UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO GRAU 23 E GRAU 29 ATRAVÉS DE ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CÍCLICA E PERDA DE MASSA

MATHEUS CAVALLARO CONTI

SÃO CARLOS -SP
2024

CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO GRAU 23 E GRAU 29 ATRAVÉS DE ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CÍCLICA E PERDA DE MASSA

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga

Coorientador: Prof. Dr. Arthur de Bribean Guerra

São Carlos-SP
2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
Telefones: 16 –3351-8244 e 3351-8246
Endereço eletrônico: demachef@ufscar.br
Rodovia Washington Luís, km 235 – Caixa Postal 676
CEP 13565-905 – São Carlos – SP - Brasil

DEMa
UFSCar

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Matheus Cavallaro Conti

RA: 769810

TÍTULO: Caracterização do comportamento eletroquímico entre duas ligas de titânio grau 23 e grau 29

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga

CO-ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Arthur de Brebian Guerra

DATA/HORÁRIO: 21/11/2024, 10h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	**Defesa**
Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga	8,0	9,0
Dra. Brenda Juliet Martins Freitas	8,0	9,0
Média	8,0	9,0

0

BANCA – ASSINATURAS:

gov.br Documento assinado digitalmente
GUILHERME YUUKI KOGA
Data: 21/11/2024 21:21:22-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga _____

gov.br Documento assinado digitalmente
BRENDA JULIET MARTINS FREITAS
Data: 21/11/2024 21:41:48-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Dra. Brenda Juliet Martins Freitas _____

DEDICATÓRIA

A Catharina, José Carlos, Eorides, Celso, Marilaine e Breno.

AGRADECIMENTO

Agradeço ao meu orientador, professor Guilherme Yuuki Koga, e ao meu co-orientador, professor Arthur de Bribean Guerra, que me guiaram ao longo de todo o projeto.

Agradeço a toda a equipe do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), em especial à Letícia e ao Victor, pelas valiosas contribuições nos experimentos.

Agradeço à minha família — Celso, Marilaine e Breno — pelo apoio incondicional.

Agradeço também à minha companheira, Sara, pelo apoio e compreensão.

Agradeço ainda aos meus amigos e colegas de curso: Pedro, Olívia e Letícia, pela amizade e colaboração ao longo dessa jornada.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo comparar a resistência à corrosão entre as ligas de titânio grau 23, Ti-6Al-4V ELI (*extra low interstitial*), que possui um rigoroso controle de elementos intersticiais, e a grau 29, que apresenta a mesma composição da liga anterior, porém com acréscimo de 0,11% (% em peso) de rutênio em sua composição. Para isso, amostras de ambos os materiais foram submetidas a ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e de polarização potenciodinâmica cíclica, com o intuito de avaliar parâmetros eletroquímicos que esclareçam a resistência à corrosão dessas ligas. Ensaios de imersão também foram realizados para determinar as taxas de corrosão das ligas em diferentes soluções não oxidantes. Os resultados dos ensaios eletroquímicos não revelaram diferenças significativas entre as ligas de titânio grau 23 e grau 29. Nos ensaios de imersão, por sua vez, observou-se uma diferença considerável quando realizados em solução de HCl. Embora o ensaio de imersão tenha evidenciado diferenças, a literatura sobre o efeito do ruténio (Ru) na resistência à corrosão da liga grau 23 é limitada. Além disso, em muitas aplicações, o custo elevado da liga grau 29 não é justificável devido à similaridade de comportamento com a liga grau 23. No entanto, a liga grau 29 se torna vantajosa em condições específicas, como corrosão por fresta e em ambientes ácidos ricos em cloretos e altas temperaturas.

Palavras-chave: Resistência à corrosão. Polarização potenciodinâmica cíclica. Titânio grau 29. Ti-6Al-4V-0.1Ru. Ti-6Al-4V ELI.

ABSTRACT

This study aimed to compare the corrosion resistance between titanium alloys grade 23 and Ti-6Al-4V ELI (extra low interstitial), which has strict control over interstitial elements, and grade 29, which has the same composition as the previous alloy but with an addition of 0.11% (by weight) of ruthenium in its composition. For this purpose, samples of both materials were subjected to electrochemical tests of open circuit potential and cyclic potentiodynamic polarization, in order to evaluate electrochemical parameters that clarify the corrosion resistance of these alloys. Immersion tests were also conducted to determine the corrosion rates of the alloys in different non-oxidizing solutions. The results of the electrochemical tests did not reveal significant differences between titanium alloys grade 23 and grade 29. In the immersion tests, however, a considerable difference was observed when performed in HCl solution. Although the immersion test showed differences, the literature on the effect of ruthenium (Ru) on the corrosion resistance of grade 23 alloy is limited. Moreover, in many applications, the high cost of grade 29 alloy is not justified due to its similar behavior to grade 23 alloy. However, grade 29 alloy becomes advantageous in specific conditions, such as crevice corrosion and in acidic environments rich in chlorides and at high temperatures.

Keywords: Corrosion resistance. Cyclic Potentiodynamic Polarization. Titanium grade 29. Ti-6Al-4V-0.11Ru. Ti-6Al-4V ELI.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de Ellingham 02

Figura 2 – Estrutura cristalina do Ti em diferentes temperaturas 05

Figura 3 – Influência dos elementos intersticiais na resistência à tração do Ti puro 07

Figura 4 – Estrutura de elétrons de valência de titânio 08

Figura 5 – Estrutura de elétrons de valência de titânio 10

Figura 6 – Curva de polarização potenciodinâmica cíclica de diferentes ligas de Ti 18

Figura 7 – Taxa de corrosão de diferentes ligas de Ti em soluções de sulfúrico e clorídro 21

Figura 8 – Taxa de corrosão de difetentes ligas de Tie m HCl 22

Figura 9 – Fluoxograma das etapas do trabalho 23

Figura 10 – Barras de liga de titânio Grau 23 de 14,0 mm de diâmetro como recebidas, fornecedor ERCATA GMBH 24

Figura 11 – Barras de liga de titânio Grau 29 de 16,8 mm de diâmetro como recebidas, fornecedor ERCATA GMBH 24

Figura 12 – Barras de liga de titânio Grau 29 de 16,8 mm de diâmetro como recebidas, fornecedor ACNIS do Brasil 24

Figura 13 – Equipamento analisador de difração de raios-X Bruker D8 Advance ECO localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMa) 27

Figura 14 – IsoMet 4000 localizada no CCDM/UFSCar 28

Figura 15 – Célula eletrolítica utilizada para os ensaios eletroquímicos 30

Figura 16 – Sistema montado dentro da capela para ensaios de imersão 31

Figura 17 – Sistema com varetas de vidro para suspensão das amostras em H2SO4 32

Figura 18 – Sistema com fios de polietileno para suspensão das amostras em HCl 32

Figura 19 – Difratograma de raio-x da amostra de titânio grau 23 da ERCATA 34

Figura 20 – Difratograma de raio-x da amostra de titânio grau 29 da ERCATA 34

Figura 21 – Micrografias do Ti grau 23 ERCATA obtidas a) 500x na transversal e b)500x na longitudinal 36

Figura 22 – Micrografias do Ti grau 29 ERCATA obtidas a) 500x na transversal e b)500x na longitudinal 37

Figura 23 – Micrografias do Ti grau 29 ACNIS obtidas a) 500x na transversal e b)500x na longitudinal 38

Figura 24 – Curvas de polarização de circuito aberto a) da liga Ti Grau 23 ERCATA; b) da liga Ti Grau 29 ERCATA; e c) da liga Ti Grau 29 ACNIS 41

Figura 25 – Curvas de porização potenciodinâmica cíclica a) da liga Ti grau 23 ERCATA; b) da liga Ti grau 29 ERCATA; c) da liga Ti grau 29 ACNIS; e d) média das triplicatas das três ligas plotadas juntas 44

Figura 26 – Gráfico representando a perda de massa das amostras em mmpy quando imersas em ácido sulfúrico 46

Figura 27 – Solução de H2SO4 após o período de 24 horas 47

Figura 28 – Amostras de titânio grau 29 que não corroeram completamente após 72 horas em H_2SO_4 48

Figura 29 – Gráfico representando a perda de massa das amostras em mmpy quando imersas em HCl 49

Figura 30 – Solução de HCl após um período de 24 horas 50

Figura 31 – Amostras de titnânio após 96 horas de ensaio de imersão em HCl 50

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 4
2.1 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO TITÂNIO E SUAS LIGAS 4
2.2 TI-6Al-4V 5
2.2 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO 7
2.3 CORROSÃO 12
2.4 POLARIZAÇÃO 13
2.5 POTENCIAL DE CORROSÃO, MEDIDAS DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO E CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA. 14
2.5.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP) 14
2.5.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica (CPP) 16
2.6 CORROSÃO EM EBULIÇÃO 19
3 MATERIAIS E MÉTODOS 23
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO 23
3.1.1 Especificações das Ligas de Titânio Grau 23 e Grau 29 24
3.2 ANÁLISES QUÍMICAS 25
3.2.1 ICP-OES 25
3.3 ANÁLISE DE FASES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) 27
3.4 INDEXAÇÃO DE PICOS DE DIFRAÇÃO 28
3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL 28
3.6 ENSAIOS ELTROQUÍMICOS 29
3.7 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA 31
4 RESULTADOS 33
4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL 33
4.2 MICROESTRUTURA 35
4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS 39
4.3.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP) 39
4.3.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica (CPP) 42
4.4 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA 46
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 52

1 INTRODUÇÃO

O titânio (Ti) é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, representando cerca de 0,6% de sua massa (FREESE, 1949). Na crosta, ele é encontrado principalmente em dois minerais: o rutilo (TiO_2), que contém entre 93% e 96% de TiO_2, e a ilmenita ($(Fe,Mg,Mn)TiO_3$), com 44% a 70% de TiO_2 (DONACHIE, 1989).

O titânio começou a ganhar importância comercial como aditivo para ferro e aço nos Estados Unidos, em 1890. Em 1918, foram comercializados pigmentos à base de dióxido de titânio, mas foi somente com o desenvolvimento do processo de Kroll, em 1936, que a extração do titânio se tornou viável em larga escala, impulsionando o crescimento da indústria deste metal (BROWN, 1997). As reações envolvidas no processo Kroll para obtenção de titânio metálico a partir de seu minério são mostradas a seguir.

$$TiO2\ (s) + 2Cl2\ (g) + 2C(s) \rightarrow TiCl4\ (g) + 2CO(g)$$

$$TiO2\ (s) + 2Cl2\ (g) + 2C(s) \rightarrow TiCl4\ (g) + 2CO(g)$$

$$4Na(l) + TiCl4\ (l) \rightarrow Ti\ (s) + 4NaCl(s)$$

$$2Mg(s) + TiCl4\ (l) \rightarrow Ti\ (s) + 2MgCl2\ (s)$$

Após a Segunda Guerra Mundial, a DuPont se destacou na produção de titânio e, sua forma metálica, o que pode ser considerado tardio em comparação a outros metais, como o aço, que já era amplamente utilizado desde a Revolução Industrial, em 1856. Este atraso deve-se à alta energia de ligação do Ti-O, óxido extremamente estável, como pode ser observado na Figura 1 (Diagrama de

Ellingham), levando à necessidade do emprego de temperaturas elevadas em etapas intermediárias até a redução do Ti ser alcançada (DONACHIE, 1989).

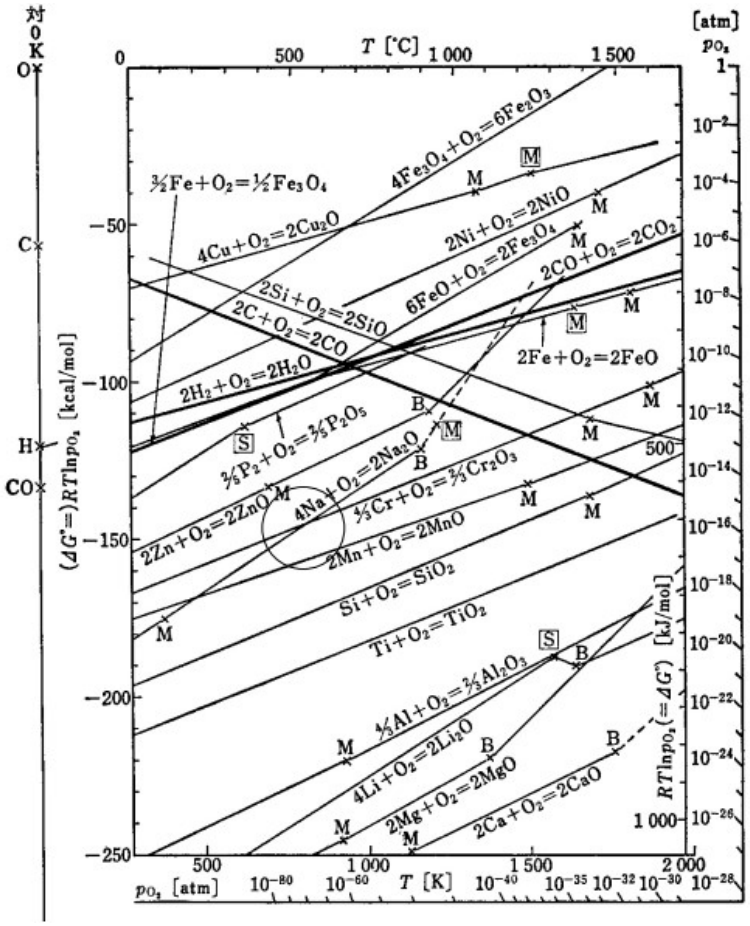


Figura 1 – Diagrama de Ellingham (Fonte: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3371755/mod_resource/content/0/PMT3205_13.pdf)

A partir da década de 1950, o titânio metálico começou a ser amplamente utilizado em diversos setores industriais, incluindo a indústria aeronáutica, para a fabricação de componentes de aviões civis (como os modelos da Boeing e Airbus) e militares (como o SR-71 Blackbird). Também encontrou aplicações na indústria aeroespacial (em satélites e foguetes), no processamento químico (celulose, papel, petróleo, petroquímica e alimentos), na engenharia marítima (construção de navios, plataformas de extração de petróleo e equipamentos de mergulho) e na medicina

(como em equipamentos cirúrgicos e implantes ortopédicos) (DONACHIE, 1989; BOYER, 1979).

As propriedades excepcionais do titânio, como alta resistência específica, excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade, tornam-no um material versátil em vários setores industriais. Pesquisas contínuas e inovações em engenharia de materiais estão aprimorando suas propriedades mecânicas e expandindo suas aplicações, especialmente nas áreas aeroespacial e biomédica. Sua combinação de leveza, elevada resistência mecânica (densidade equivalente a 4,51 g/cm³, aproximadamente 57% da densidade do aço) e seu baixo módulo elástico fazem do titânio o candidato ideal para aplicação em implantes ortopédicos. Possui ainda elevado ponto de fusão (1668 °C) e módulo de tensão de elasticidade acima de 12,7 x 10^4 MPa. Além disso, ele pode ser trabalhado com técnicas convencionais de forjamento, moldagem por fusão, metalurgia do pó e soldagem, possuindo também boa usinabilidade (DONACHIE, 1989).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio é um material alótropo que apresenta dois sistemas cristalinos a depender da temperatura em que se encontra (BROWN, 1997). Em temperaturas abaixo de 882°C, o Ti puro (*commercially pure titanium* (CP Ti)) é encontrado sob a forma de uma fase hexagonal compacta, denominada fase α, que se transforma em uma fase cúbica de corpo centrado acima de 882°C, fase β (Figura 2) (LAUTENSCHLAGER, 1993; ANUSAVICE, 2003). Na liga Ti-6Al-4V, a temperatura na qual há início de transição da fase alfa para fase beta é chamada beta *transus*, ou seja, é a menor temperatura na qual a fase beta é estável em condições de equilíbrio. (DONACHE, 2000)

Contudo, a adição de determinados elementos de liga, denominados β-estabilizadores, como o manganês, nióbio, cromo, ferro, molibdênio e vanádio reduzem a temperatura de transição α/β, estendendo o campo de estabilidade da fase beta à temperatura ambiente, possibilitando a obtenção de uma microestrutura completamente beta ou bifásica. Ligas de titânio α podem apresentar elementos de liga estabilizadores da fase α como o alumínio, carbono, oxigênio, nitrogênio e estanho. Estas ligas apresentam resistência à fluência superior às ligas beta, pois não possuem transição frágil-dúctil, que pode fazer com que o material sofra deformação em altas temperaturas. Apresentam ainda alta dureza e resistência mecânica quando comparadas a ligas beta (OSHIDA, 2007).

Conforme a predominância destas fases nas ligas de titânio, as ligas são classificadas como ligas α, ligas β e ligas α + β (LAUTENSCHLAGER *et al.*, 1993; CABRERA *et al.,* 1949).

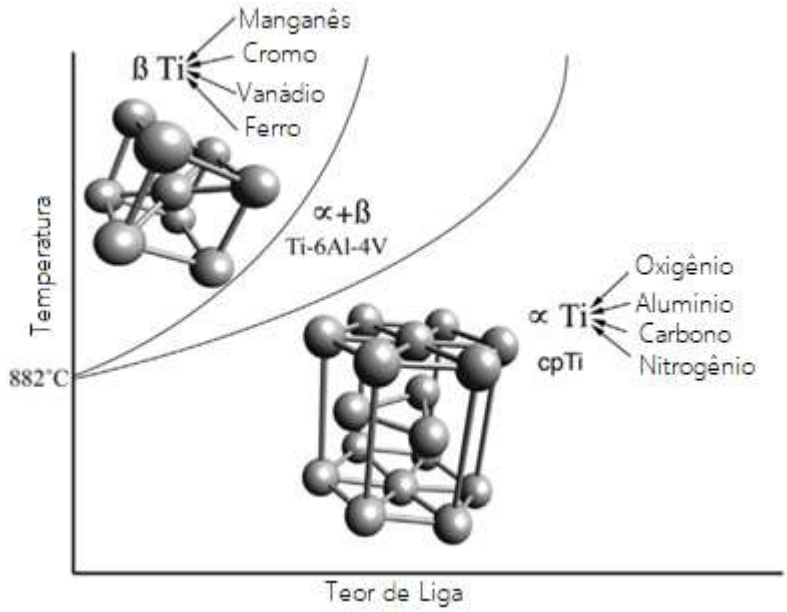


Figura 2 – Adaptado de PRASAD *et al.,* 2015.

As ligas α + β podem conter entre 10 e 50% da fase β, à temperatura ambiente, de modo que ambas as fases se tornem uma mistura. Tratamentos térmicos são utilizados para ajustar a quantidade e o tipo de fase β presente, modificando assim suas propriedades. A adição de elementos de liga, variação de formas cristalográficas e uso de tratamentos térmicos e/ou mecânicos são as bases para obtenção de ligas com diferentes propriedades, com inúmeras aplicações em diversos setores industriais.

2.2 TI-6Al-4V

A liga Ti-6Al-4V se concretizou como principal liga para aplicações em biomateriais, apesar de ter sido desenvolvida, a princípio, como material estrutural no setor aeronáutico. É composta por alumínio (6% em peso) e vanádio (4% em peso) como elementos de liga. (DONACHIE, 2000). A presença desses elementos de liga, nas proporções consideradas, permite a coexistência das fases alfa e beta, à temperatura ambiente. Esta liga é utilizada na condição recozida, atingindo valores de limite de resistência à tração próximos a 947 MPa (CALLISTER JR,

2016). O arranjo das fases é determinado através das condições de tratamento térmico, já que a fase alfa normalmente precipita na fase beta sob resfriamento controlado (KUMAR, 2018).

O refino da microestrutura e precipitação da fase alfa influenciam as propriedades mecânicas do Ti-6Al-4V, como a microdureza, limite de escoamento e alongamento (LI *et al.*, 2012; AL-BERMANI, 2010).

Em sua utilização na fabricação de implantes cirúrgicos, ortopédicos ou dentários, o titânio foi, e ainda é, utilizado em sua forma comercialmente pura em algumas aplicações por possuir uma resistência à corrosão superior à do aço inoxidável, sendo trabalho a frio como uma forma de melhorar sua resistência mecânica. A adição de elementos de liga trouxe melhorias à sua resistência mecânica, à corrosão e ainda reduziu ainda mais o módulo de elasticidade em ligas beta (WANG, 1996) através da estabilização da fase cúbica, de menor rigidez que a alfa.

A maior parte das ligas de titânio comercialmente disponíveis é do tipo α + β, sendo estas empregadas majoritariamente na indústria aeronáutica e médica (SILVA, 2006). Para aplicações que exigem maior tenacidade e ductilidade, é usual a utilização das ligas ELI (*Extra Low Interstitial*), caracterizadas por concentrações de elementos intersticiais controlados rigorosamente, tais como o oxigênio, nitrogênio e hidrogênio (DONACHIE, 2000). O alumínio atua como estabilizador da fase alfa, principalmente em função da sua baixa densidade e elevada capacidade de proporcionar endurecimento por solução sólida. A fase beta, mais dúctil do que a fase alfa, contribui para a melhoria da forjabilidade da liga (SILVA, 2006).

A resistência mecânica das ligas Ti-6Al-4V está relacionada à presença de elementos tanto substitucionais quanto intersticiais (não formam nenhuma fase

adicional endurecedora nas fases α e β), assim como à proporção entre as fases e a morfologia. A Figura 3 demonstra que, com o aumento de elementos intersticiais, como nitrogênio, oxigênio e carbono, o limite de escoamento da liga tende a subir.

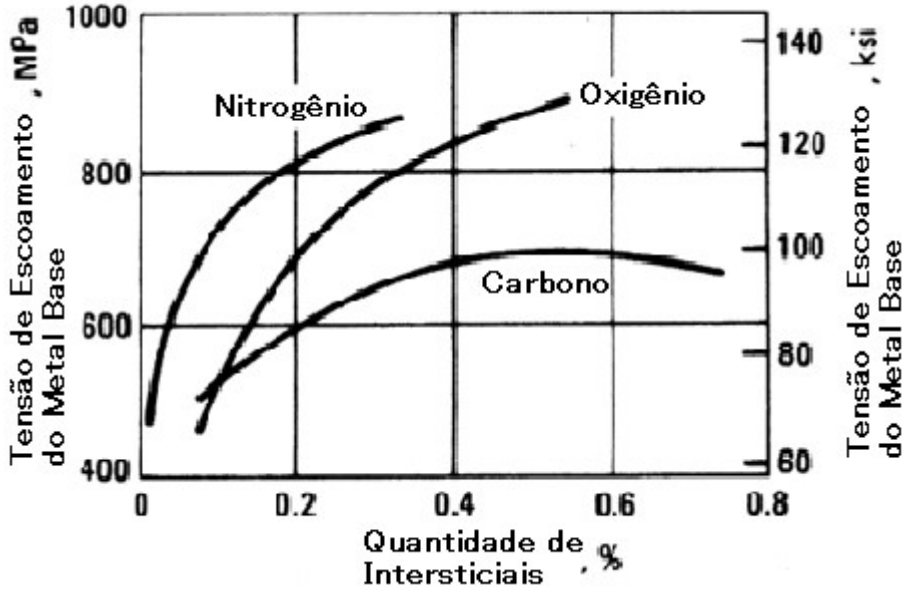
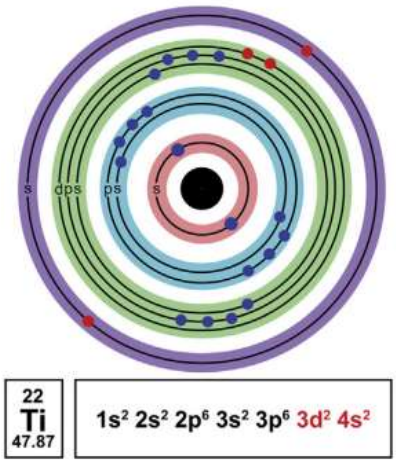


Figura 3 – Adaptado de DONACHIE, 2000.

2.2 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO

A resistência à corrosão das ligas de Ti é atribuída principalmente à formação de uma camada óxido estável na superfície do Ti, cuja estabilidade, espessura e composição podem variar conforme a composição da liga, condições ambientais e tratamentos superficiais empregados. (DONACHIE, 2000).

Os elétrons do titânio são organizados ao redor do núcleo em 4 níveis de energia, com 2, 8, 10 e 2 elétrons (DONACHIE, 2000). Cada nível de energia é dividido em subníveis s, p, d e f. Sua configuração eletrônica é $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$ (Figura 4), com elétrons de valência levemente ligados nos subníveis de energia $3d^2$ e $4s^2$ (BROWN, 1997). Devido à configuração da camada de valência do elemento Ti, este possui alta reatividade e propensão à oxidação (FREESE 2001; CABRERA, 1949; MCCRACKEN, 1999).



$$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2 \qquad \Delta G = -203.8 \text{ kcal/mol}$$

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad \Delta G = -82.29 \text{ kcal/mol}$$

Figura 4 – Adaptado de PRASAD *et al*., 2015.

Deste modo, o titânio tem uma forte tendência a reagir espontaneamente quando submetido ao ar ou em meios aerados, uma vez que o oxigênio, com valência de apenas 2 elétrons, possui alta eletronegatividade e se liga aos elétrons de valência mantidos fracamente pelo titânio, dando origem a essa fina camada de óxido estável em sua superfície. Essa camada de óxido é chamada camada passivadora, visto que possui o caráter passivador do material, protegendo-o de oxidações adicionais. O titânio possui uma resistência limitada a oxidação em ar a temperaturas superiores a 650°C e pode interagir com o oxigênio, dissolvendo-o intersticialmente a partir de 427°C. A presença de cloretos ou hidróxidos na superfície do titânio pode acelerar esse processo de oxidação. Além disso, o titânio e suas ligas são resistentes a gases como H_2S e CO_2 em temperaturas de até cerca de 260°C (DONACHIE, 2000).

Cabrera e Mott, 1949 descreveram o processo de formação e crescimento desta camada de óxido. Segundo essa teoria, a adsorção de oxigênio na superfície

do titânio puro cria uma monocamada. Posteriormente, ocorre o deslocamento de elétrons de titânio para o óxido, gerando íons de oxigênio que atuam como armadilhas de elétrons na superfície. Esse processo intensifica a queda de potencial à medida que as armadilhas se acumulam, o que estabelece um campo elétrico através do filme, reduzindo a energia de ativação necessária para o transporte de íons. O filme de óxido de titânio formado na superfície equivale a um semicondutor do tipo N, no qual a mobilidade dos ânions (íons de oxigênio) é o mecanismo de transporte atuante. Porém, a formação adicional de óxido é limitada pelo aumento da energia de ativação, que aumenta conforme o filme de óxido se torna mais espesso.

Através de diagramas de Pourbaix (pH *versus* potencial) é possível observar os campos, para cada combinação de pH e potencial (V), onde haverá a ocorrência de corrosão, passivação (formação do óxido estável) e onde o material é imune ao meio. As regiões do diagrama correspondem às condições nas quais o titânio em sua forma iônica estável (região onde há ocorrência de corrosão), a região onde o Ti em sua forma reduzida é estável (região de imunidade) e onde o material é estável na forma de óxido (região passiva). Um diagrama de Pourbaix para o Ti puro é mostrado na Figura 5. A formação da camada de óxido é chamada de passivação, pois ela atua como uma barreira, protegendo o titânio metálico subjacente de reações químicas adicionais, como a corrosão. Assim, apesar de ser um metal ativo, o titânio apresenta alta resistência à corrosão devido à presença dessa camada de filme óxido altamente estável em sua superfície.

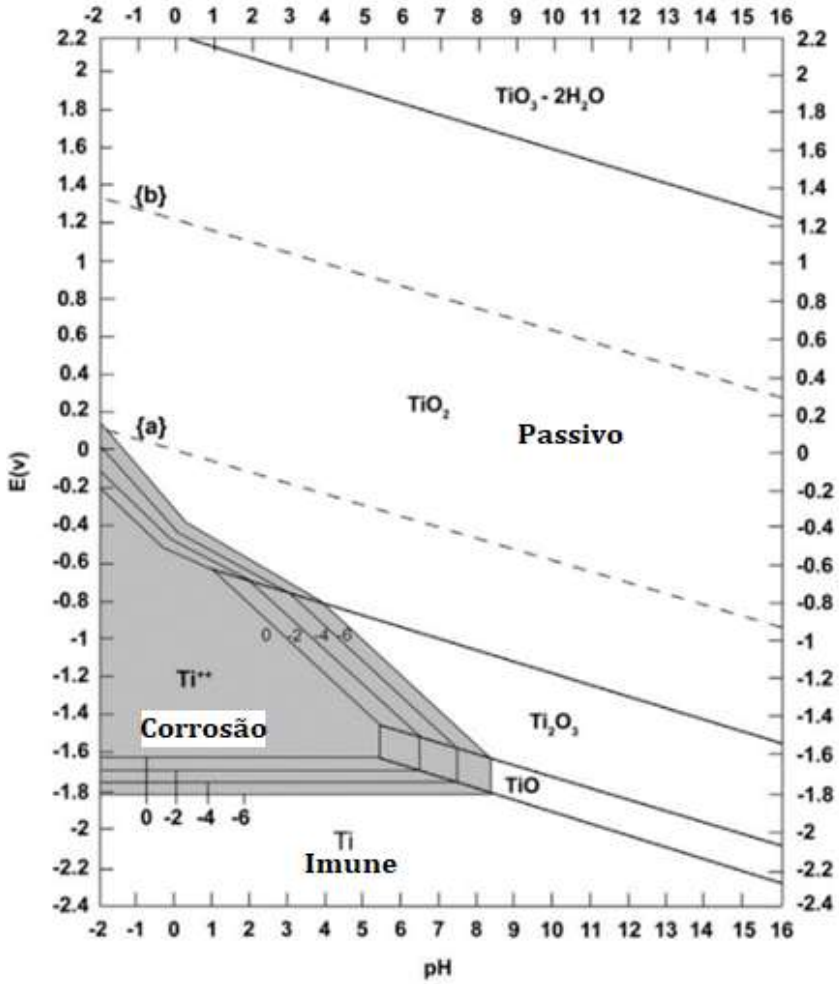


Figura 5 – Diagrama de Pourbaix do titânio puro, adaptado de MUNOZ-PORTERO *et al.,* 2011.

A natureza, composição e espessura dos óxidos superficiais protetores, que revestem as ligas de titânio, dependem das condições ambientais. Em ambientes aquosos, geralmente os óxidos são tipicamente o TiO_2, Ti_2O_3 ou TiO. A oxidação em altas temperaturas tende a promover a formação do rutilo, óxido quimicamente resistente, enquanto a anatase, forma mais amorfa de Ti_2O_3 predomina em baixas temperaturas. Ainda há a possibilidade da formação de uma camada mista de rutilo e anatase. Contudo, estes filmes podem ser atacados por algumas seletas substâncias como o HCl concentrado e quente, H_2SO_4, NaOH, H_3PO_4 e, principalmente, HF (DONACHIE 2000).

Além disso, sob condições anidras e ausência de uma fonte de oxigênio, estes materiais se tornam suscetíveis a corrosão, pois a camada protetora de óxido deixa de se regenerar caso seja comprometida, assim imediatamente o material inicia a liberação de íons metálicos e o processo corrosivo tem início. Ligas à base de titânio têm a característica de possuir menor tempo de repassivação, se comparada a aços inoxidáveis. (DUNN, 1992; GILBERT, 1996; SMITH, 1996; TENGVALL, 1992; MANIVASAGAM et al, 2010).

A liberação de íons metálicos ou espalhamento de produtos de corrosão se torna um problema, ainda maior quando o material está inserido em um organismo humano. Preocupações acerca da toxicidade do Ti-6Al-4V foram levantadas devido à liberação de íons de alumínio e vanádio quando em contato com os fluídos corpóreos, que foram associados, respectivamente, ao surgimento de desordens neurológicas, à doença de Alzheimer (QUADROS, 2019; SONG, 2014), possuindo ainda potencial carcinogênico. Os problemas associados à liberação desses íons na corrente sanguínea levaram à necessidade de desenvolvimento de ligas alternativas com propriedades mecânicas e corrosivas equivalentes, mas sem a presença de elementos de ligas de elevada toxicidade. Adicionalmente, para este tipo de aplicação em especial, a redução do módulo elástico destas ligas é desejada devido à potencial redução de fenômenos de *stress shielding* associados à diferença de rigidez entre implante e osso (PRASAD, 2015; HAASE, 2022).

Visando aperfeiçoar a resistência a corrosão em ligas de titânio, a capacidade de diminuição das reações anódicas e promoção da facilidade do fenômeno de passivação pelo acréscimo de pequenas adições (ie., ~0.5%) de metais nobres foi estudada inicialmente por alguns autores (STER *et al.,* 1959; STERN, 1960; STERN, 1962; TOMASHOV *et al*., 1961; TOMASHOV, 1965;

TOMASHOV, 1972; COTTON, 1960; COTTON, 1967). Apesar de Stern e Wissenberg, 1959 sugerirem adições de Pt, Pd, Rh, Ru e Ir para melhoria da resistência à corrosão, a maioria da literatura lida com a adição de Pd, levando ao desenvolvimento de ligas comerciais contendo entre 0.15 e 0.2% de Pd. Essa preferência pelo Pd deveu-se à sua disponibilidade e baixo custo (STERN, 1960). Mais recentemente, a utilização de Pt e Pd como catalizadores em sistemas de exaustão automobilísticos estimulou o interesse em avaliar mais atentamente a efetividade da adição de Ru em ligas de Ti, particularmente pela sua disponibilidade atual e custo em relação a outros metais nobres (SEDRIKS, 1973).

Kuhn, 1973 relatou que a resistência à corrosão da liga de titânio binário Ti-Ru é comparável a liga Ti-Pd em solução de H_2SO_4.

Qiang Liu *et al.*, 2022 investigaram a influência de pequena adição de Ru no comportamento eletroquímico e nas características estruturais do filmes passivo na superfície da liga Ti-6Al-4V em condições enfrentadas por materiais tipicamente utilizados na exploração de óleo e gás, e constataram comportamento superior do filme passivo da liga Ti-6Al-4V-0.11Ru em relação a liga Ti-6Al-4V.

2.3 CORROSÃO

A corrosão acontece quando há deterioração de um determinado material exposto a um meio (WOLYNEC 2003). Essa deterioração pode estar ou não relacionada a esforços mecânicos e ocorrer por ação química ou eletroquímica (GENTIL, 2003).

A corrosão eletroquímica em meios aquosos e oxidação/corrosão em altas temperaturas são os mecanismos corrosivos mais relevantes. Para a ocorrência do processo eletroquímico, é imprescindível a passagem de corrente elétrica por uma

determinada distância, maior que uma distância interatômica, gerando deslocamento de elétrons, íons ou ambos, esse último facilitado pelo líquido presento no ambiente onde se encontra o material (WOLYNEC, 2003).

O processo de corrosão por meios eletroquímicos se dá quando um material metálico é exposto a um meio aquoso, onde essa substância aquosa chamada eletrólito age como um facilitador à movimentação de elétrons e íons. A interface metal-solução que advém dessa exposição do material ao eletrólito é denominada dupla camada elétrica. Um equilíbrio estacionário se configura nesta região em função da distribuição de elétrons e íons carregados positivamente, que são atraídos pelo campo elétrico gerado pelos elétrons na superfície do metal. Esta distribuição estabelece uma diferença de potencial entre o metal (eletrodo de trabalho) e a solução, então chamado de potencial de eletrodo (SOARES *et al.,* 2019).

Desta forma, o processo corrosivo eletroquímico é caracterizado como tendo a configuração de uma pilha, onde reações anódicas e catódicas acontecem simultaneamente formando um sistema ânodo/cátodo, em que regiões anódicas respondem ao processo de oxidação (deterioração) perdendo elétrons, os quais são absorvidos pela zona catódica (eletrólito) ocorrendo reações de redução (AHMAD, 2006).

2.4 POLARIZAÇÃO

Uma vez formada a dupla camada elétrica, configura-se uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e a solução. O potencial de equilíbrio (E*e*) é estabelecido nesse sistema quando a velocidade de reação anódica é equivalente à da reação catódica. O fenômeno de polarização ocorre quando é aplicado um

potencial externo na superfície do metal. Por sua vez, a sobretensão (η) é o valor derivado dessa polarização atuante, medida em relação ao potencial de equilíbrio. Essa diferença é apresentada na equação (GENTIL, 2003):

$$\eta = E - Ee$$

Onde:

E- potencial resultando da polarização; η- sobretensão ou sobrepotencial; E*e* – potencial de equilíbrio.

Quando o metal sofre polarização anódica, η expressa um valor negativo, e quando polarizado catodicamente, um valor positivo (BARDAL, 2004; WOLYNEC 2003).

2.5 POTENCIAL DE CORROSÃO, MEDIDAS DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO E CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.

2.5.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O potencial de circuito aberto é obtido através de medidas experimentais, nas quais o potenciostato/galvanostato é responsável por enviar sinais elétricos à célula eletroquímica, controlando potenciais, e o software instalado num computador lê as respostas do sistema e as compila em gráficos. A célula eletroquímica é constituída pelos componentes: contra-eletrodo, um eletrodo de referência (eletrodos de calomelano, de prata-cloreto de prata ou cobre-sulfato de cobre) e eletrodo de trabalho, imersos em uma solução eletrolítica (OLIVEIRA et al, 2011). Tem a capacidade de medir inicialmente o comportamento eletroquímico na interface eletrodo/solução, enquanto o potencial de corrosão quase estacionário é determinado pela cinética e termodinâmica eletroquímicas, podendo refletir o comportamento de passivação do metal na solução e determinar o potencial de circuito aberto (OCP).

Qiang Liu *et al.,* 2022 compararam os potenciais de circuito aberto obtidos de duas ligas de Ti grau 23 e grau 29. A formação do filme passivo formado nas superfícies das ligas de titânio sob determinadas condições (LI *et al*., 2014; LI *et al.,* 2017; HONG *et al.,* 2021; DONG *et al.,* 2020) demonstraram que os valores finais de OCP da liga Ti-6Al-4V-0,11Ru foram substancialmente mais positivos do que os da liga Ti-6Al-4V nas condições testadas (Tabela 1), indicando que a adição de Ru pode contribuir para o aumento do potencial da superfície da liga Ti-6Al-4V.

Os valores finais de OCP da liga Ti-6Al-4V e da liga Ti-6Al-4V-0,11Ru estabilizaram-se aproximadamente em -632 mVSCE e -152 mVSCE, respectivamente, a 23°C, quando o pH = 3, e o OCP em regime estacionário da liga Ti-6Al-4V deslocou-se positivamente, enquanto o OCP da liga Ti-6Al-4V-0,11Ru se deslocou na direção oposta com o aumento da acidez à mesma temperatura (23°C). No entanto, quando a temperatura aumento sob as mesmas condições ácidas (pH = 1,5), as variações de potencial das duas ligas mostraram características de passivação diferentes. O OCP da liga Ti-6Al-4V caiu de -589 a 23°C para -685 a 60°C e aumentou para -676 quando a temperatura foi aumentada para 100°C, indicando que a estabilidade do filme passivo diminuiu com o aumento da temperatura. Em contraste, o valor de OCP da liga Ti-6Al-4V-0,11Ru mudou significativamente de -271 para -27 quando a temperatura do teste mudou de 23°C para 100°C, revelando que a estabilidade termodinâmica da liga Ti-6Al-4V-0,11Ru foi melhor do que a da liga Ti-6Al-4V (WANG, 2020).

Le Wang *et al.*, 2019 realizaram medidas de OCP (Tabela 1), que estabilizaram após 1 hora nas condições de solução de HCl 10% e a temperatura ambiente. Foi notável a diminuição abrupta do OCP da liga Ti-6Al-4V-0,11Ru e do *commercially pure titanium* (CP Ti), atribuída à dissolução espontânea do óxido

protetor TiO_2 aerado no ar (ATAPOUR, 2010). O potencial de OCP da liga Ti-6Al-4V-0,11Ru (-0,556 V vs. SCE) foi significativamente inferior ao das outras ligas testadas.

Tabela 1 – Valores de OCP obtidos por LE WANG *et al.*, 2020.

	CP Ti	Ti-Ru	Ti-6Al-4V-0,11Ru	Ti-55511-Ru
OCP	-0.549	-0.302	-0.556	-0.286

2.5.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica (CPP)

Nos gráficos obtidos por polarização potenciodinâmica, as reações anódicas e catódicas ocorrem simultaneamente. Quando essas reações se intersectam, elas compartilham um potencial comum, conhecido como potencial de corrosão, no qual a densidade de corrente associada é chamada de densidade de corrente de corrosão (icorr) (WOLYNEC, 2003).

Para uma análise mais detalhada dos fenômenos que ocorrem durante a corrosão de um metal, utiliza-se a técnica de polarização potenciodinâmica para a obtenção de curvas experimentais. Essas curvas são geradas a partir da configuração de uma célula eletroquímica, como descrito anteriormente, onde o potenciostato desempenha um papel fundamental: aplica potenciais no eletrodo de trabalho e registra as respostas dessa interação (PALMA, 2020).

Informações como o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão são cruciais, pois fornecem dados quantitativos importantes para avaliar a viabilidade de diferentes aplicações para um material. A técnica permite simular uma ampla gama de condições ambientais e temperaturas dentro da célula eletroquímica. Diversos fatores influenciam diretamente as curvas de polarização,

como a microestrutura do material (WOLYNEC, 2003), as condições superficiais iniciais, a composição química, a área do eletrodo de trabalho, e as características do eletrólito, que afetam diretamente a superfície do eletrodo de trabalho (MORONA, 2007).

A Figura 6 apresenta um gráfico esquemático de uma curva de polarização anódica (n<0), onde ocorrem as reações no eletrodo de trabalho. Os valores são dispostos no formato E versus log(i), em que as ordenadas representam os valores de E, e as abscissas correspondem aos valores de log(i). A escala logarítmica utilizada para exibir os valores de densidade de corrente facilita o uso da equação de Tafel, transformando as linhas curvas nas regiões anódicas e catódicas do gráfico em linhas retas (OLIVEIRA, 2011; WOLYNEC, 2003).

Na curva de polarização, existem regiões específicas que fornecem informações cruciais sobre o comportamento do material em um meio aquoso. A região de passivação, indicada na curva, descreve um fenômeno que ocorre em metais quimicamente ativos em certos meios, mas que, em determinado ponto, perdem sua reatividade e se tornam inertes. Isso acontece devido à formação de uma fina camada de óxido, com espessura na ordem de nanômetros, que protege o metal contra a corrosão. No gráfico, observa-se que, apesar do aumento do potencial, a densidade de corrente permanece estável, gerando uma linha reta que representa a região de passivação. A partir dessa linha, é possível determinar diretamente o valor da densidade de corrente de passivação (ipass). Com a aplicação de potenciais mais elevados, em alguns metais, surge a região transpassiva, caracterizada por um aumento abrupto da corrente, seguida pela

região de passivação secundária, na qual ocorre uma queda na densidade de corrente (GENTIL, 2003).

Qiang Liu *et al.*, 2022 na tentativa de entender a influência do rutênio na resistência à corrosão do filme passivo na liga Ti-6Al-4V, obtiveram curvas de polarização potenciodinâmica cíclica das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V-0.11Ru em diferentes condições de teste por períodos de imersão de 72 horas (Tabela 2). A Figura 6 foi obtida à temperatura de 60°C e pH = 1.5.

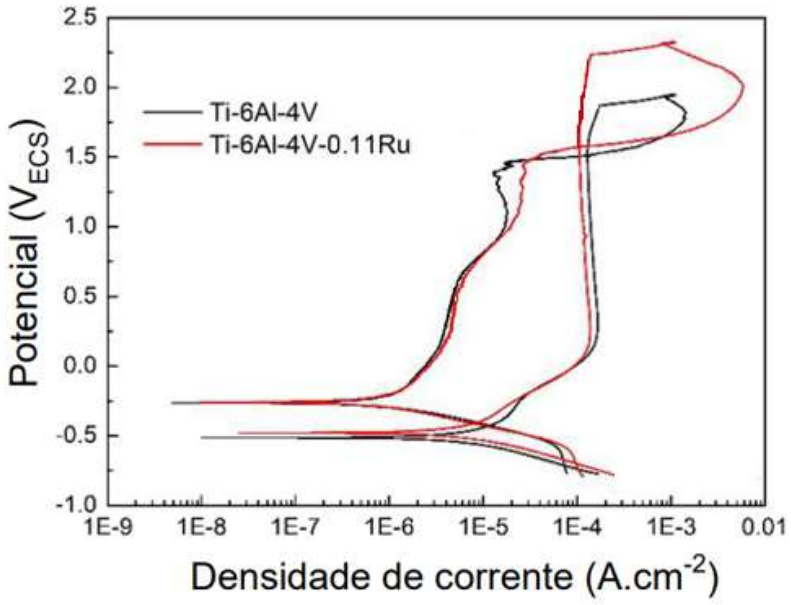


Figura 6 – Adaptado de Qiang Liu *et al.*, 2022.

Como resultado, concluiu que a liga Ti-6Al-4V com adição de ruténio tinha potencial de corrosão mais elevado e densidade de corrente mais baixa em todas as condições de teste abordadas, assim como melhor habilidade de repassivação da superfície.

Tabela 2 – Resultados de polarização potenciodinâmica cíclica

Resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica por Qiang Liu et al em diferentes condições					
Condição Temperatura /°C	pH	Material	Ecorr (V)	Icorr (Acm-2)	Bc/mVdec-1
23	3	Ti-6Al-4V	-0.475	1.604E-04	-75.58
		Ti-6Al-4V-0.11Ru	-0.434	1.372E-04	-66.69
23	1.5	Ti-6Al-4V	-0.475	1.604E-04	-75.58
		Ti-6Al-4V-0.11Ru	-0.434	1.372E-04	-66.69
60	1.5	Ti-6Al-4V	-0.475	1.604E-04	-75.58
		Ti-6Al-4V-0.11Ru	-0.434	1.372E-04	-66.69
100	1.5	Ti-6Al-4V	-0.475	1.604E-04	-75.58
		Ti-6Al-4V-0.11Ru	-0.434	1.372E-04	-66.69

2.6 CORROSÃO EM EBULIÇÃO

O ensaio de corrosão sob imersão em ebulição avalia a resistência de materiais quando expostos a condições extremas, como temperaturas elevadas e ambientes agressivos. O material imerso em solução corrosiva é avaliado em função da perda de massa e área superficial, atribuindo-o assim uma taxa de corrosão (GENTIL, 2003).

O desenvolvimento da passividade de ligas de titânio com adições de metais nobres em exposição a ácidos redutores sem oxidantes foi explicado por Stern e Wissenberg, 1959 em relação ao enriquecimento da superfície por metais nobres durante a corrosão. Essa adição eleva o potencial de superfície na direção dos metais nobre. Enquanto a interpretação eletroquímica de Stern e Wissenberg, 1959 não é amplamente aceita, o mecanismo físico pelo qual esse aperfeiçoamento ocorre ainda é um enigma.

Cotton, 1967 diluiu Pd em ligas de titânio, uma vez que se assumia que elementos nobres se encontravam em solução sólida e que o aperfeiçoamento da resistência à corrosão advinha da dissolução preferencial do titânio. Num trabalho posterior, Cotton, 1967 mostrou que mesmo em pequenas adições de Pd,

intermetálicos de titânio e paládio foram observados (EREMENKO, 1972). Então, propôs que o processo de aperfeiçoamento envolvia dissolução de Pd do intermetálico e sua re-precipitação na superfície.

Ligas de Ti-Ru são comparáveis a ligas Ti-Pd à medida que o ruténio também se encontra em solução sólida. O intermetálico Ti-Ru foi reportado ocorrendo somente em composições que excedem 30% em peso de Ru (RAUB, 1963). Então, espera-se a presença de átomos de Ru em solução quando o material Ti-Ru é exposto a ácidos não oxidantes como H2SO4 e HCl, assim como confirmado por Sedriks, 1973.

KUHN *et al.*, 1973 mostraram que eletrodos de Ru exibem corrosão mais estimulada anodicamente em soluções de HCl do que em H_2SO_4. Evans, sugeriu que complexos de cloro de Ru podem ser particularmente estáveis, enquanto Crosby indicou que há predominância de espécies de Ru em solução de H_2SO_4. No entanto, a literatura ainda é escassa sobre o comportamento do Ru em ácidos redutores e seu comportamento de re-precipitação favorável em H_2SO_4.

Sedriks, 1973 constatou que a adição de 0.2% de Ru reduz a taxa de corrosão de Ti em quase duas ordens de magnitude. Em um teste em solução de HCl 5% em volume, não se obteve nenhuma melhoria adicional na resistência a corrosão pelo aumento da quantidade de Ru acima de 0.2% peso. Para solução de H2SO4 10% em volume, a quantidade até a qual houve alguma melhora na resistência à corrosão foi de 0.3% de Ru. Obteve a taxa de corrosão em soluções de HCl e H_2SO_4 em diferentes concentrações (Figura 7), comparando-as as obtidas por Stern *et al.,* 1959, ao estudar a liga Ti-Pd.

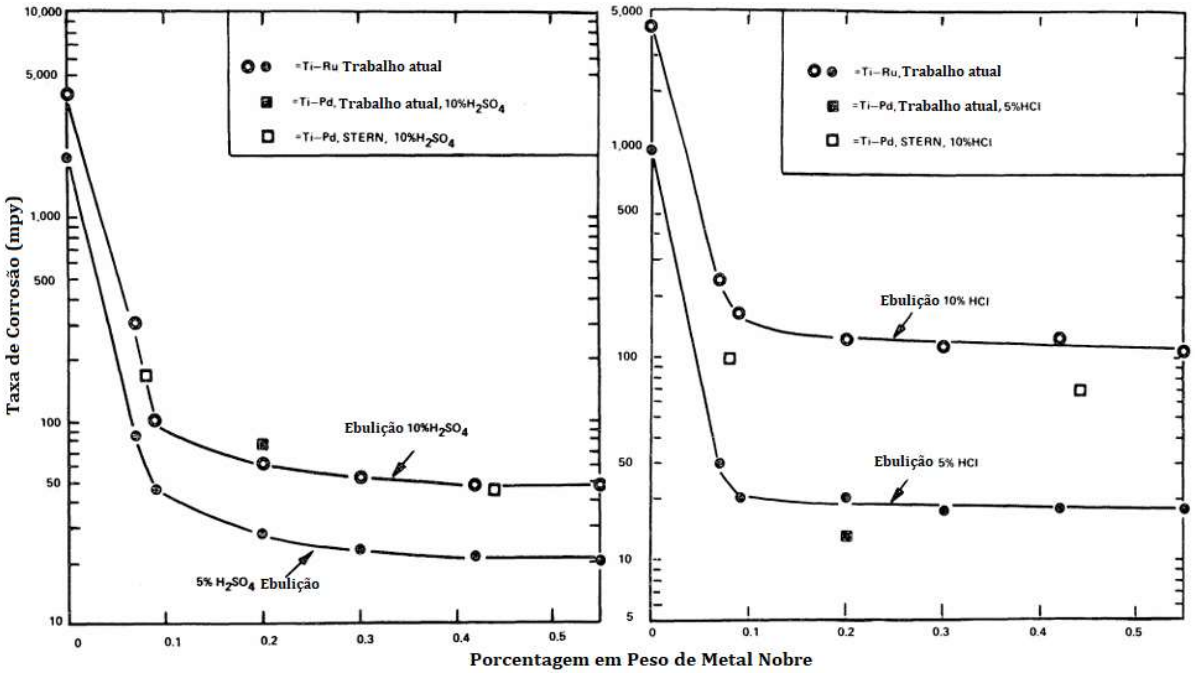


Figura 7 – Adaptado de SEDRIKS, 24 horas de exposição

De acordo com Sedriks, 1973, assim como na adição de Pt (BOMBERGER, 1968), a adição de Ru no Ti parece reduzir a taxa de corrosão do Ti em ácidos em ebulição não oxidantes sem prejudicar a resistência à corrosão em ácidos oxidantes (Tabela 3).

Tabela 3 – Adaptado de SEDRIKS, 1973.

Solução	Taxa de Corrosão	
	Ti	Ti-0.23 Ru
5% HCl	1100	20
10% H2SO4	4000	63

Na Figura 8, Le Wang *et al.*, 2019, com base na pesquisa de Kreysa, 2006 e de acordo com a ISSO 15156-2, demonstraram a taxa de corrosão de diferentes ligas de titânio em HCl em ebulição.

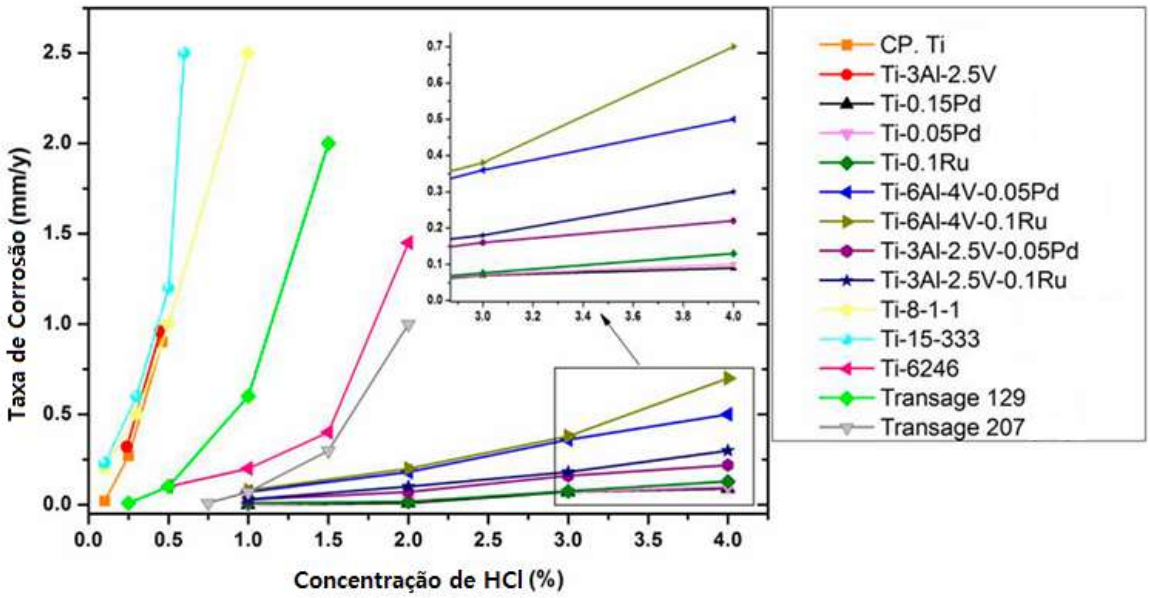


Figura 8 – Adaptado de Le Wang *et al.,* 2019.

De acordo com a ISSO 15156-2, o comportamento da liga Ti-6Al-4V-0.1Ru possui taxa de corrosão praticamente igual à da liga Ti-6Al-4V-0.05Pd em solução com concentração de até 3% HCl.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O esquema geral das etapas experimentais e caracterizações realizadas no presente trabalho é apresentado na Figura 9.

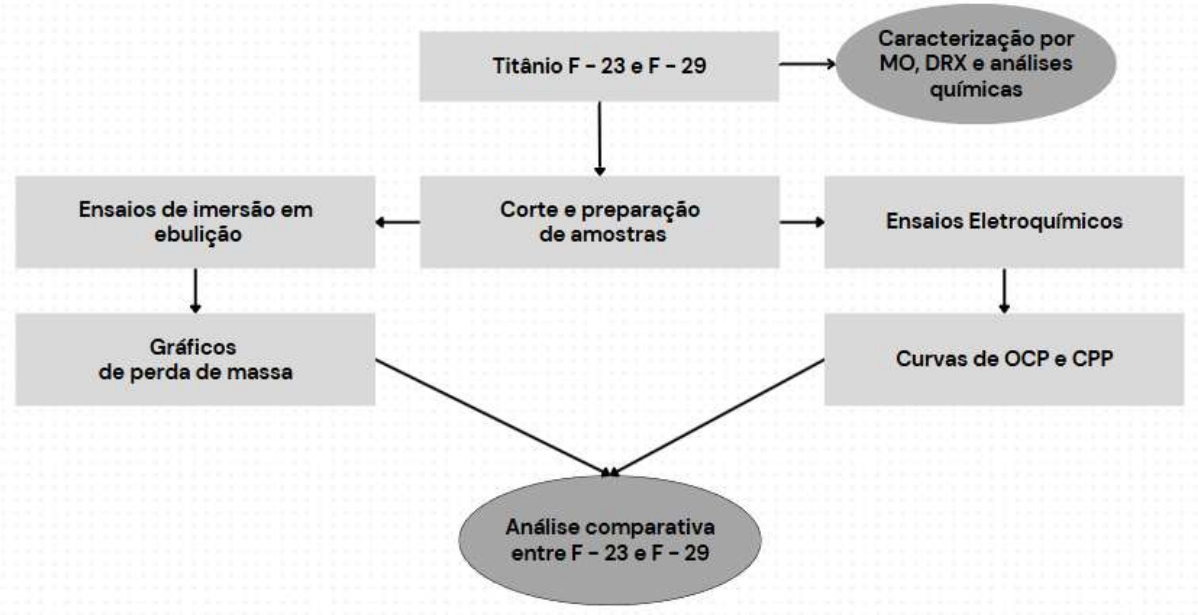


Figura 9 – Fluoxograma das etapas do trabalho.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO

A liga de titânio grau 23 utilizada foi proveniente do fornecedor ERCATA no formato de barra cilíndrica de 14 mm de diâmetro, a qual o CCDM possuía em estoque uma quantidade suficiente para os ensaios previstos. Foram adquiridos dois lotes da liga de Ti grau 29: um primeiro, em menor quantidade, também da empresa ERCATA, e um segundo, com a mesma geometria, importado e fornecido pela empresa ACNIS do Brasil. Ambos os lotes foram entregues no formato de barra cilíndrica com 16,8 mm de diâmetro. A barra de Ti grau 23, com 14 mm de diâmetro, da ERCATA GMBH está ilustrada na Figura 10, e as barras de Ti grau 29 fornecidas pela ERCATA GMBH e pela ACNIS do Brasil podem ser vistas nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

Figura 10 – Barras de liga de titânio Grau 23 de 14,0 mm de diâmetro como recebidas, fornecedor ERCATA GMBH.

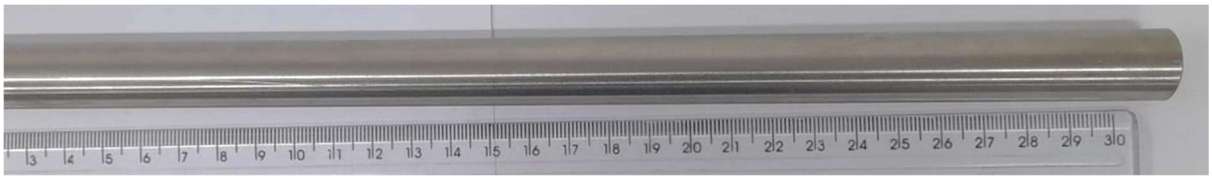


Figura 11 – Barras de liga de titânio Grau 29 de 16,8 mm de diâmetro como recebidas, fornecedor ERCATA GMBH.

Figura 12 – Barras de liga de titânio Grau 29 de 16,8 mm de diâmetro como recebidas, fornecedor ACNIS do Brasil.

3.1.1 Especificações das Ligas de Titânio Grau 23 e Grau 29

As composições químicas das ligas Ti Grau 23 e Grau 29 apresentadas na Tabela 4, estão estabelecidas de acordo com a norma ASTM International B348/348M-21 *(Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bras and Billets*).

Tabela 4 – Adaptado de ASTM International B348/348M-21.

Requisitos Químicos – Composição (% p.)		
Elementos	**Especificação Grau 23 F-23**	**Especificação Grau 29 F-29**
Nitrogênio, máx.	0.03	0.03
Carbono, máx.	0.08	0.08
Hidrogênio, máx.	0.0125	0.0125
Ferro, range ou máx.	0.25	0.25
Oxigênio, range ou máx.	0.13	0.13
Alumínio	5.5 – 6.5	5.5 – 6.5
Vanádio	3.5 - 4.5	3.5 - 4.5
Rutênio	--	0.08 – 0.14
Outros Elementos cada, máx.	0.1	0.1
Outros Elementos total, máx.	0.4	0.4

3.2 ANÁLISES QUÍMICAS

3.2.1 ICP-OES

Para ambas as ligas Gr 29, tanto da empresa ACNIS do Brasil quanto da ERCATA GMBH, a quantidade de rutênio foi determinada através do método previsto na norma ASTM E2371-21a *(Standard Test Method for Analysis of Titanium and Titanium Alloys by Direct Current Plasma and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Performance-Based Test Methodology))*. A Tabela 5 apresenta os valores (% em massa) das análises químicas e a faixa de tolerância de desvio o especificado para as ligas utilizadas no trabalho.

A quantificação (% em peso) dos elementos leves O, N e H foi realizada de acordo com o método previsto na norma ASTM E1447 em um equipamento analisador LECO ONH-836 modelo 632.100.300, localizado no CCDM/UFSCar, por diferença de termocondutividade para o elemento N e por absorção de radiação no infravermelho para os elementos O e H. A quantificação de elementos Al e V para a liga F-23 da ERCATA foi realizada apenas para conferência por meio de técnica de

espectroscopia de energia dispersiva, EDS, visto que o material já havia sido utilizado anteriormente em outros projetos. As quantificações de C foram realizadas de acordo com método previsto na norma ASTM E1019 em equipamento LECO CS844. Os resultados das análises estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição química conforme ASTM B381-21 para ligas F-23 e F-29 e resultados das analises químicas realizadas nos materiais a serem utilizados no presente projeto.

Requisitos químicos e variações admissíveis na análise do produto (% peso)

Elementos	Especificação Grau 23 F-23	Liga Grau 23 (ERCATA)	Especificação Grau 29 F-29	Liga Grau 29 (ERCATA) Resultado	Liga Grau 29 (ACNIS) Resultado	Variação permissível
Nitrogênio (máx)	0.03	0.00515±0.00057	0.03	0.00926±0.00025	0.02013±0.00033	+0.02
Carbono (máx)	0.08	0.00778±0.00078	0.08	0.00651±0.00023	0.00905±0.00038	+0.02
Hidrogênio (máx)	0.0125	0.00456±0.00022	0.015	0.00135±0.00012	0.00160±0.00005	+0.002
Ferro (máx)	0.25	--	0.25	--	0.14±0.01[1]	+0.15
Oxigênio (máx)	0.13	0.0970±0.0008	0.13	0.12 ± 0.02	0.13±0.001	+ 0.03
Alumínio	5.5 – 6.5	6.05[3]	5.5 – 6.5	5.86±0.23[1]	5.77±0.12[1]	±0.4
Vanádio	3.5 - 4.5	3.9[3]	3.5 - 4.5	3.5±0.18[1]	3.95±0.22[1]	±0.15
Rutênio	--	--	0.08 min–	0.0973±0.00442[1,2]	0.0928±0.0034[1,2]	±0.01
Resíduos cada	0.1		0.1	--		--
Total de resíduos	0.4		0.4	--		--

[1]Resultados obtidos por análise em ICP; [2] Resultados refeitos através de metodologia de preparo de amostra de acordo com ASTM E2371-21a; [3] Resultados obtidos por EDS.

A porcentagem em peso do elemento O da liga Grau 29 a empresa ERCATA, considerado o desvio padrão, ficou ligeiramente acima do valor máximo especificado pela norma ASTM B381.

3.3 ANÁLISE DE FASES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um equipamento Bruker D8 Advance ECO (Figura 13), a temperatura de 25 °C, varredura de 5 a 90°, passo de 0,02°, tempo de integração de 0,5 s, tubo Cu-kα (0,15406 nm), utilizando-se a geometria de Bragg-Bretano.

Figura 13 – Equipamento analisador de difração de raios-X Bruker D8 Advance ECO localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMa) Fonte: site LCE.

3.4 INDEXAÇÃO DE PICOS DE DIFRAÇÃO

Os dados obtidos pela varredura de raios-X realizados pelo equipamento Bruker D8 na amostra Ti Grau 23 foram analisados com o *software* X´Pert HighScore Plus versão 3.0 da fabricante PANalytical.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As amostras do das barras foram cortadas em formato cilíndrico na cortadora de precisão IsoMet 4000 (Figura 14), localizada no CCDM, e preparadas para análise por microscopia óptica inicialmente por meio de lixamento com a seguinte sequência de granulometria de lixas d'água: 80, 120, 240, 400, 600, 1200. Após o lixamento as amostras foram polidas em suspensão de alumina 0,1um. Em seguida, as amostras foram atacadas por imersão em reagente tipo Kroll (30% HNO3, 5% HF e 65% H2O) por tempo suficiente para que os contornos do grão fossem revelados. As micrografias por microscopia ótica (MO) foram registradas utilizando-se uma câmera AxioCam ERc 5s acoplada a um microscópio da marca Leitz, modelo Laborlux 12 ME (localizado no CCDM/UFSCar).

Figura 14 – IsoMet 4000 localizada no CCDM/UFSCar.

3.6 ENSAIOS ELTROQUÍMICOS

As amostras destinadas aos ensaios eletroquímicos foram cortadas em formato cilíndrico na cortadora de precisão IsoMet 4000, e preparadas por meio de lixamento com a seguinte sequência de granulometria de lixas d'água: 80, 120, 240, 400, 600, 1200. Após o lixamento as amostras foram polidas em suspensão de alumina 0,1 um.

Foram realizados os ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Polarização Potenciodinâmica Cíclica (CPP) com o auxílio de células eletrolíticas (Figura 15). Todas as medições eletroquímicas foram realizadas em triplicata para garantir a repetibilidade em uma configuração de célula de três eletrodos, utilizando um potenciostato Gamry 600+. Um Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) Eecs=+0,242 V/ENH foi utilizado como eletrodo de referência, uma chapa de platina como contra eletrodo e as ligas de titânio foram utilizadas como eletrodo de trabalho. Antes dos testes eletroquímicos, todas as amostras foram limpas com acetona para remoção de resíduos de gordura.

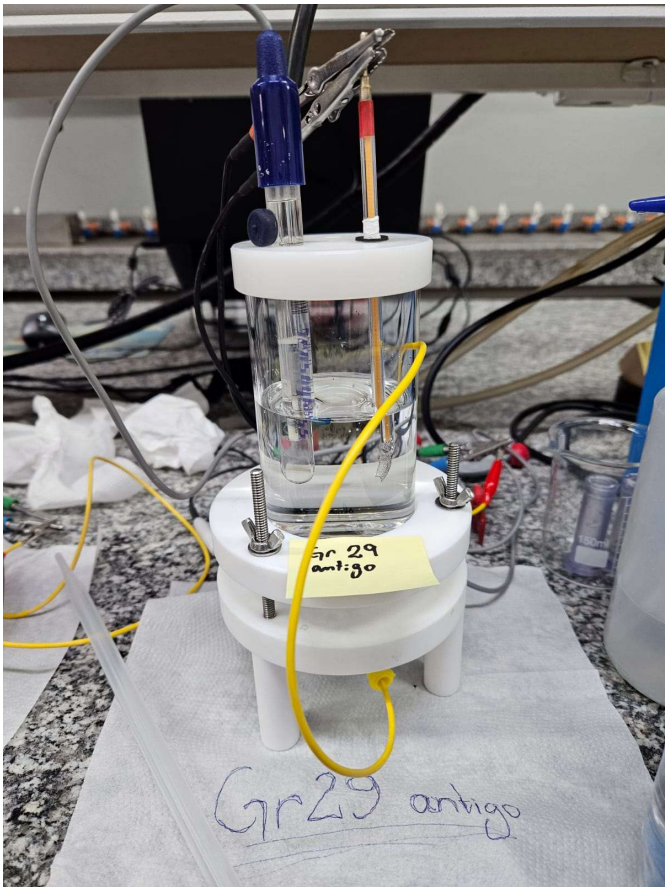


Figura 15 – Célula eletrolítica utilizada para os ensaios eletroquímicos.

Para os testes de Polarização Potenciodinâmica Cíclica (CPP) foi utilizada uma solução de NaCl a 0,6 M como eletrólito, preparada com NaCl de alta pureza (>99%) e água deionizada. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. Os eletrodos de trabalho tinham uma área de superfície de 0,3 cm^2 exposta ao eletrólito durante os testes.

Antes de qualquer teste CPP, o eletrodo de trabalho foi deixado em potencial de circuito aberto (OCP) por 1 hora, permitindo a estabilização do potencial. O teste de polarização potenciodinâmica foi realizado a partir de -250 mV em relação ao OCP até que uma densidade de corrente de 10^{-3} A cm^{-2} fosse alcançada, utilizando uma taxa de varredura de 0,5 mV s^{-1}.

3.7 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

Soluções de ácido clorídrico (PA ACS 37% em peso) e sulfúrico (PA ACS 98%), ambas com 10% em volume, foram preparados a partir de reagentes analíticos com alto grau de pureza e diluídos em água deionizada. O ensaio de corrosão foi feito em ebulição com o auxílio de um condensador, sendo o sistema montado dentro de uma capela (Figura 16).

Figura 16 – Sistema montado dentro da capela para ensaios de imersão.

Os espécimes foram suspensos na solução através de varetas de vidro para os ensaios de H_2SO_4 e através de fios de Polietileno para HCl (Figuras 17 e 18). As amostras utilizadas foram preparadas de acordo com a norma ASTM G31-21 (*Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2004*), sendo escolhido o formato cilíndrico com espessura de 2,35 mm. Após serem cortadas, as amostras destinadas aos ensaios de imersão em ebulição com a

solução de HCl 10% em volume foram furadas com auxílio de uma furadeira de bancada. Todas foram finalizadas em lixas de carbeto de silício de grão 240 em meio úmido e, por fim, limpas com acetona e secas ao ar.

Figura 17 – Sistema com varetas de vidro para suspensão das amostras em H_2SO_4.

Figura 18 – Sistema com fios de polietileno para suspensão das amostras em HCl.

A duração dos ensaios foi de 72 horas para a solução de ácido sulfúrico e 96 horas para a solução de HCl. A pesagem das amostras para determinação da perda de massa e a troca de solução foram feitas em períodos sucessivos de 24 horas. O volume de solução utilizado foi determinado de acordo com a norma ASTM G31-21 (*Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2004*) de 1,5 L por período.

A NACE Standard TM-01-69 recomenda expressar a taxa de corrosão em mpy, isto é, milésimo de polegada de penetração por ano, ou mmpy (milímetros de penetração por ano)(GENTIL, 2003). Os valores de taxas de corrosão só podem ser

utilizados para corrosão uniforme, de modo que não se aplicam a corrosão localizada (pite, intergranular, transgranular).

4 RESULTADOS

4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL

Os difratogramas das ligas de Ti grau 23 da fornecedora ERCATA e da liga de Ti grau 29 da empresa ERCATA são mostrado nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

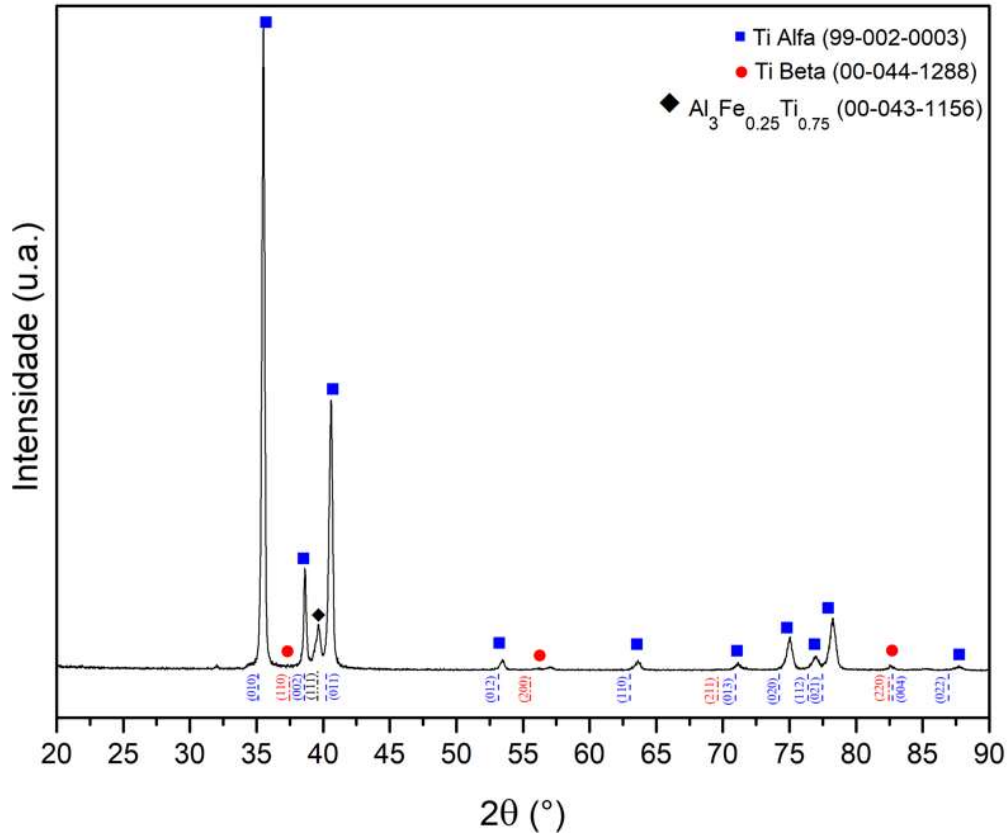


Figura 19 – Difratograma de raio-x da amostra de titânio grau 23 da ERCATA.

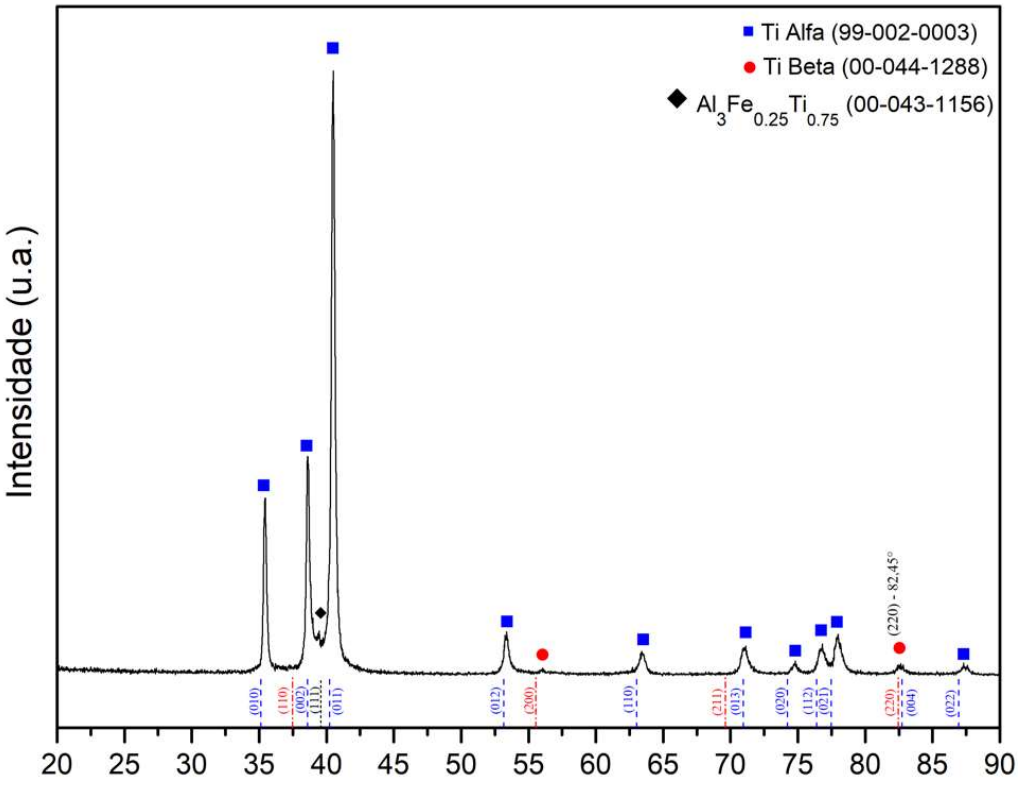


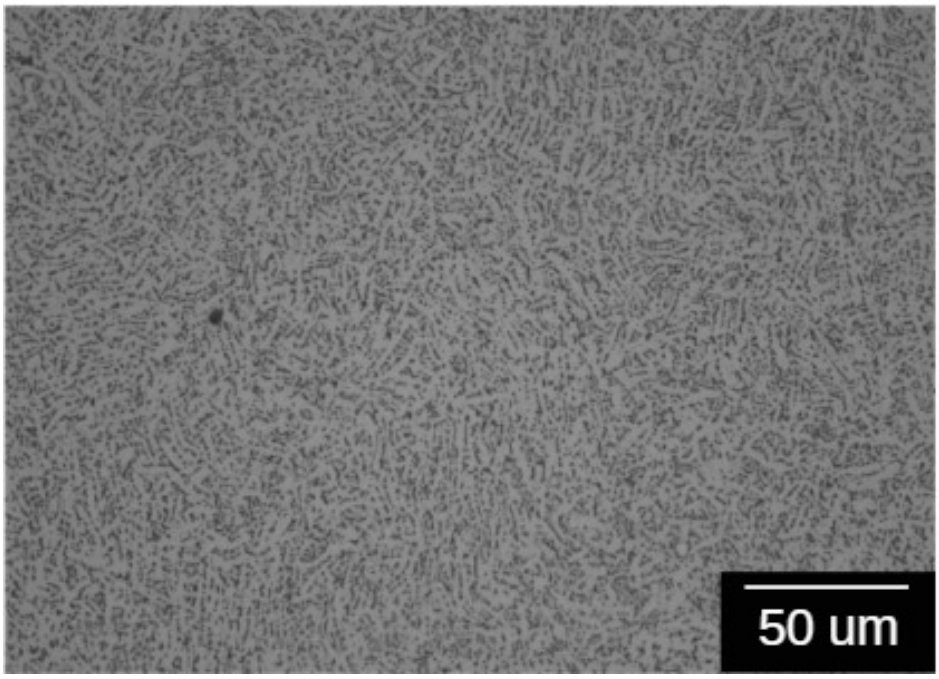
Figura 20 – Difratograma de raio-x da amostra de titânio grau 29 da ERCATA.

Como esperado, em ambas as ligas foram encontrados picos referentes a fase alfa (em azul) e, em menor quantidade, da fase beta (em vermelho), confirmando a prevalência da fase alfa e pequena quantidade de fase beta nos contornos de alfa. Adicionalmente, foi notada uma possível presença da fase $AlTi_2$ em ambas as ligas (em preto), com um pico mais definido e evidente na liga Ti grau 23. A presença dessa fase é associada ao teor de Al próximo ao valor limite estabelecido pelas normas para essa composição. As diferenças de intensidade dos picos (010), (002) e (011) podem estar associados a textura. A barra de Ti grau 29 da empresa ACNIS não foi analisada pela técnica de DRX.

4.2 MICROESTRUTURA

As microestruturas das ligas Ti grau 23 ERCATA, Ti grau 29 ERCATA e Ti grau 29 ACNIS na condição como recebida, ou seja, na condição de barra, podem ser visualizadas, respectivamente, nas Figuras 21, 22 e 23.

a)



b)

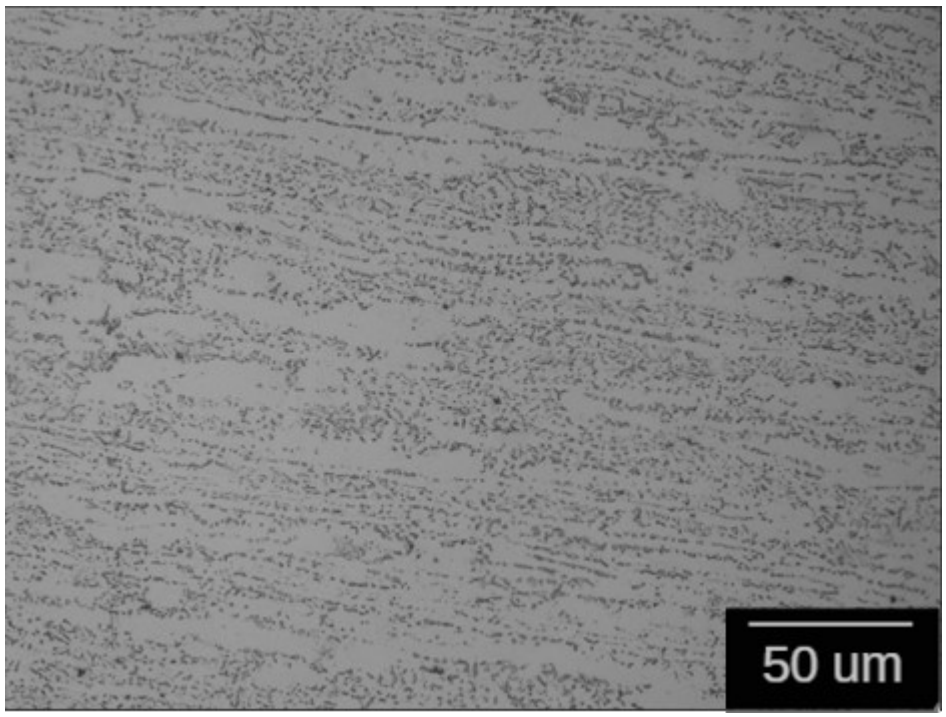
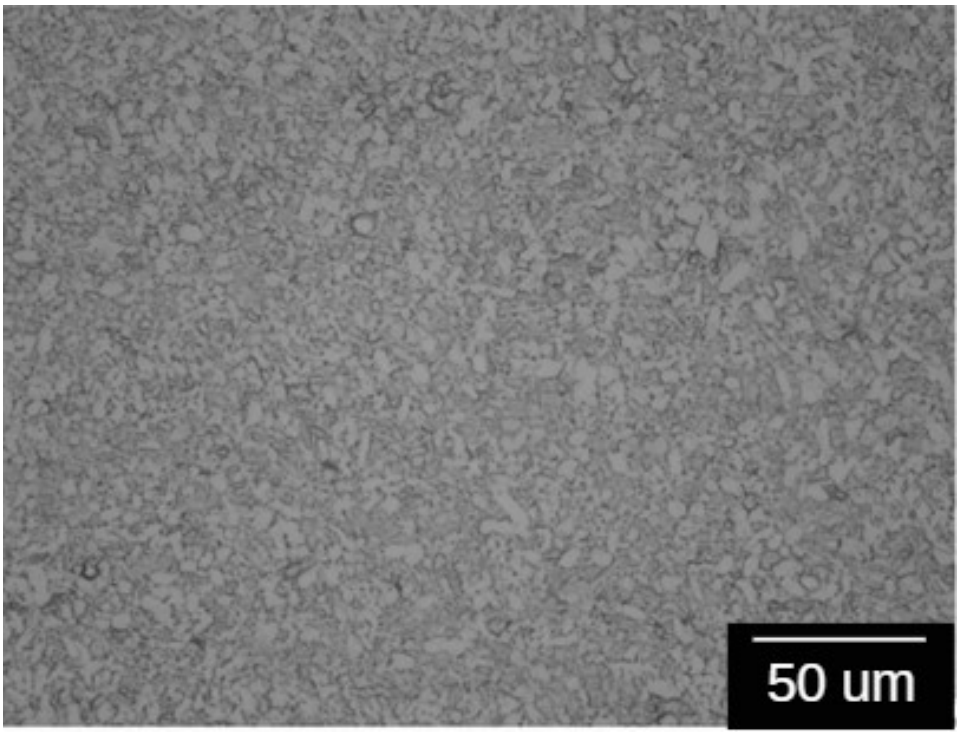
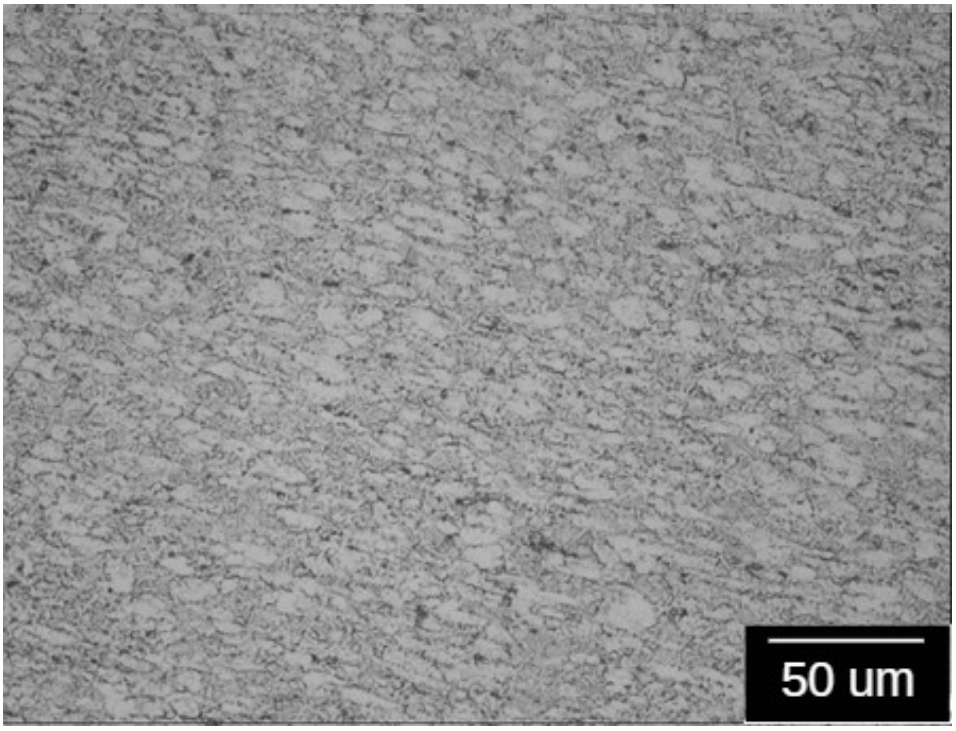


Figura 21 – Micrografias do Ti grau 23 ERCATA obtidas a) 500x na transversal e b) 500x na longitudinal.



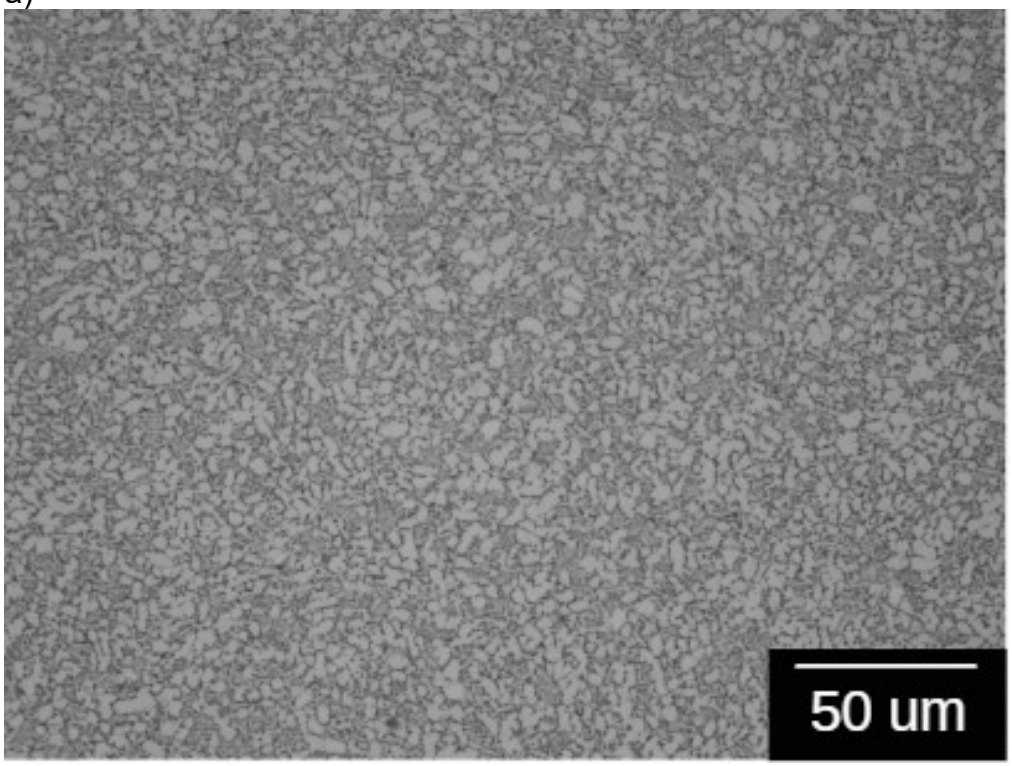
a)



b)

Figura 22 – Micrografias do Ti grau 29 ERCATA obtidas a)500x na transversal e b)500x e na longitudinal.

a)



b)

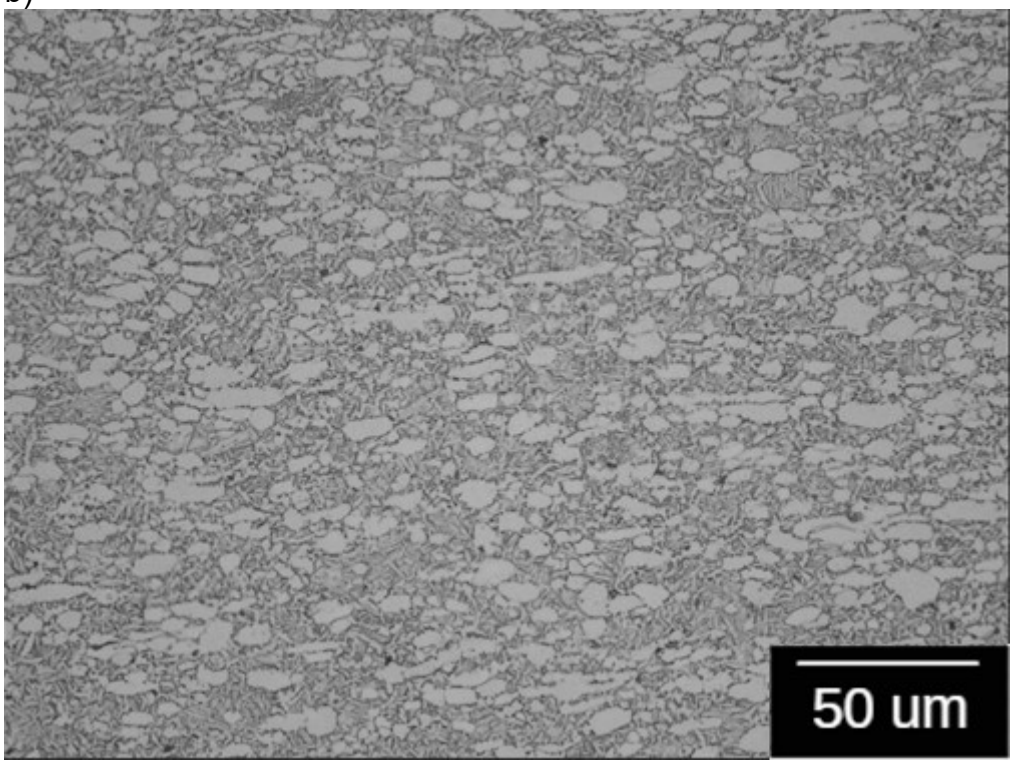


Figura 233 – Micrografias do Ti grau 29 ACNIS obtidas a) 500x na transversal e b)500x na longitudinal.

As micrografias foram feitas no corte transversal e longitudinal das barras nos aumentos de 500x. A microestrutura das barras é bifásica, com a fase beta distribuída homogeneamente na fase alfa, em concordância com os difratogramas apresentados. Nas microestruturas obtidas pelo corte na longitudinal da barra, observa-se um achatamento dos grãos na direção do comprimento da barra em função do processamento.

4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.3.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

As curvas de potencial aberto (OCP) além de estabilizar o sistema antes do ensaio de CPP, podem refletir, inicialmente, o comportamento eletroquímico na interface eletrodo/solução, enquanto o potencial de corrosão quase estável é determinado pela cinética eletroquímica e termodinâmica e pode refletir o comportamento de passivação do metal em solução. As variações de OCP em função do tempo de ensaio para os materiais: Ti grau 23 (ERCATA), Ti grau 29 (ERCATA) e Ti Grau 29 (ACNIS) estão mostrados na Figura 24.

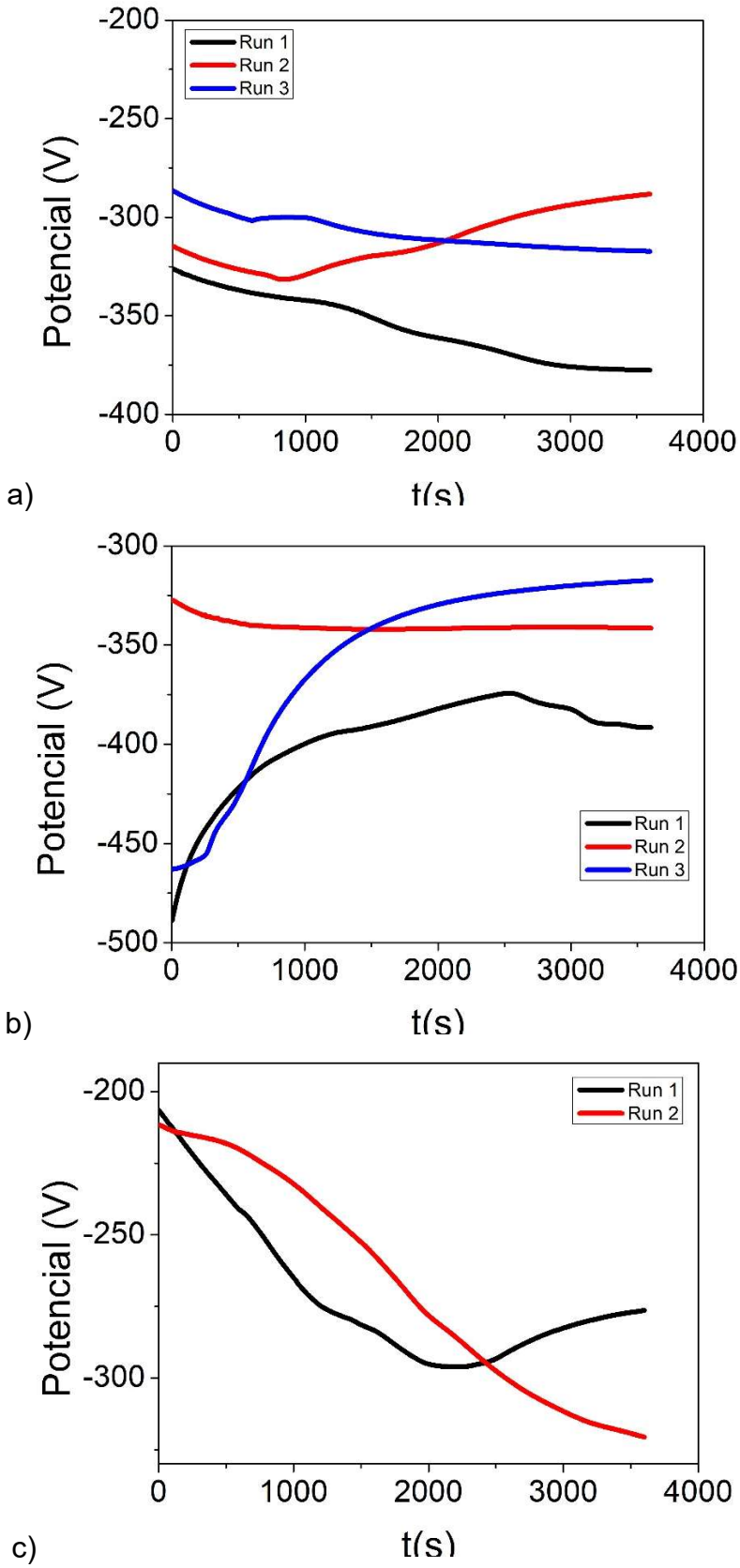


Figura 24 – Curvas de polarização de circuito aberto a) da liga Ti Grau 23 ERCATA; b) da liga Ti Grau 29 ERCATA; e c) da liga Ti Grau 29 ACNIS.

Os potenciais de circuito aberto (OCPs) dos três materiais de liga de titânio mudaram rapidamente no início dos testes de imersão, mas com o aumento do tempo de imersão, os OCPs dos materiais gradualmente atingiram um platô, indicando que filmes passivos foram rapidamente formados e estabilizados nas superfícies das ligas de titânio nessas condições. As curvas de OCP da liga Ti Grau 29 ACNIS não apresentaram um platô tão bem definido como as demais, o que pode ser devido a um intervalo maior entre a preparação da amostra e a realização dos ensaios em relação as demais amostras. No entanto, os materiais apresentaram passivação satisfatória demonstrando ótima capacidade de formação da camada passiva.

Pode-se observar na Tabela 6 que o valor médio de OCP da liga Ti grau 29 (ACNIS) foi ligeiramente mais positivo do que das outras duas ligas. Contudo, essa diferença não é significativa, demonstrando que a adição de rutênio, nas condições testadas, não influencia a formação e/ou impacto da camada passiva na liga Ti-6Al-4V.

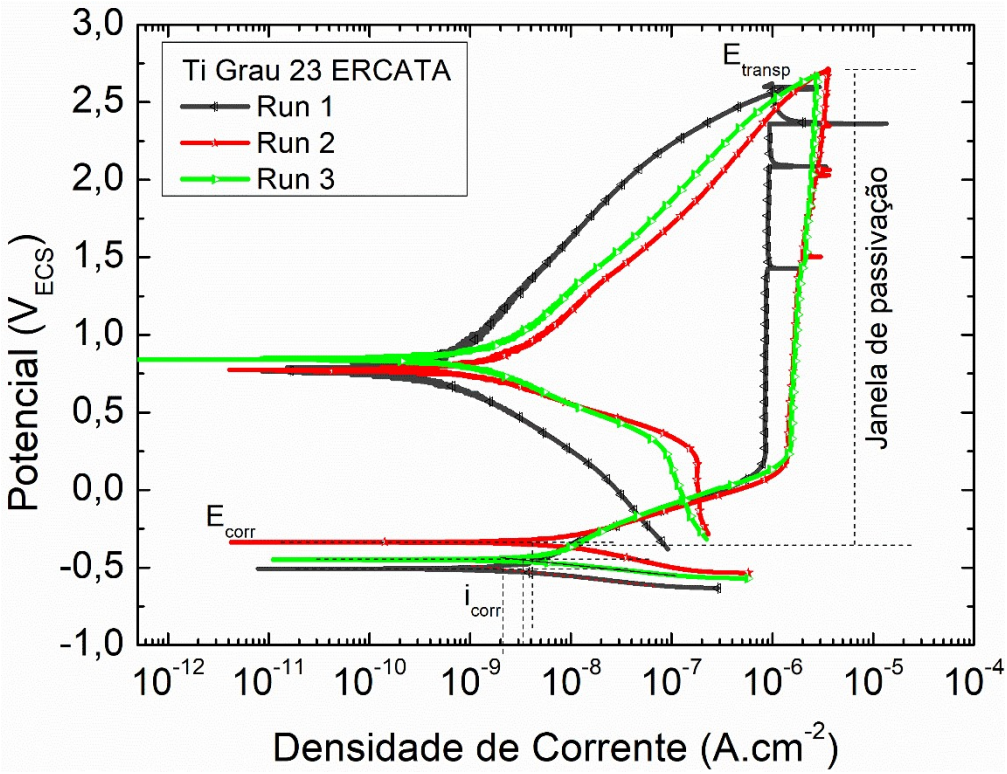
Tabela 6 – Valores obtidos nos ensaios de polarização de OCP.

Material		OCP
Ti Grau 23 (ERCATA)	Run 1	-377.6
	Run 2	-288.3
	Run 3	-317.3
	Média	-327.8
	Erro	46
Ti Grau 29 (ERCATA)	Run 1	-391.5
	Run 2	-341.5
	Run 3	-317.4
	Média	-350
	Erro	38
Ti Grau 29 (ACNIS)	Run 1	-276.4
	Run 2	-320.6
	Média	-299
	Erro	31

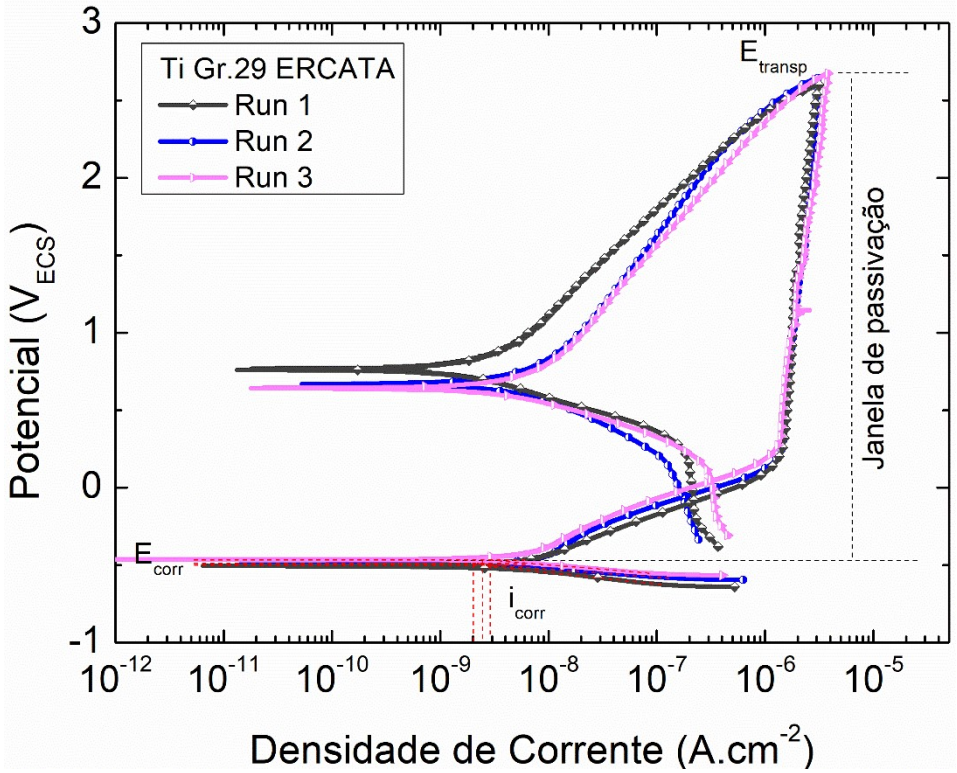
Portanto, com base nos resultados obtidos através deste ensaio, não foi possível observar uma diferença significativa entre as ligas grau 23 e grau 29 que confirme a melhora da resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V pela adição de ruténio.

4.3.2 Polarização Potenciodinâmica Cíclica (CPP)

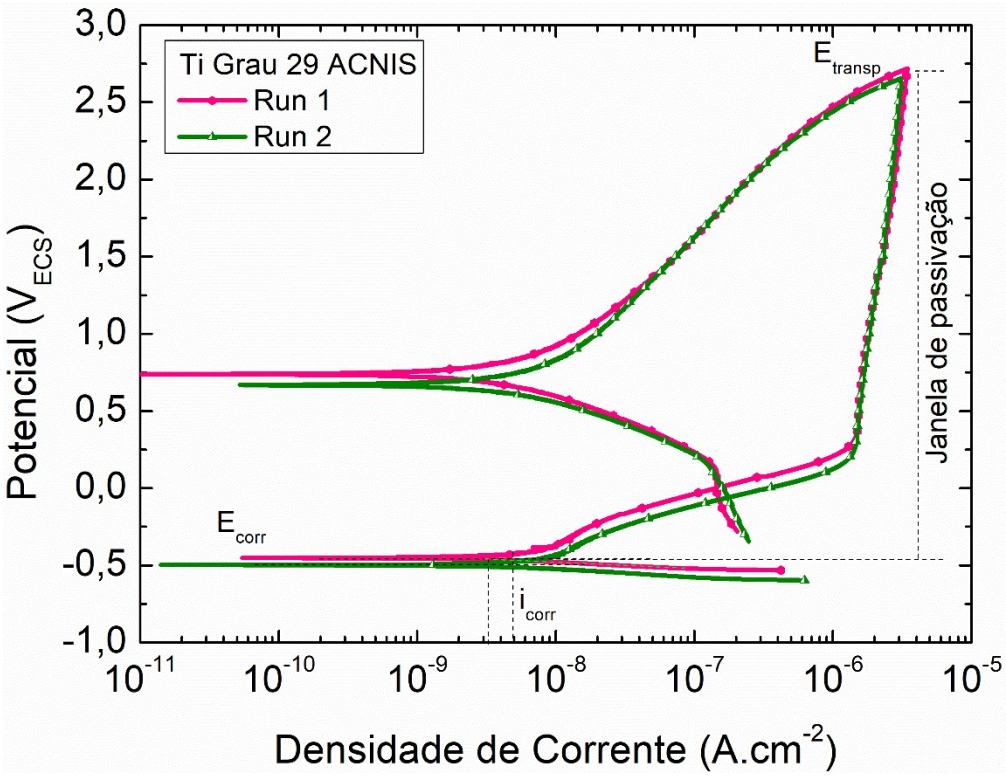
A Figura 25 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica obtidas das ligas Ti grau 23 (ERCATA), Ti grau 29 (ERCATA) e Ti grau 29 (ACNIS). Os parâmetros eletroquímicos foram determinados e resumidos na Tabela 7.


Ti Grau 23 ERCATA
Run 1
Run 2
Run 3
E transp
Janela de passivação
E corr
i corr
Potencial (V ECS)
Densidade de Corrente (A.cm-2)
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
-0,5
-1,0
10-12
10-11
10-10
10-9
10-8
10-7
10-6
10-5
10-4

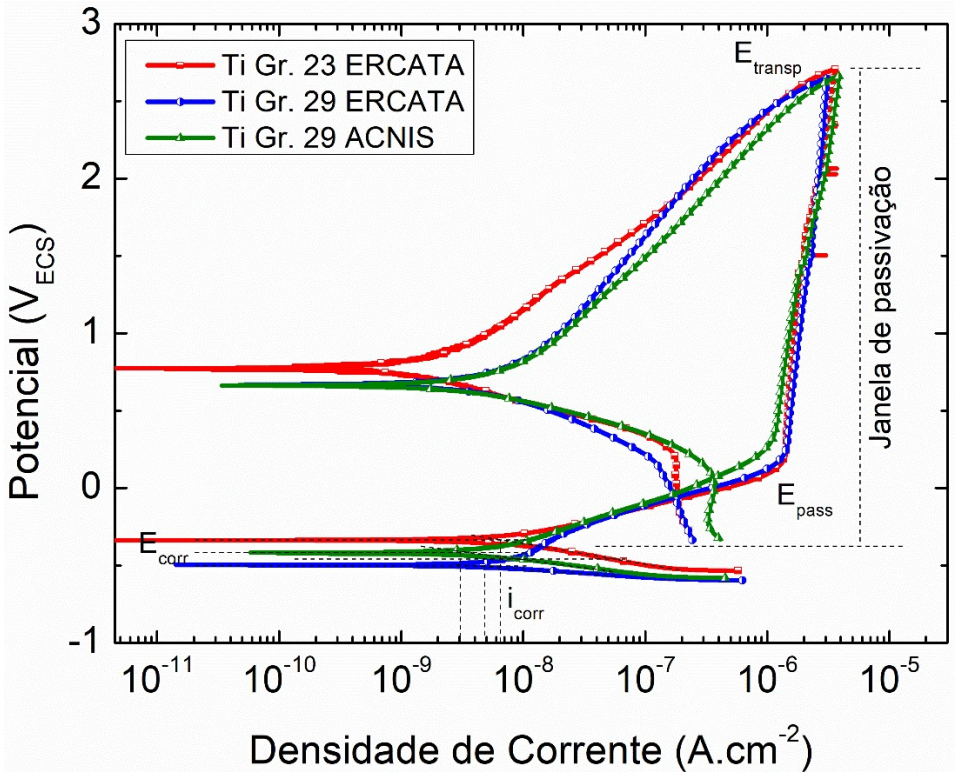
a)


Ti Gr.29 ERCATA
Run 1
Run 2
Run 3
E transp
Janela de passivação
E corr
i corr
Potencial (V ECS)
Densidade de Corrente (A.cm-2)
3
2
1
0
-1
10-12
10-11
10-10
10-9
10-8
10-7
10-6
10-5

b)



c)



d)

Figura 25 – Curvas de porização potenciodinâmica cíclica a) da liga Ti grau 23 ERCATA; b) da liga Ti grau 29 ERCATA; c) da liga Ti grau 29 ACNIS; e d) média das triplicatas das três ligas plotadas juntas.

Pode-se observar na Figura 25 que, quando o potencial de polarização das três ligas de titânio excedeu 0 VECS, as densidades de corrente de corrosão permaneceram basicamente estáveis, indicando que zonas de passivação evidentes se formaram na superfície das ligas testadas. Nesta região passiva, as reações de corrosão eletroquímica são todas controladas por reações anódicas, e as três ligas de titânio geraram filmes passivos. A partir do Epass, os materiais foram capazes de manter mínima alteração da corrente por uma ampla faixa de variação de potencial, o que indica alta resistência à corrosão desses materiais nas condições testadas. Além disso, a corrente não teve um aumento abrupto após Epass, indicando que o filme passivo suportou as condições de ensaio sem nenhuma ruptura significativa. O Icorr da liga Ti-6Al-4V foi basicamente o mesmo que o da liga Ti-6Al-4V-0,11Ru. A janela de passivação dos três materiais foi superior a 3.0 V, o que reforça a resistência do filme passivo, indicando alta resistência à corrosão nas condições de teste. Porém, apesar da excelente resistência à corrosão dos materiais evidenciada pelo método, não foram encontradas evidências significativas que apontassem diferenças no comportamento da camada passive formada entre as ligas Ti grau 23 e Ti grau 29 para as condições analisadas.

Tabela 7 – Valores obtidos nos pelos ensaios de CPP.

Material		Ecorr (V)	Etransp (V)	Icorr (Acm-2)	Janela de passivação
Ti Grau 23 (ERCATA)	Run 1	-0.508	2.579	2.13E-09	3.099
	Run 2	-0.336	2.716	6.18E-09	3.041
	Run 3	-0.446	2.657	3.45E-09	3.123
	Média	-0,430	2.651	3.92E-09	3.087
	Erro	0,087	0.069	2.06E-09	0.0421
Ti Grau 29 (ERCATA)	Run 1	-0.505	2.618	2.94E-09	3.106
	Run 2	-0.503	2.652	2.02E-09	3.151
	Run 3	-0.449	2.697	2.50E-09	3.144
	Média	-0,486	2.656	2.49E-09	3.133
	Erro	0,032	0.039	4.64E-10	0.0242
Ti Grau 29 (ACNIS)	Run 1	-0.456	2.696	3.85E-09	3.159
	Run 2	-0.411	2.680	3.21E-09	3.081
	Média	-0,434	2.688	3.53E-09	3.12
	Erro	0,032	0.011	3.20E-10	0.0554

Portanto, os parâmetros de corrosão encontrados sugerem que o efeito do rutênio é desprezível na solução de NaCl 0.6 M à temperatura ambiente para a liga Ti-6Al-4V.

4.4 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

A Figuras 26 ilustra o gráfico de perda de massa das três ligas de Ti grau 23 ERCATA, grau 29 ERCATA e grau 29 ACNIS, em mmpy (milímetros de penetração por ano), em função do tempo, em horas, imersas em solução de H_2SO_4 10% (% em volume).

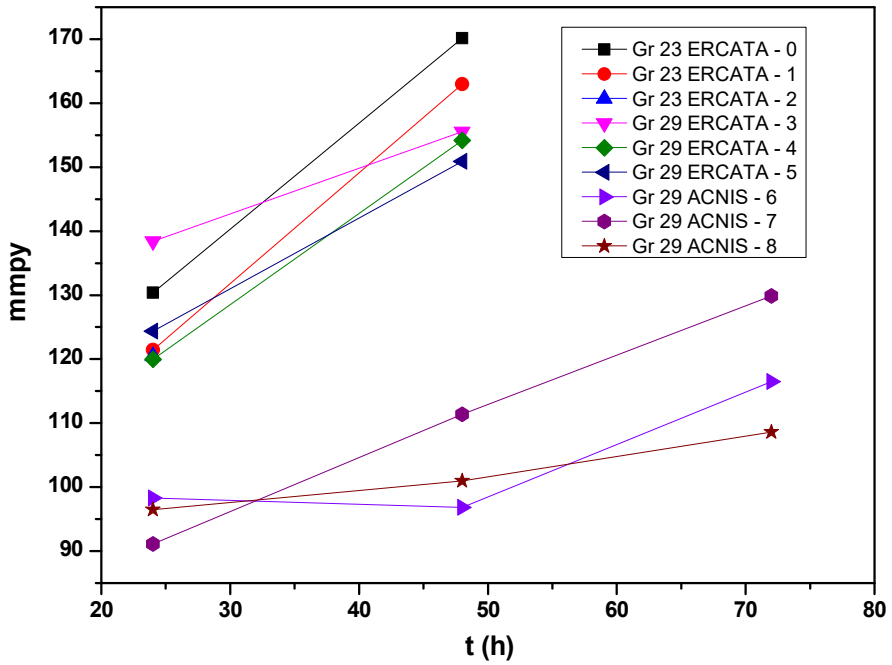


Figura 26 – Gráfico representando a perda de massa das amostras em mmpy quando imersas em ácido sulfúrico.

As amostras de titânio tanto do grau 23 quanto do grau 29 sofreram corrosão mais severa quando em H_2SO_4, atingindo valores, respectivamente, de 170 e 130 mmpy. Não foi observada diferença significativa entre as amostras grau 23 e grau 29 da empresa ERCATA. Porém, a taxa de corrosão varia quando comparados as ligas Ti grau 29 das empresas ERCATA e ACNIS. As amostras da empresa ACNIS demonstraram superior resistência à corrosão, em ácido sulfúrico, em relação as amostras da empresa ERCATA. Na Figura 27, pode ser observado a cor da solução após um período de 24 horas de ensaio.

Figura 27 – Solução de H_2SO_4 após o período de 24 horas.

A turbidez da solução concorda com a severidade da corrosão das amostras em ácido sulfúrico, e a coloração roxa pode ser explicada pela liberação de íons de titânio, que podem apresentar esse espectro de cor dependendo do seu número de oxidação.

As amostras que não foram completamente corroídas durante as 72 horas sob imersão em H_2SO_4 podem ser observadas no Figura 28.

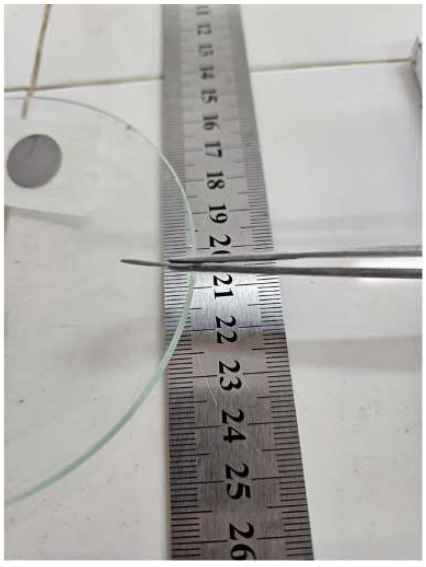


Figura 28 – Amostras de titânio grau 29 que não corroeram completamente após 72 horas em H_2SO_4.

A Figuras 29 apresenta o gráfico de perda de massa das três ligas de titânio em solução de HCl 10% volume. Assim como quando submetidas em imersão em ácido sulfúrico, dois grupos com taxas de corrosão distintos são apresentados para imersão em HCl. No entanto, os grupos que se destacam em ácido clorídrico se diferenciam exclusivamente em função do material. As amostras da liga Ti grau 23 possuem taxa de corrosão que variam de 20 a 28 mmpy ao longo das 96 horas, enquanto as amostras de Ti grau 29 atingem valores máximos de 5 mmpy no mesmo período de tempo.

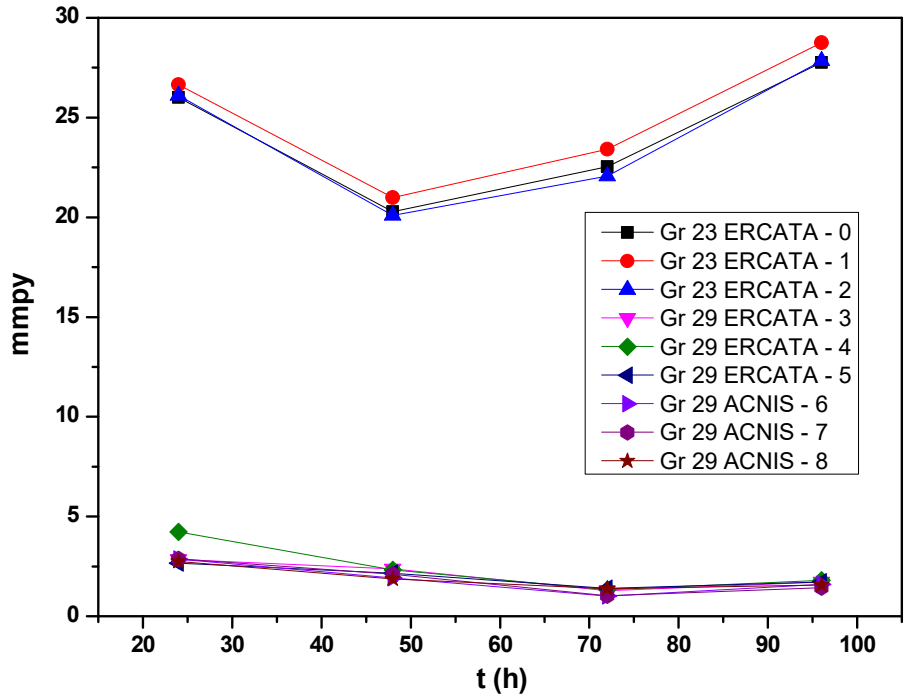


Figura 29 – Gráfico representando a perda de massa das amostras em mmpy quando imersas em HCl.

O aspecto visual da solução após um período de 24 horas pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 – Solução de HCl após um período de 24 horas.

Apesar da mesma coloração, a solução de HCl apresenta alta transparência, o que corrobora com a menor severidade de corrosão das amostras em relação a solução de H2SO4. Na Figura 31, podem ser observadas as amostras após 96 horas de imersão em HCl.

Figura 31 – Amostras de titânio após 96 horas de ensaio de imersão em HCl.

De acordo com Sedriks, 1973 em solução de H_2SO_4 o mecanismo de passivação envolve dissolução e re-precipitação de Ru. Esse mesmo mecanismo aparece em solução de HCl, mas com menor tendência a re-precipitação. Porém, de acordo com os resultados obtidos, para as ligas Ti grau 23 e grau 29 o ácido sulfúrico parece ser mais agressivo do que o ácido clorídrico.

No entanto, dois fatores ocorridos durante os ensaios podem ter influenciado a drástica diferença de taxa corrosão entre as duas soluções: a) a temperatura na qual os ensaios ocorreram, uma vez que é um parâmetro fundamental na resistência à corrosão; e b) os diferentes meios utilizados de suspender as amostras. No caso da temperatura, as soluções foram levadas a ebulição através de uma manta de aquecimento que foi regulada na mesma potência para os dois ensaios, porém a solução de HCl se manteve a 98°C durante o experimento, enquanto a solução de H_2SO_4 superou o limite do termômetro utilizado. Considerando que a temperatura de ebulição da solução de H_2SO_4 10% em volume pode superar 300°C, esse parâmetro pode ter influenciado drasticamente a corrosão das amostras. Além disso, quando utilizadas as varetas de vidro (Figura 16) para a solução de H_2SO_4, não foi garantida a suspensão das amostras durante todo o ensaio pela turbidez da solução, que não permitiu a verificação visual, problema que não ocorreu para a solução de HCl.

5 CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos através dos ensaios eletroquímicos, nas condições testadas, não ofereceram dados para afirmar que a resistência à corrosão da liga Ti grau 29 é superior a liga Ti grau 23, de modo que os parâmetros mais significativos para essa análise mostraram-se muito parecidos para ambas as ligas.

As análises de perda de massa através dos ensaios de imersão demonstraram uma diferença significativa quando as ligas Ti grau 23 e grau 29 foram submetidos à solução de HCl 10% (% em volume). A taxa de corrosão do Ti grau 23 foi mais expressiva, indicando que o acréscimo de ruténio pode contribuir para a resistência à corrosão nestas condições.

Quando submetidas à solução de H_2SO_4 10% (% em volume) a corrosão foi bem mais agressiva, de modo que os ensaios foram mais curtos pelo nível de corrosão das amostras. Nenhuma diferença significativa entre as ligas grau 23 e grau 29 foi detectada nestas condições. Porém, em ácido sulfúrico, a liga fornecida pela empresa ACNIS do Brasil teve comportamento superior em relação à sua resistência à corrosão quando comparada as ligas fornecidas pela empresa ERCATA GMBH.

REFERÊNCIAS

AHMAD, Z. **Principles of corrosion engineering and corrosion control**. Oxford: Butterworth-heinemann, p.656, 2006.

AL-BERMANI, S.S.; BLACKMORE, M. L.;W. ZHANG, et al. **The Origin of Microstructural Diversity, Texture, and Mechanical Properties in Electron Beam Melted Ti-6Al-4V, Metall**. Mater. Trans. A. Physical Metallurgy and Materials Science. n.13, vol.41, p.3422–3434, 2010.

American Society of Testing and Materials. **B348/348M-21 Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bras and Billets**. West Conshohocken, 2021.

American Society of Testing and Materials. **B381 Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Forgings**. West Conshohocken, 2021.

American Society of Testing and Materials. **E1019-18. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Inert Gas Fusion Techniques.** West Conshohocken, 2024.

American Society of Testing and Materials. **E1447-22. Standard Test Method for Determination of Hydrogen in Reactive Metals and Reactive Metal Alloys by Inert Gas Fusion with Detection by Thermal Conductivity or Infrared Spectrometry.** West Conshohocken, 2022.

American Society of Testing and Materials. **E2371-21a. Standard Test Method for Analysis of Titanium and Titanium Alloys by Direct Current Plasma and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Performance-Based Test Methodology)**. West Conshohocken, 2022.

American Society of Testing and Materials. **G31 - 21. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.** West Conshohocken, 2021.

ANUSAVICE, K. J., PHILLIPS, R. W. **Wrought alloys**. In: Brantley WA, editor. 11th ed. Saunders. p. 621–54, 2003.

ATAPOUR, M.; PILCHAK, A.; FRANKEL, GS; et al. **Corrosion behavior of Ti-6Al-4 V with different thermomechanical treat ments and microstructures**. Corrosion, n.66, vol.6, 2010.

BARDAL, E. **Corrosion and protection**. London: Springer, 2004.

BOMBERGER, H. B. **Titanium for the Chemical Engineer**, Memorial Institute, Columbus, Ohio, DMIC, Memorandum. n. 234, p. 29-34, 1968.

BOYER, R. R. **Titanium and Titanium Alloys. Metals Handbook.** 9ed. NY: ASM-International, vol.2, p.458-475, 1979

BROWN, D. **All You Wanted to Know About Titanium, But Were Afraid to Ask**. Br Dent J.vol.182, p.393–394, 1997.

CABRERA, N.; MOTT, N. F. **Theory of the oxidation of metals.** Rep Prog Phys.; vol.12, p.163, 1949.

CALLISTER JR, William D, RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais** – uma introdução. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

COTON, J. B**. Platinum Metals Review**. vol. 11, p. 50, 1967.

COTON, J. B. **Werkstoffe und Korrosion**. vol. 11, p. 152, 1960.

CROSBY, J. N. **International Nickel Ltd**., private communication

CROSBY, J. N. **International Nickel Ltd**., private communication

DONACHIE JR., M. J. **Titanium a Technical Guide**. ASM International 2 ed. Printing, 1989.

DONACHIE, M. J. J. D. **Titanium, a technical guide.** 2 ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 2000.

DONG, Y. P. *et al*. **Additive manufacturing of pure Ti with superior mechanical performance, low cost, and biocompatibility for potential replacement of Ti-6Al-4V.** Mater. Des. 196, 2020.

DUNN, D.; RAGHAVAN, S. **Formation and characterization of anodized layers on CP Ti and Ti-6Al-4V biomaterials.** Surface and Coatings Technology, vol.50, p.223-232, 1992.

EREMENKO, V. N.; SHTEPA, N. D. **Poroshkovaya Metallurgiya**, n.3, vol.111, p.75, 1972.

EREMENKO, V. N.; SHTEPA, T. D. **Poroshkovaya Metallurgiya**, n.3, vol.111, p. 75, 1972.

EVANS, T. E. **International Nickel Ltd**., private communication

Freese H, Volas M, Wood J. **Metallurgy and Technological Properties of Titanium and Titanium Alloys**. In: Brunette DM, Textor M, editors. Berlin: Springer; 2001. p. 25–53

FREESE, H.; VOLAS, M.; WOOD, J. **Metallurgy and technological properties of titanium and titanium alloys.** In: Brunette DM TP, Textor M, editors. Berlin: Springer. p. 25–53, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 278p. 1996.

GILBERT, J. L.; BUCKLEY, C. A. LAUTENSCHLAGER, E. P. **Titanium oxide film fracture and repassivation: The effect of potential, pH and aeration**. Medical Application of Titanuim and Its Alloys. Ed. ASTM. STP 1272, p.199-214, 1996.

HAASE, F., SIEMERS, C.; RÖSLER, J. **Two novel titanium alloys for medical applications: Thermo-mechanical treatment, mechanical properties, and fracture analysis**. *Journal of Materials Research*, vol. 37, p. 2589-2603, 2022. https://doi.org/10.1557/s43578-022-00605-2.).

HONG, Y. Z. *et al*. **Corrosion behavior and characteristics of passive films of laser powder bed fusion produced Ti-6Al-4V in dynamic Hank's solution**. Mater. Des. 208, 2021.

ISO 15156–2. **Petroleum and natural gas industries materials for use in H2S-containing environments in oil and gas production-Part 2: cracking-resistant carbon and low-alloy steels, and the use of cast irons**. 2009.

KREYSA, G.; SCHÜTZE, M. **Corrosion Books: Corrosion Handbook– Corrosive Agents and Their Interaction with Materials,** vol. 6: Atmosphere, Industrial Waste Gases. Germany: John Wiley & Sons Inc; 2006.

KUHN, A. T.; WRIGHT, P. M. J. **Electroanalytical Chemistry**, vol. 41, p. 329, 1973.

KUMAR, P.; PRAKASH, O.; RAMAMURTY, U. **Micro-and meso-structures and their influence on mechanical properties of selectively laser melted Ti-6Al-4V,** Acta Mater. vol.154, p. 246–260, 2018.

LAUTENSCHLAGER, E. P.; MONAGHAN, P. **Titanium and titanium alloys as dental materials.** Int Dent J. vol. 43, p.245–253, 1993.

LI, S. J.; MURR, L.E.; CHENG, X. Y.; et al. **Compression fatigue behavior of Ti-6Al-4V mesh arrays fabricated by electron beam melting,** Acta Mater. vol. 60 (3) p.793–802, 2012.

LI, X. M. *et al*. **MRI compatible Nb–60Ta–2Zr alloy used for vascular stents: Haemo compatibility and its correlation with protein adsorption.** Mater. Sci. Eng, vol.42, p.385–395, 2014.

LI, Y.; XU, J. **Is niobium more corrosion-resistant than commercially pure titanium influoride-containing artificial saliva?**. Electrochim. Acta 233, p.151–166, 2017.

LIU, Q., LIU, H., XIE, J., ZHANG, W. FU, ZHANG, Y. MING, FENG, C., LI, G. SHAN, YU, Y., SONG, S. YIN, & YIN, C. XIAN. **Influence of Ru on structure and corrosion behavior of passive film on Ti-6Al-4V alloy in oil and gas exploration conditions**. Scientific Reports, 12(1). 2022. https://doi.org/10.1038/s41598-022-21047-0

LIU, Q., ZHOU, B., ZHANG, J., ZHANG, W., ZHAO, M., LI, N., XIONG, M., CHEN, J., YU, Y., & SONG, S. YIN. **Influence of Ru-Ni-Nb combined cathode modification on corrosion behavior and passive film characteristics of Ti-6Al-4V Alloy used for oil country tubular goods.** Corrosion Science, 207, 2002. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110569

MANIVASAGAM, G., DHINASEKARAN, D.; RAJAMANICKAM, A. **Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention – A Review.** Recent Patents on Corrosion Science, v.2, p.40-54, 2010.

MCCRACKEN, M. **Dental implant materials: commercially pure titanium and titanium alloys.** J Prosthodont. vol. 8, p. 40–43,1999

MORONA, T. M. **Ensaios eletroquímicos e influência da nitretação a plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável ISSO 5832-1.** 111p. Dissertação (Mestrado em

Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MUNOZ-PORTERO, M. J., GARCÍA-ANTÓN, J., GUINÓN, J. L., LEIVA-GARCÍA, R. **Pourbaix diagrams for titanium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25°C.** Corrosion Science, n.53, vol.4, p. 1440-1450, 2011. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.013

National Association of Corrosion Engineers. **TM-01-69 Standard Test Method for Corrosion Fatigue Testing.** NACE International, 1969.

OLIVEIRA, P. A. BERTAZOLLI, A. R. **Determinação da densidade de corrente de corrosão em meios de baixa condutividade: uso de micro eletrodos para minimizar a queda ôhmica.** Química Nova, v.23, n.2, p.325-329, 2011.

OSHIDA, Y. **Material classification. Bioscience and Bioengineering of titanium materials**. 1st ed.Elsevier. p. 9–22, 2007.

OSHIDA, Y. **Material classification. Bioscience and Bioengineering of titanium materials**. 1st ed.Elsevier. p. 9–22, 2007.

PALMA, C. O. **Corrosão localizada do aço duplex UNS S23750 nitretado por plasma em baixas temperaturas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

PRASAD, S.; EHRENSBERGER, M.; GIBSON, M.; KIM, H.; MONACO, E. **Biomaterial properties of titanium in dentistry. Journal of Oral Biosciences**, vol.57, p.192-199, 2015. https://doi.org/10.1016/J.JOB.2015.08.001.

QUADROS, F. D. F.; KURODA, P. A. D.;SOUSA, K. D. S. J.; DONATO, T. A. G.; GRANDINI, C. R. **Preparation, structural and microstructural characterization of Ti-25Ta-10Zr alloy for biomedical applications**. J. Mater. Res. Technol., no. 5, vol. 8, p. 4108–4114, 2019. doi: 10.1016/j.jmrt.2019.07.020.

RAUB, E.; ROSCHEL, E. Z. **Metallkunde**, vol.54, p.455, 1963.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion Resistance of Titanium-Ruthenium Alloys**. Paul D. Merica Research Laboratory, The International Nickel Co., Inc., Sterling Forest, Suffern, NY, 1973.

SILVA, A. L. C. **Aços e ligas especiais**: 2 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 664 p.

Site LCE http://www.lce-dema.ufscar.br/equipamentos/ (accessed November 15, 2024).

SMITH, B. J.; DUCHENEYE, P. **Tramsotopmaç behavior in Ti-6Al-4V fretting corrosion. Medical Application of Titanium and Its alloys**, Ed. ASTM STP 1272, p.319-330, 1996.

SOARES, S. M. F.*et al.* **Técnicas eletroquímicas aplicadas na comparação da resistência à corrosão de ligas biomédicas**. In: CONGRESSO ANUAL ABM-INTERNATIONAL, 74., São Paulo, 2019.

SONG, Y. H.; KIM, M. K.; PARK, E. J.; SONG, H. J.; ANUSAVICE, K. J.; PARK, Y. J. **Cytotoxicity of alloying elements and experimental titanium alloys by WST-1 and agar overlay tests**. Dent. Mater., n. 9, vol.30, pp. 977–983, 2014. doi: 10.1016/j.dental.2014.05.012.

STERN, M. **U.S. Patent No. 3,063,835**, Nov. 13, 1962.

STERN, M.; BISHOP, C. R. **Trans. ASM**, Vol. 52, p. 239, 1960.

STERN, M.; WISSENBERG, H. **The Eletrochemical Society**. vol. 106, p. 759, 1959.

TENGVALL, P.; LUNDSTRÖM, I. **Physyco-chemical considerations of titanium as a biomaterial**. Clinical Materials, vol.9, p.115-134, 1992

TOMASHOV, N. D. ALTOVSKY, R. M.; CHERNOVA, G. P. **Passivity and Corrosion Resistance of Titanium and Its Alloys**. The Eletrochemical Society, n.2, vol.108, p.113, 1961.

TOMASHOV, N. D.; MATVEEVA, T. V.; IVANOV, Y. M. **Zashchita Metallov**, vol.8, p.174, 1972.

TOMASHOV, N. D.; SHCHULEPNIKOV, M. N.; IVANOV, Y. M. **Zashchita Metallov**, vol.1, p.122, 1965.

WANG, K. **The use of titanium for medical applications in the USA**. Mater. Sci. Eng. A, n. 1–2, vol. 213, p. 134–137, 1996. doi: 10.1016/0921 5093(96)10243-4.

WANG, L., FENG, C., LIU, H., YI, D., JIANG, L., & FENG, Y. **Revealing the role of Ru in improving corrosion resistance of titanium alloys in HCl solution**. Heat Treatment and

Surface Engineering, vol.1(3–4), p.97–108, 2019. https://doi.org/10.1080/25787616.2020.1743038

WANG, L., YI, D. Q., LIU, H. Q., JIANG, L. & FENG, C. **Effect of Ru on corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy and its mechanism.** J. Chin. Soc. Corros. Protect, n.40, vol.1, p.25–30, 2020.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.