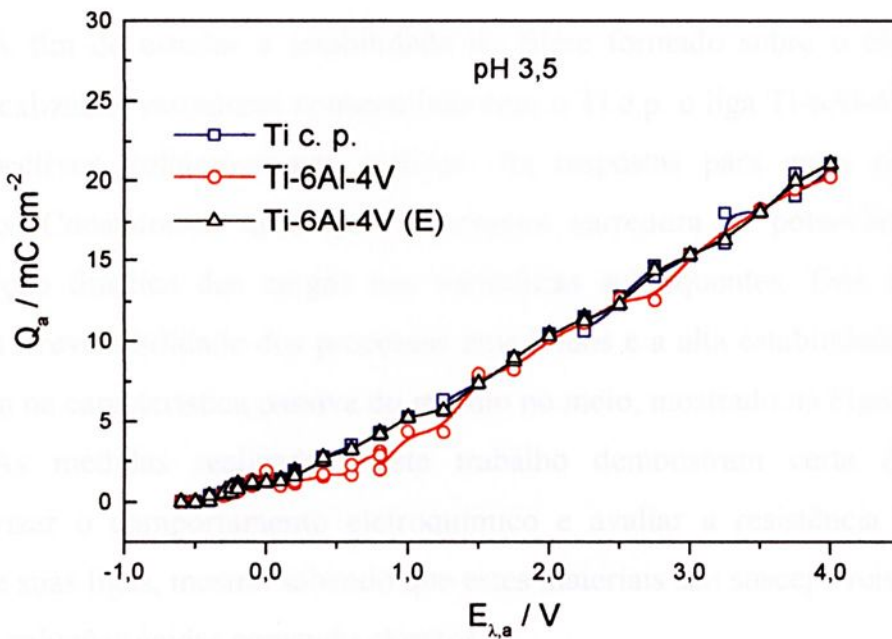


Figura 42 – Influência do potencial de inversão anódico sobre a carga anódica para o Ti c.p., liga Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V (E), pH 3,5.

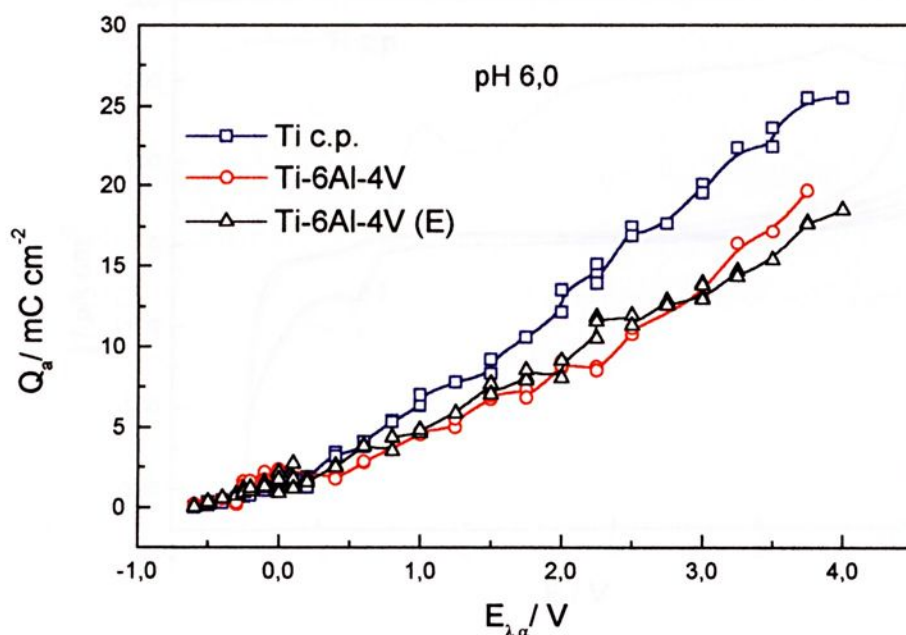


Figura 43 – Influência do potencial de inversão anódico e a variação da carga anódica para o Ti c.p., liga Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V (E), pH 6,0.

A fim de estudar a estabilidade do filme formado sobre o eletrodo também foram realizadas varreduras consecutivas com o Ti c.p. e liga Ti-6Al-4V e registrados os respectivos voltamogramas cíclicos. As respostas para estes eletrodos foram análogas. Constatou-se que, após a primeira varredura de potenciais, ocorre uma diminuição drástica das cargas nas varreduras subsequentes. Este comportamento revela a irreversibilidade dos processos envolvidos e a alta estabilidade do filme, que resultam na característica passiva do mesmo no meio, mostrado na Figura 44 e 45.

As medidas realizadas neste trabalho demonstram certa dificuldade em caracterizar o comportamento eletroquímico e avaliar a resistência à corrosão do titânio e suas ligas, mesmo sabendo que estes materiais são susceptíveis à corrosão por pite em soluções ácidas contendo cloretos.

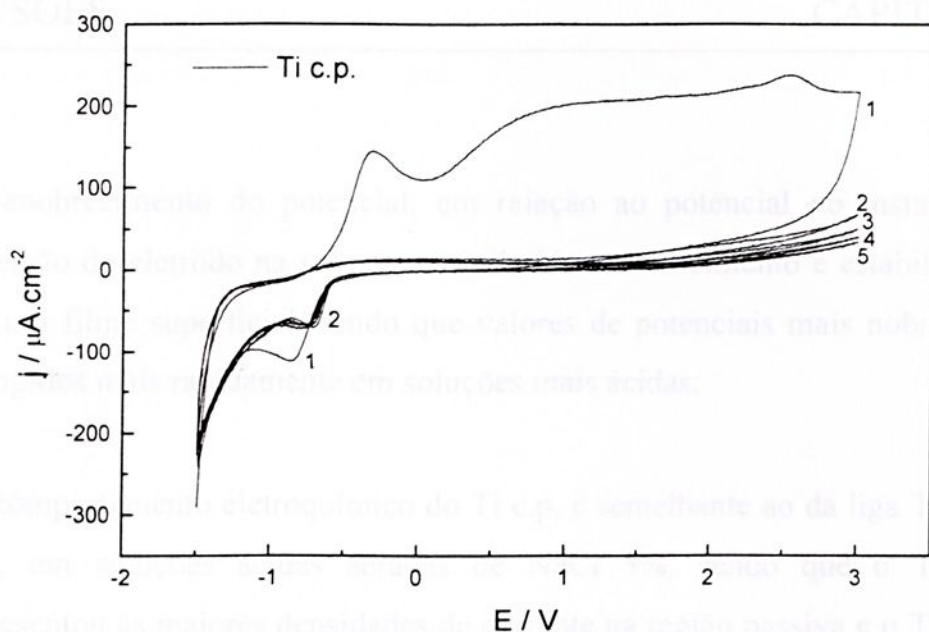


Figura 44 – Efeito de varreduras consecutivas nos voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para o Ti c.p. em NaCl 5%, pH 3,5.

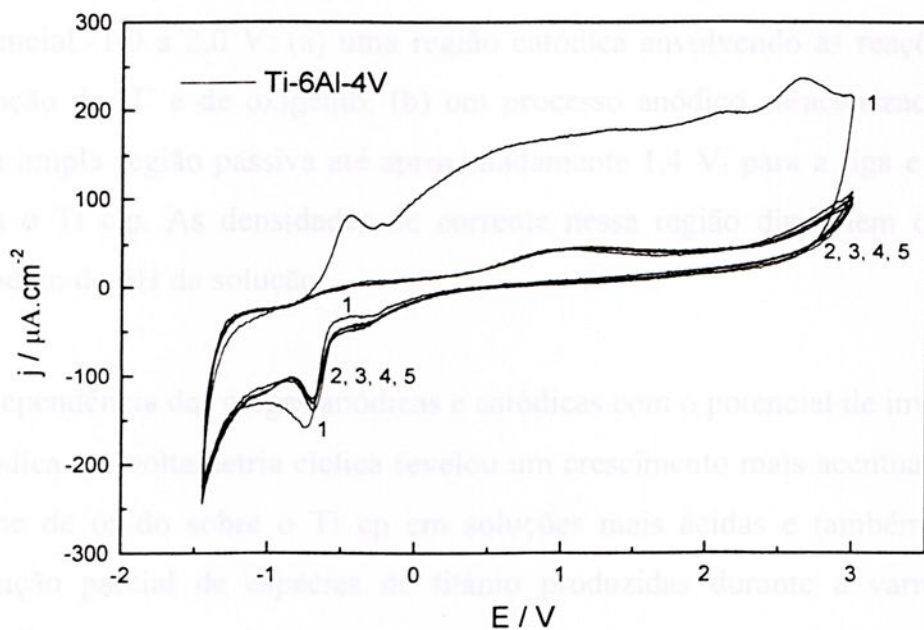


Figura 45 – Efeito de varreduras consecutivas nos voltamogramas cíclicos registrados a $2,0 \text{ V min}^{-1}$ para a liga Ti-6Al-4V em NaCl 5%, pH 3,5

- O enobrecimento do potencial, em relação ao potencial no instante da imersão do eletrodo na solução, é atribuído ao crescimento e estabilização de um filme superficial, sendo que valores de potenciais mais nobres são atingidos mais rapidamente em soluções mais ácidas;
- O comportamento eletroquímico do Ti c.p. é semelhante ao da liga Ti-6Al-4V, em soluções ácidas aeradas de NaCl 5%, sendo que o Ti c.p. apresentou as maiores densidades de corrente na região passiva e o Ti-6Al-4V (ST) as menores. Porém, o Ti c.p. revelou potenciais de ruptura mais elevados do que os observados para a liga;
- As curvas de polarização potenciodinâmica são similares, no intervalo de potencial -1,0 a 2,0 V: (a) uma região catódica envolvendo as reações de redução de H^+ e de oxigênio; (b) um processo anódico caracterizado por uma ampla região passiva até aproximadamente 1,4 V, para a liga e ~ 3V para o Ti c.p. As densidades de corrente nessa região diminuem com o aumento do pH da solução;
- A dependência das cargas anódicas e catódicas com o potencial de inversão anódica em voltametria cíclica revelou um crescimento mais acentuado do filme de óxido sobre o Ti cp em soluções mais ácidas e também uma redução parcial de espécies de titânio produzidas durante a varredura catódica;

- Pelos nossos resultados não houve alteração significativa nos ensaios de corrosão em relação ao tratamento térmico da liga Ti-6Al-4V (ST). (R) e (E).

REFERÊNCIAS

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS: metals test methods and analytical procedures, wear and corrosion, metal corrosion, [s. l.: s. n], 1997, v. 3.

ASM Handbook: Corrosion, 2ed. Ohio: ASM International, 1987, v. 13, 1415 p.

Welding Handbook: Metals and their weldability, 7ed. Miami: AWS International, 1984, v. 4.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM B 117: standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. Philadelphia, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F 67: standard specification for unalloyed titanium for surgical implants applications (UNSR 50250, UNSR 50400, UNSR 50550, UNSR 50700). Philadelphia, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F 136: standard specification for wrought titanium-6 aluminum-4 vanadium ELI (extra low interstitial) alloy for surgical implant applications (UNS 56401). Philadelphia, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G 31: standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. Philadelphia 1999.

BABOLAN, R. (Ed.). Electrochemical techniques for corrosion. Houston: Nace, p. 22-26, 1977.

BECK, T.R. A review: Pitting attack of titanium alloys, p. 644.



REFERÊNCIAS

ANNUAL Book of astm standards: metals test methods and analytical procedures, wear and erosion, metal corrosion. [s. l. : s. n]. 1997. v. 3

ASM Handbook: **Corrosion**, 9ed. Ohio : ASM International. 1987. v . 13. 1415 p.

Welding Handbook: **Metals and their weldability**, 7ed. Miami: AWS International 1984. v. 4.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 117**: standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. Philadelphia. 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F 67**: standard specification for unalloyed titanium for surgical implants applications (UNSR 50250, UNSR 50400, UNSR 50550, UNSR 50700). Philadelphia. 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F 136**: standard specification for wrought titanium-6 aluminum-4 vanadium ELI (extra low interstitial) alloy for surgical implant applications (UNS 56401). Philadelphia. 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 31**: standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. Philadelphia 1999.

BABOIAN, R. (Ed.). **Electrochemical techniques for corrosion**. Houston: Nace, p. 22-26, 1977.

BECK, T.R. A review: Pitting attack of titanium alloys. p. 644.

BEWER, G.; DEBRODT, H.; HERBST, H. Titanium for electrochemical processes. **Journal of Metals**, Warrendale v. 34, n.1, p. 37-41, jan. 1982

BEZERRA R.M. et al. Microestrutura e resistência à corrosão do Ti c.p. soldado a laser utilizado em prótese sobre implantes. **Eclética Química**, São Paulo, v. 24. p. 113-124, 1999.

BLACKWOOD, D.J.; PETER, L.M. Stability and open circuit breakdown of the passive oxide film on titanium. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 33, n. 8, p. 1143-1149, 1988.

BLOOR, D. et al. **The encyclopedia of advanced materials**. Oxford: Pergamon, Elsevier Science Inc. Eds., 1994. 4v.

BOYER, R.R., An overview on the use of titanium in the aerospace industry. **Material Science and Engineering A**, Lausanne, v. 213, n. 1-2, p. 103 – 114, aug. 1996.

BRÈME, J. Titanium and titanium alloys, biomaterials of preference. **Memoires at Etudes Scientifiques de la Revue de Metallurgie**, Nanterre Cedex, v. 86, n. 10, p. 625-637, oct. 1989.

BRESCIANI FILHO, E. **Seleção de metais não ferrosos**. 2ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, v.1, 1997. 161 p.

BURSTEIN, G.T.; SOUTO, R.M. Observations of localised instability of passive titanium in chloride solution. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 40, n. 12, p. 1881-1888, sep. 1995

- CODARO, E.N.; NAKAZATO, R.Z.; HEIN, L.R.O. Qualitative and quantitative characterization of Ti-6Al-4V pitting formation alloy after salt spray testing. **Acta Microscópica**, São Carlos, v. 9, p. 157-158, dec. 2000. Suplemento A.
- COLLINGS, E.W. **The physical metallurgy of titanium alloys**. Ohio: ASM, 1983. 261 p.
- COTTON J.B. **A perspective view of localized corrosion of titanium**. Houston, 1974.
- DONACHIE JUNIOR, M. J. **Titanium: a technical guide**. Ohio: ASM, 1988. 469 p.
- DONACHIE JUNIOR, M.J. Titanium In: BOYER, H. E.; GALL, T. L. (Eds.) **Metals handbook**. Ohio: ASM, 1984. p. 9.1 – 9.9.
- DYER, C.K.; LEACH, J.S.L. Reversible reactions within anodic oxide films on titanium electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 23, p.1387-1394, 1978.
- FLOWER, H. M. Microstructural development in relation to hot working of titanium alloys. **Materials Science and Technology**. London, v. 6, n. 11, p.1082 - 1092, nov. 1990.
- FOVET Y.; GAL J.Y.; CHEMLA T.F. Influence of pH and fluoride concentration on titanium passivating layer: stability of titanium dioxide. **Talanta**, Amsterdam, v. 53, p. 1053-1063, jan. 2001.
- FRAYRET, J.P. et al. The influence of alloying elements on the electrochemical behavior of titanium: a study of two commercial alloys (TU₂, TA₆ V) in hydrochloric acid. **Corrosion**, Houston, v. 40, n.1, p. 14 – 21, 1984.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183 p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro. LTC , 1996. 345 p.

GILBERT, J. R. B. The uses of titanium. **Materials Science and Technology**, London, v. 1, n. 4, p. 257 - 262, 1985.

HEFNY, M.M. et al. Nature of the corrosion reaction at the anodic oxide film on titanium in HCl solutions. **Corrosion**, Houston, v.40, n. 5, p. 245-249, may 1984.

HOAR, T.P; MEARS, D.C. Corrosion- resistente lloys in chloride solutions: materials for surgical implants. **Proceedings of the royal society of London series A mathematical and physical sciences**, London, v. 294, p. 486-510, 1966.

KHAN, M.A.; WILLIAMS ,R.L.; WILLIAMS D.F. In vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. **Biomaterials**, Oxford, v. 17, n. 22, p. 2117-2126, nov. 1996.

KELLY, E.J. Electrochemical behavior of titanium. In: **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1982. v. 14, p. 319 - 424.

KOLMAN, D.G.; SCULLY, J.R. Electrochemistry and passivity of Ti-15 V-3 Cr-3 Al-3 Sn β -titanium alloy in ambient temperature aqueous chloride solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 141, n. 10, p. 2633 - 2641, oct. 1994.

KUCHUKBAEV, K.G.; KICHIGIN, V.I.; KONDAKOVA, L.V. Impedance of a corroding titanium electrode in acid solutions. **Protection of Metals**, New York, v. 28, p. 147-152, Mar. 1992.

LEI, C.S.C.; DAVIS, A. . LEE, E.W. Effect of BSTO and mill anneal on the mechanical properties of Ti-6Al-4V castings. **Advanced Materials and Processes**, v. 157, n. 5, p. 75-77, may. 2000.

LÓPEZ, M.F.; GUTIERREZ, A.; JIMÉNEZ, J.A. In vitro corrosion behavior of titanium alloys without vanadium. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 47, n. 9, p. 1359-1364, feb. 2002.

MCQUILLAN, M.A. Phase transformations in titanium and its alloys. **Metallurgical Reviews**, London, v. 8, n. 29, p. 41-105, 1963.

MARINO, C.E.B. **Óxidos anódicos de titânio: um estudo do crescimento e estabilidade em meio ácido**, 1997. 135f. Dissertação (Mestrado em Físico - Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MARKOVSKY, P.E. Improvement of structure and mechanical properties of cast titanium alloys using rapid heat treatment. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, A 190, p. L9-L12, jan. 1995.

MAZHAR, A. A; HEAKAL, F.E.T.; GAD-ALLAH, A G. Anodic behavior of titanium in aqueous media. **Corrosion**, Houston, v. 44, n. 10, p. 705-710, 1988.

MILOSEV, I.; METIKOS-HUKOVIC, M.; STREHBLOW, H.H. Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. **Biomaterials**, New York, v.21, p. 2103-2113, nov. 2000.

MYERS, J.R., BOMBERGER, H.B., FROES, F.H. Corrosion behavior and use of titanium and its alloys. **Journal of Metals**, Warrendale, v. 36, n. 10, p. 50-60, 1984.

- SATO, N. The stability of localized corrosion. *Corrosion Science*, Oxford, v. 37, n. 12.
- MUELLER, H.J.; GREENER E.H. Polarization studies of surgical materials in ringer's solution. **J. Biomed. Mater. Res.**, New York, v. 4, p. 29-41, 1970.
- SCHUTZ, R.W.; COVINGTON, L.C. Effect of oxide films on the corrosion resistance
- NAGOSHI, M. **Corrosão galvânica em meios etanólicos**. 1988. 124f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SCHUTZ, R.W.; THOMAS, D.E. Corrosion: corrosion of titanium and titanium
- NEVILLE A., MCDUGALL B.A. B. Erosion and cavitation-corrosion of titanium and its alloys. **Wear**, Lausanne, v.250 p. 726-735, oct., 2001
- SEAGLE, S.R. The state of the USA titanium industry in 1995. *Materials Science and*
- OKAZAKI, Y. et al . Effects of Mo and Pd on corrosion resistance of V – free titanium alloys for medical implants. **Materials Transactions Jim**, Sendai, v. 38, n. 4, p. 344 - 352, apr. 1997.
- IV, A. I.; ANDREEVA, T.E. Mechanism and kinetics of the active and active-passive dissolution of titanium in acidic media. *Protection of Metals*, New York,
- Park, J.B.; Lakes, R.S. **Biomaterials an introduction**. 2nd.ed. New York: Plenum Press, 1992. 394 p.
- SEREIR, L.J. *Corrosion: metal/environment reactions*. London: G. Newnes, 1963.
- POLMEAR, I.J. **Light alloys**. 2 nd.ed. New York: Edward Arnold, 1989, 278 p.
- RAMIRES, I.; GUASTALDI, A C. Study of Ti-6Al-4V biomaterial using electrochemistry and XPS techniques. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 10-14, 2002.
- 253-270 feb.1995
- RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1994. 339 p.
- NI VA, L. L. G. *Eletrodos em diamante CVD por métodos eletroquímicos*. 2001. 173
- ROBIN, A.L.M.; SANDIM H.R.Z.; ROSA, J.L. Corrosion behavior of the Ti-4Al-4V alloy in boiling nitric acid solutions. **Corrosion Science**, Oxford, v. 41, p. 1333-1346, 1999.
- SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. SAE-MAS 4911H/95: titanium alloy, sheet, strip, and plate. 1995.

SATO, N. The stability of localized corrosion. **Corrosion Science**, Oxford, v. 37, n. 12, p. 1947-1967, dec. 1995.

SCHUTZ, R.W.; COVINGTON, L.C. Effect of oxide films on the corrosion resistance of titanium. **Corrosion**, Houston, v. 37, n. 10, p. 585-591, oct. 1981.

SCHUTZ, R.W.; THOMAS, D.E. **Corrosion: corrosion of titanium and titanium alloys**. 9th ed. USA: ASM International, 1992, 669 p.

SEAGLE, S.R. The state of the USA titanium industry in 1995. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 213, n. 1-2, p. 1 – 7, aug. 1996.

SHCHERBAKOV, A. I.; ANDREEVA, T.E. Mechanism and kinetics of the active and active-passive dissolution of titanium in acidic media. **Protection of Metals**, New York, v. 31, n. 1, p. 20-24, jan-feb. 1995.

SHREIR, L.L. **Corrosion: metal/environment reactions**. London: G.Newnes, 1963. Paginação irregular.

SHIBATA, T.; ZHU, Y.C., The effect of film formation conditions on the structure and composition of anodic oxide films on titanium. **Corrosion Science**, Oxford, v. 37, n. 2, p. 253-270, feb.1995.

SILVA, L. L. G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001. 171 f. Tese (Doutorado em Física de Plasmas) – Instituto de Aeronáutica, São José dos Campos.

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **SAE-MAS 4911H/95: titanium alloy, sheet, strip, and plate**. 1995.

PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

SOLAR, R.J.; POLLACK, S.R.; KOROSTOFF, E. In vitro corrosion testing of titanium surgical implant alloys: na approach to understanding titanium release from implants. **Journal of Biomedical Material Research**. New York, v. 13, p. 217 – 250. 1979.

SPECK, K. M.; FRAKER; A. C. Anodic polarization behavior of Ti-Ni and Ti-6Al-4V in simulated physiological solutions. **Journal of Dental Research**, Alexandria, v. 59 n. 10, p. 1590 - 15 95, 1980.

STAEHLE, F. **Advances in corrosion science and technology**. NewYork: Plenum Press, v. 3, 1970. 421 p.

SUN, E.X.; NOWAK, W.B. Electrochemical characterisstics of Ti-6Al-4V alloy in 0,2N NaCl solution. I – Tafel slopes in quase passive state. **Corrosion Science**, Oxford, v. 43, n.10, p. 1801-1816, oct. 2001.

VASILESCU, E. et al. Characterisation of anodic oxide films formed on titanium and two ternary titanium alloys in hydrochloric acid solutions. **Materials and Corrosion**, Berlin, v. 51 n.6, p. 413-417, june. 2000.

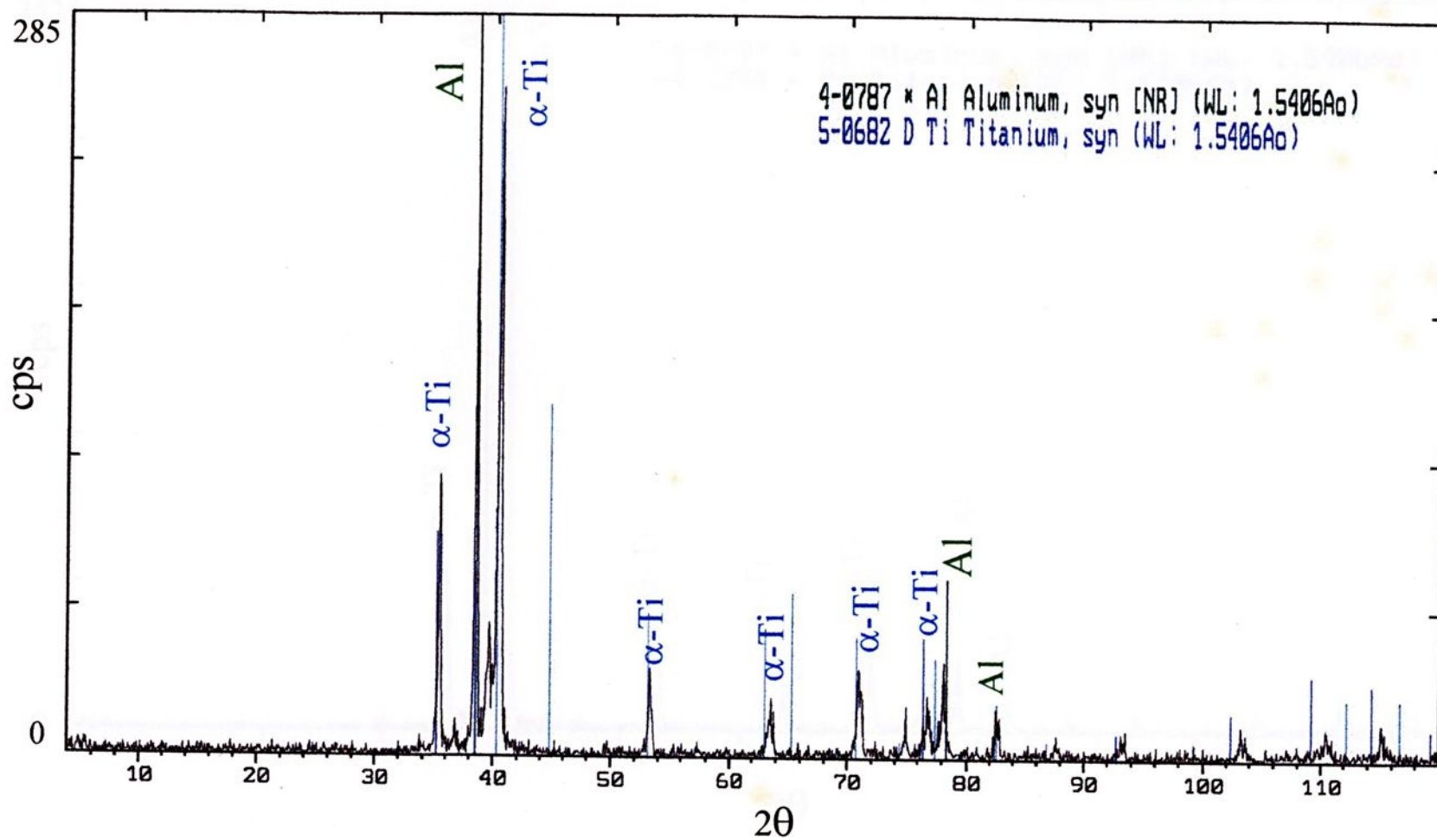
PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar as características dos filmes de óxidos formados sobre o eletrodo de titânio através da técnica de impedância eletroquímica;
- Simular os circuitos elétricos de impedância afim de estudar o mecanismo de formação dos filmes de óxidos.

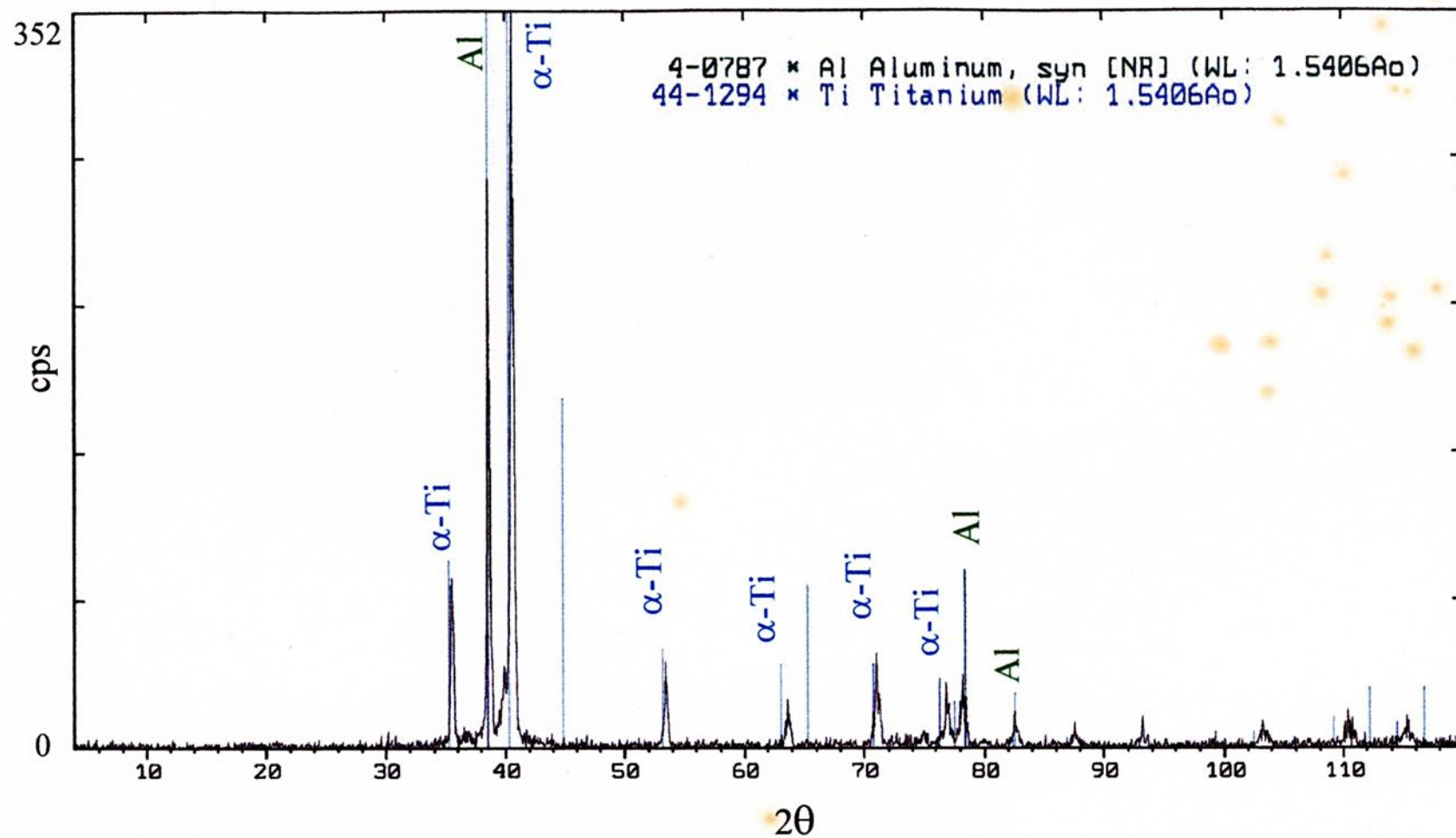
Anexo A - Difratoograma de raios-X obtido por a figa Ti-6Al-4V



Anexo B - Difratoograma de raios-X da liga Ti-6Al-4V (R)



Anexo C - Difratoograma da liga Ti-6Al-4V (E)





unesp

