

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Estudo do Comportamento Eletroquímico da Liga Ti-12Si em NaCl 3,5 % e 40 % de Etilenoglicol em NaCl 3,5 %**

Haroldo M. Gonçalves<sup>a</sup>; Ivan Ramires<sup>b</sup> e Geziel R. de Andrade<sup>c</sup>

### **Abstract**

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

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

### **Resumo**

No presente trabalho, a resistência à corrosão das ligas Titânio-Silício foi estudada empregando técnicas eletroquímicas, tais como: Polarização Potenciodinâmica, Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, complementada com a análise de superfície, utilizando-se microscópio óptico. As soluções utilizadas para os ensaios eletroquímicos foram o NaCl 3,5% (m/v) e etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v). Os resultados obtidos evidenciaram que as ligas estudadas possuem uma alta resistência à

<sup>a</sup> Doutorando, IQ - UNESP

<sup>b</sup> Doutor, Docente - UFGD

<sup>c</sup> Mestre, Docente - IFMS

corrosão, com correntes de corrosão baixas e resistência de polarização alta. Os espectros de Impedância Eletroquímica indicaram que o filme de óxido formado na superfície das ligas, é constituído de uma camada compacta e uma camada porosa, que não se forma na presença de etilenoglicol na faixa de - 1,0 a 3,0 V. As micrografias feitas após os ensaios de polarização e impedância eletroquímica não mostraram ataques por pites ou frestas.

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

## **Introdução**

---

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

Vários trabalhos já demonstraram que as ligas de Ti são protegidas por um filme passivo aderente e insolúvel. As ligas de Ti-Si contêm principalmente Ti e alguns silicetos de titânio, tais como  $Ti_3Si$  e  $Ti_5Si_3$ . Do ponto de vista de formação de óxidos estáveis, óxidos de  $TiO_2$  e  $SiO_2$  formam-se simultaneamente sobre a superfície quando exposta ao ar. O  $SiO_2$  mais estável poderia proporcionar uma maior resistência à corrosão do que a formação de  $TiO_2$  [1]. Dos muitos métodos utilizados para melhorar a resistência a oxidação de ligas à base de Ti, a adição de silício tem sido extensamente estudada. Vários trabalhos demonstram que a adição de Si aumenta a resistência a oxidação em altas temperaturas, bem como o seu desgaste e resistência a fluência. [2].

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

---

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

## **Metodologia**

---

Inicialmente foram preparadas as soluções de NaCl 3,5% (m/v), e 60% NaCl 3,5% (m/v) com 40% etilenoglicol (v/v). Em seguida a amostra da liga de titânio Ti-12Si foi preparada de maneira a apresentarem suas superfícies isentas de imperfeições no seu aspecto visual. A técnica de lixamento da superfície empregada foi a manual, com lixa d'água de granulometria 320, 600 e 1200, respectivamente. Após a preparação da superfície, as amostras foram lavadas abundantemente com água destilada e colocadas no ultrassom com etanol e posteriormente água destilada para remoção de possíveis vestígios da lixa ou da própria liga. Após secadas em papel toalha fino, foram feitas microscopias ópticas, antes e depois de cada medida. Foram utilizados os aumentos de: 10 X, 100 X, 400 X e 600 X. O mesmo procedimento foi repetido em triplicata para as regiões estudadas: potencial de corrosão, zona passiva e repassivação.

### *Técnicas Eletroquímicas*

#### *Polarização Potenciodinâmica*

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

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

Conhecidos os valores de potenciais de corrosão, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) na amostra nos dois meios citados. Aplicou-se como potencial inicial o potencial de corrosão, observado na polarização e depois aproximadamente

nos potenciais de 1,5 V; 1,8 V e 2,5 V, com perturbação AC de amplitude igual a 10 mV numa faixa de frequência de 100 kHz a 10 MHz.

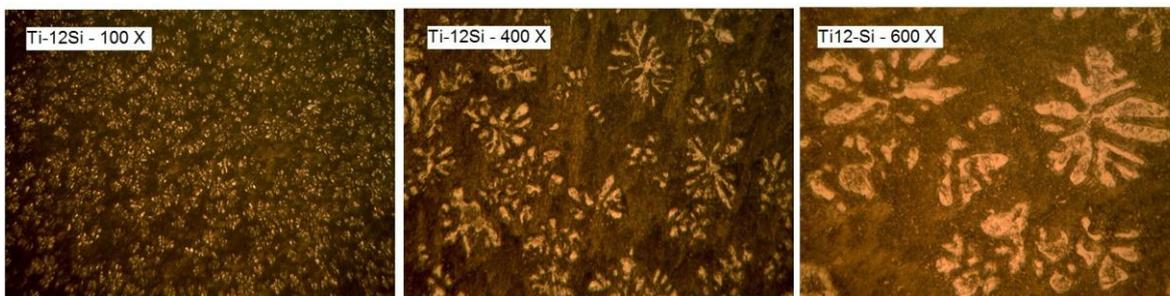
#### *Voltametria Cíclica (VC)*

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

### **Resultados e discussão**

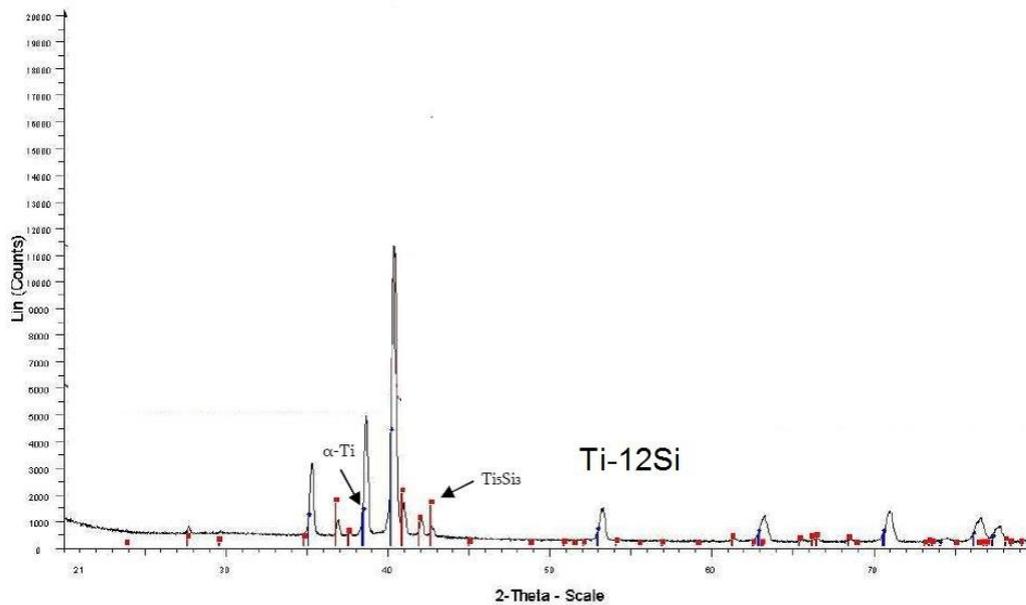
#### *Metalografia e Raios-X*

A amostra de Ti-12Si, foi submetida ao ataque em HF 0,5% (v/v), para posterior análise de suas estruturas, no Microscópio Óptico (MO). As microscopias da liga Ti-12Si foram feitas nos aumentos de 100, 400 e 600 X, conforme ilustra a Figura 4.



**Figura 4 - Micrografias ópticas da liga Ti-12Si, nos aumentos de 100, 400 e 600 X.**

Com a análise das micrografias e no diagrama de raios-X (Figura 5), observa-se uma estrutura do tipo colônia eutética, consistindo de uma mistura eutética finamente dividida de  $\alpha$ -Ti e  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , de acordo com o diagrama de fase de Ti-Si [6].

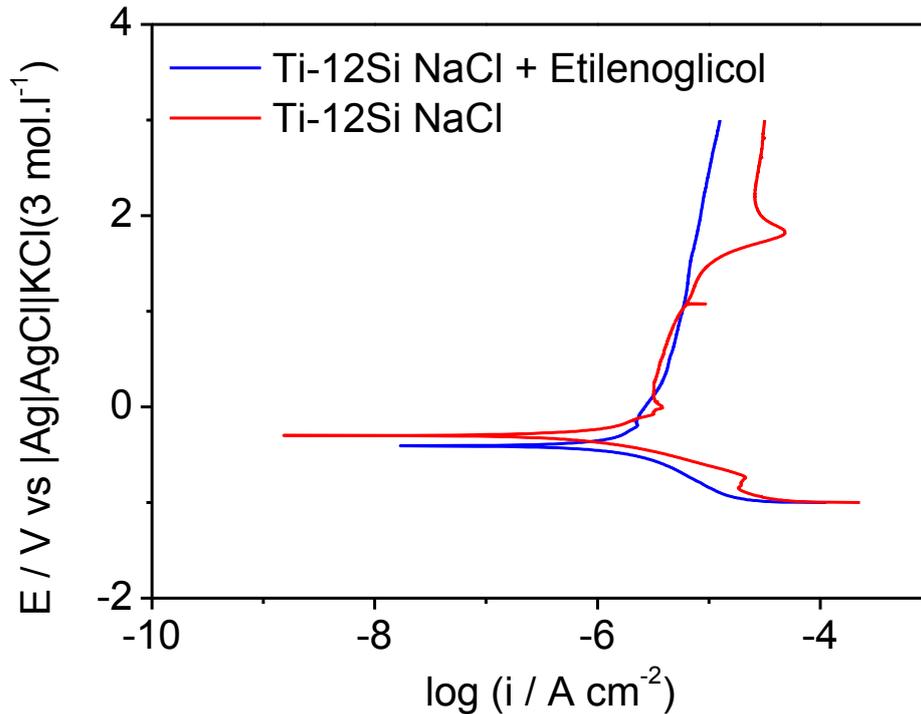


**Figura 5 - Diagrama de raios-X, para a liga Ti-12Si.**

As características das estruturas eutéticas podem variar de acordo com o corte da liga, e com o teor de silício. As partículas presentes nas microestruturas são quase equiaxiais e as ligas de Ti-Si possuem maior resistência do que o Ti puro [2]. Além disso, o aumento de  $Ti_5Si_3$ , no caso a liga de Ti-12Si aumenta a resistência à fadiga e formação de fissuras [7]. A partir das microestruturas, as propriedades de corrosão das ligas de Ti-Si devem ser correlacionadas com  $\alpha$ -Ti e  $Ti_5Si_3$  intermetálico.

### *Curvas de Polarização Anódica*

Na Figura 6 verifica-se um comparativo entre as curvas de Polarização Anódica obtidas para a liga Ti-12Si em NaCl 3,5% (m/v) e etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v). A fim de se estudar a influência do eletrólito na região passiva.



**Figura 6 - Curvas de Polarizações Anódicas para a liga Ti-12Si em etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5% (m/v), e NaCl 3,5 % (m/v) e  $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$ .**

Pode-se observar que para a liga Ti-12Si (Figura 6), em meio de etilenoglicol, existe uma região passiva que inicia logo após o potencial de corrosão e vai até 3 V sem alterações na corrente elétrica. Este fenômeno está associado ao meio em que o ensaio foi realizado, mostrando que não há uma grande agressividade do etilenoglicol na superfície do metal.

Já os ensaios realizados para as duas ligas em meio de NaCl 3,5 %, apresentam uma região passiva, logo após o potencial de corrosão. Esta região alcança potenciais próximos a 1,5 V, ocorrendo um pico de corrente que possivelmente está associada ao crescimento de uma nova camada de óxido, possivelmente de  $\text{TiO}_2$ , com estrutura diferente da primeira camada. A Tabela 1 apresenta os valores de  $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$ ,  $R_p$ , em NaCl 3,5 % (m/v) e etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v), retirados das curvas de polarização, para a liga de Ti-12Si.

**Tabela 1 - Parâmetros de Corrosão provenientes das curvas de polarização em NaCl 3,5 % (m/v) e etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5% (m/v)**

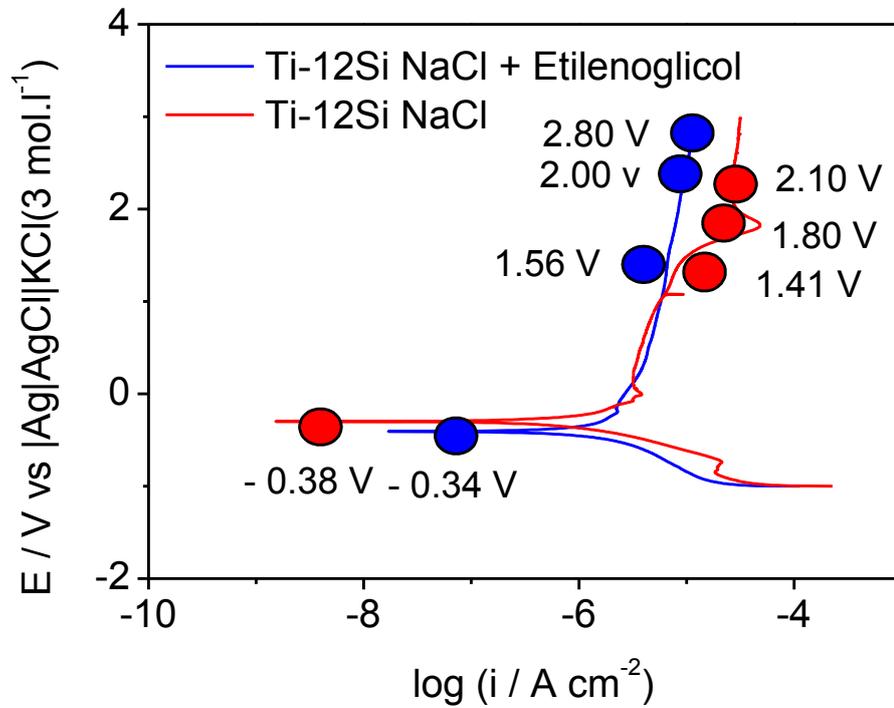
<b>Liga</b>	<b>Ecorr (V)</b>	<b>Icorr (<math>\mu\text{A cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Rp (<math>\text{k}\Omega \text{cm}^2</math>)</b>
<b>Ti-12Si - NaCl</b>	- 0,32	0,98	52,99
<b>Ti-12Si - NaCl + etilenoglicol</b>	- 0,38	0,72	65,84

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

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

De acordo com Silva [8], a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é considerada uma importante técnica de análise para a investigação do comportamento eletroquímico de filmes passivos [8].

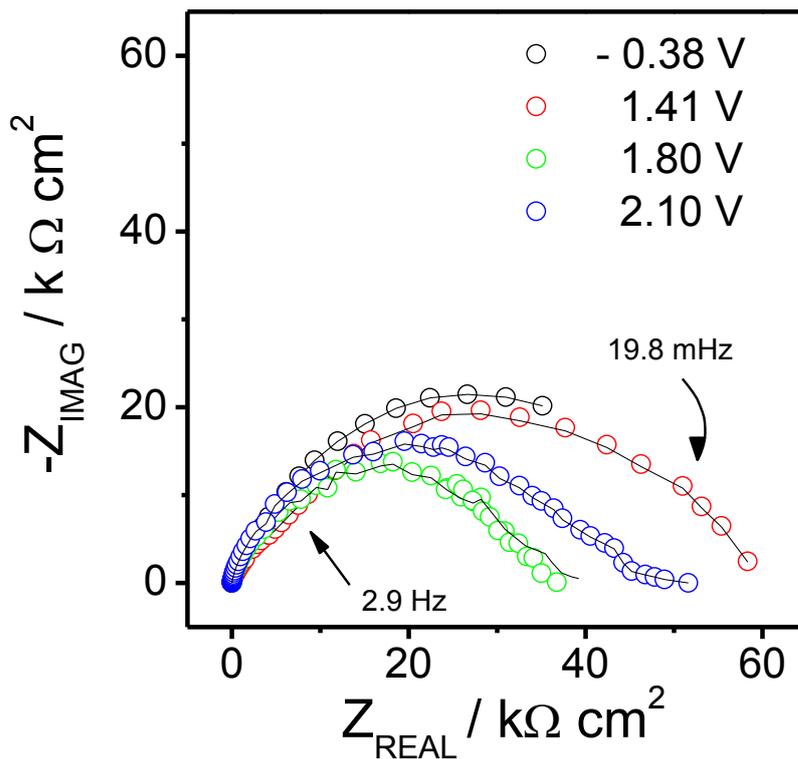
Os espectros de EIE foram medidos, logo após a polarização, até o respectivo potencial das regiões de passivação e repassivação para explicar os fenômenos ali associados, conforme ilustra a Figura 7. As medidas de EIE foram realizadas em NaCl 3,5% (m/v) e etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v), a partir do potencial de corrosão (Ecorr) até na região de 2,50 V (repassivação).



**Figura 7 - Esquema ilustrativo dos pontos de medidas de EIE. Polarizações Anódicas no intervalo de -1,0 V a 3,0 V e  $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$  em etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v) e NaCl 3,5 % (m/v).**

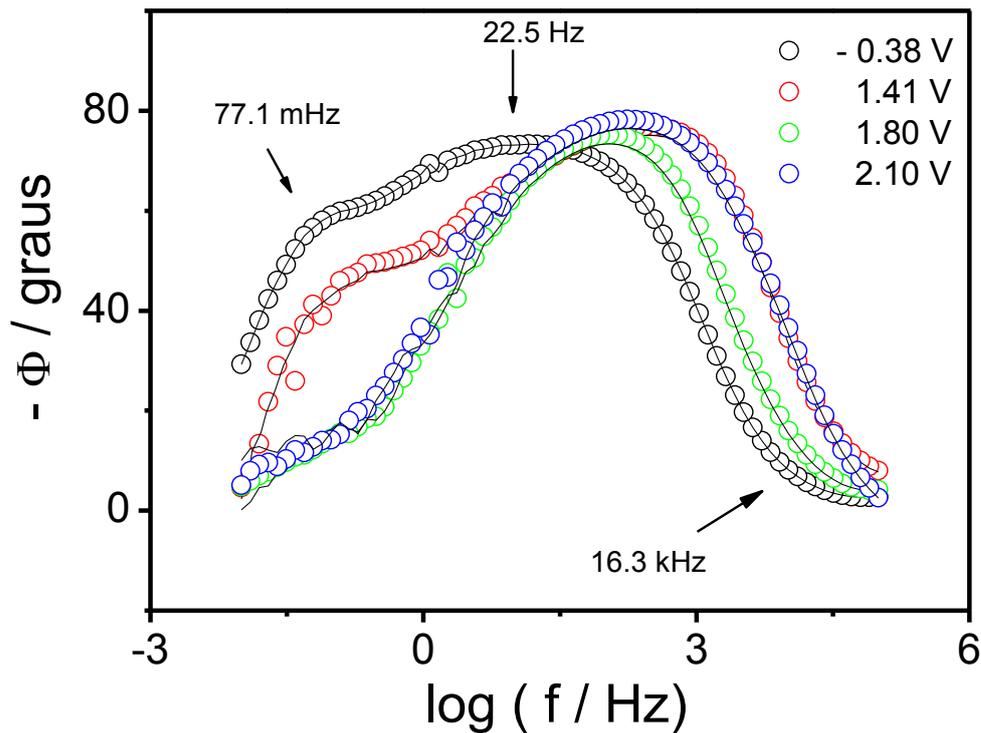
#### *Ti-12Si em NaCl*

As Figuras 8 e 9, apresentam os espectros de EIE, após polarização anódica para liga Ti-12Si em NaCl 3,5 % (m/v).



**Figura 8 - Diagrama de Nyquist, obtido em NaCl 3,5 % (m/v) para a liga Ti-12Si, no intervalo de - 0,38 V a 2,10 V.**

Pode-se observar na Figura 8, que os resultados no intervalo do potencial de corrosão (- 0,38 V) até 1,41 V, o arco capacitivo é ligeiramente maior que para os outros potenciais, devido ao filme de  $\text{TiO}_2$  existente na liga que se forma instantaneamente, em contato com o oxigênio presente no ar. A medida que se aumenta o potencial (no intervalo de - 1,41 a 1,80 V), ocorre uma diminuição na capacitância do filme, acarretando uma menor resistência do mesmo. Este fenômeno também provavelmente corresponde ao início de uma dissolução do metal no interior de poros ou a impedância da reação de liberação de oxigênio. Em potenciais acima do pico de corrente (2,10 V) ocorre um aumento na capacitância, indicando a formação do filme de óxido de  $\text{TiO}_2$  poroso formado. Segundo Ramires [9], a resistividade aparente do óxido decresce com o aumento de potencial, indicando que um óxido defeituoso existe a altos potenciais. Os valores de Handbook para a resistividade de  $\text{TiO}_2$  estão na faixa de  $10^{11}$  a  $10^{16} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$  [9,10].



**Figura 9 - Diagrama de Bode ângulo de fase vs  $\log(f)$ , obtidos em NaCl 3,5 % (m/v) para a liga Ti-12Si, no intervalo de -0,38 V a 2,10 V.**

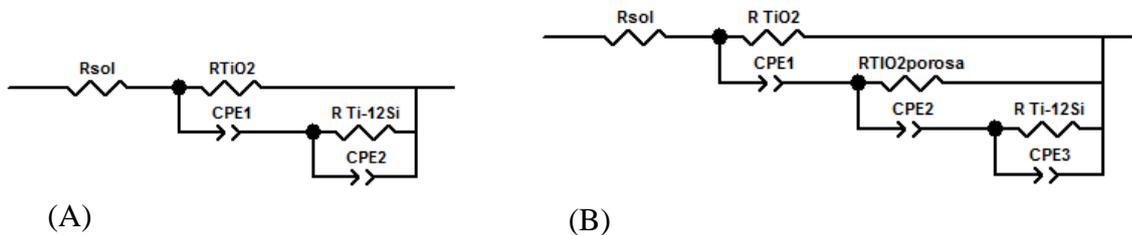
Nos diagramas de Bode ângulo de fase (Figura 9), pode se observar que no potencial de corrosão (-0,38 V), tem-se duas constantes de tempo. Sendo que com o aumento do potencial, chegando no potencial de 2,10 V, ocorre uma repassivação, onde há uma terceira constante, fundida com as duas anteriores ( $\text{TiO}_2$  e substrato). Em altas frequências as camadas de óxido ( $\text{TiO}_2$  compacta e  $\text{TiO}_2$  porosa) no potencial de repassivação, aumentaram sua homogeneidade, formando uma camada mais compacta e protegendo a liga.

#### *Circuitos elétricos equivalentes*

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

Nos circuitos simulados  $R_{sol}$  representa a resistência elétrica da solução,  $RTiO_2$  a resistência do filme de óxido de titânio, CPE1 é o elemento de fase constante 1, ou seja, a capacitância não ideal do filme de  $TiO_2$ ,  $RTi-Si$  é a resistência da liga Ti-Si e CPE2 a capacitância não ideal da liga Ti-Si.

Analisando os potenciais de - 0,38; 1,41 e 1,80 V como observado no espectro de Bode da Figura 9 existe apenas duas constantes de tempo sobrepostas parcialmente, sendo que  $RTiO_2$  corresponde ao filme de  $TiO_2$  formado espontaneamente em contato com o ar e  $RTi-12Si$  é referente ao substrato no caso a liga de Ti-12Si, como representado no circuito da Figura 10 (A). Porém no potencial de 2,10 V é observada na Figura 10 (B) uma terceira constante de tempo devido a repassivação sofrida pela liga.



**Figura 10 - Circuitos elétricos equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para a liga Ti-12Si. (A) Potenciais de - 0,38; 1,41; 1,80 e (B) 2,10 V.**

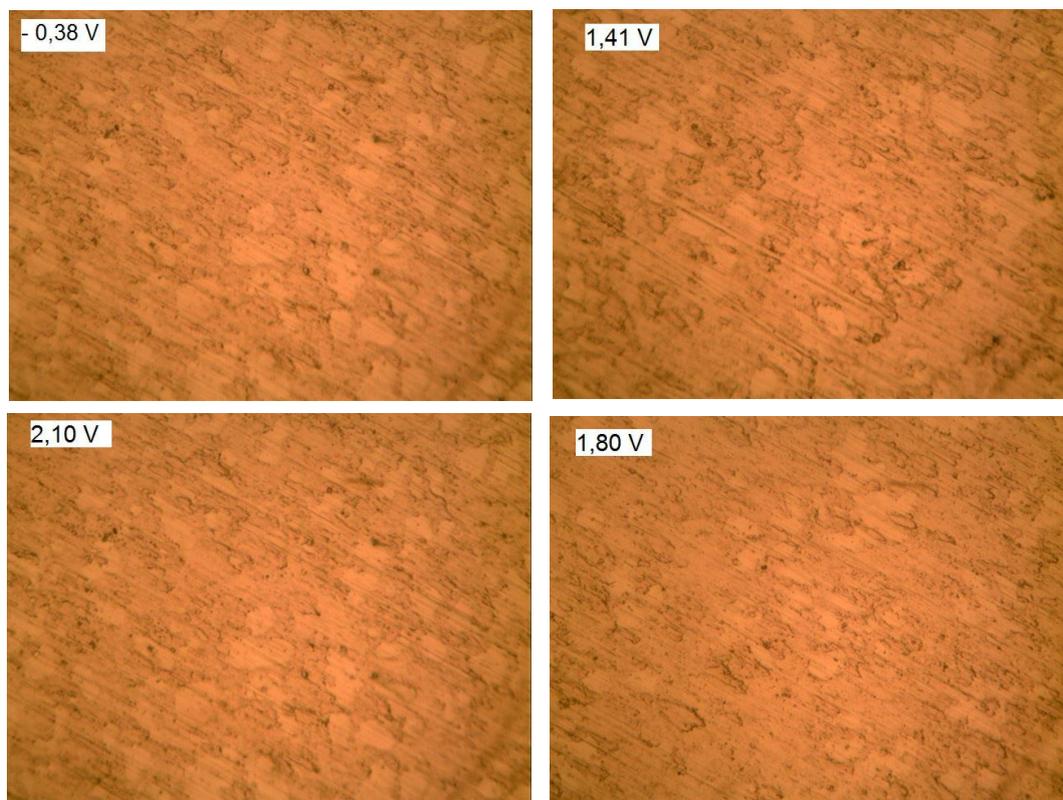
Na Tabela 2, podemos visualizar os valores dos ajustes dos circuitos elétricos para a liga Ti-12Si.

**Tabela 2 - Valores dos ajustes dos circuitos elétricos equivalentes realizado com os circuitos apresentados na Figura 10, para a liga Ti-12Si, em NaCl 3,5 % (m/v). Os erros estimados de cada elemento são dados entre parênteses, através da média aritmética da triplicata.**

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

Analisando a Tabela 2, pode-se notar que com o aumento do potencial aplicado há uma diminuição na resistência da solução como esperado, e também na resistência do filme de TiO<sub>2</sub> de  $9,48 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  em  $-0,38 \text{ V}$  para  $7,69 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  em  $1,80 \text{ V}$  comprovando a dissolução do filme de TiO<sub>2</sub> pela diminuição do arco de Nyquist na Figura 8. Sobretudo no potencial de  $2,10 \text{ V}$  a resistência do filme de TiO<sub>2</sub> é praticamente mantida constante sendo  $8,20 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , devido ao recobrimento parcial pela camada porosa de TiO<sub>2</sub>, como pode ser visto no espectro de Bode em baixa frequência da Figura 9, apresentando uma resistência de  $5,45 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  ocasionando também um pequeno aumento na impedância comprovado pelo aumento do espectro de Nyquist da Figura 8.

A Microscopia Óptica da liga Ti-12Si em NaCl 3,5 % (m/v) com aumento de 600 X após Polarização Potenciodinâmica e EIE, pode ser observada na Figura 11, a seguir.

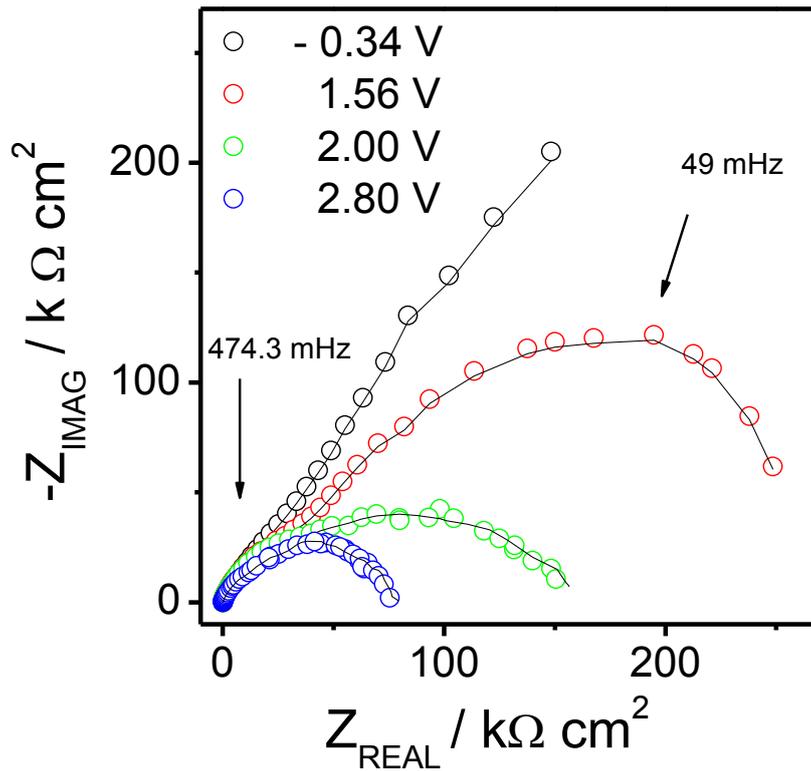


**Figura 11 - Microscopia Óptica com aumento de 600 X da liga Ti-12Si em NaCl 3,5 % (m/v) nos potenciais de: - 0,38; 1,41; 1,80 e 2,10 V.**

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

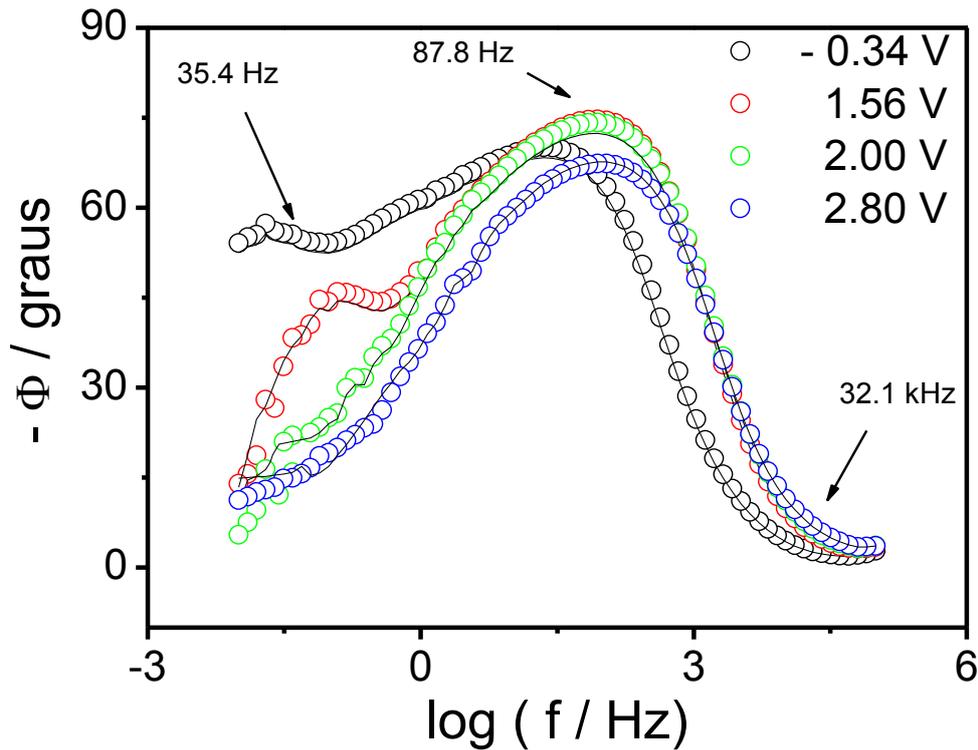
*Ti-12Si em NaCl + etilenoglicol*

As Figuras 12 e 13, apresentam os espectros de EIE, após polarização anódica para liga Ti-12Si em etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v).



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

Pode-se observar na Figura 12, que os resultados no potencial de corrosão (- 0,34V), até 1,56 V o arco capacitivo é mais pronunciado que para os outros potenciais, devido ao óxido existente na liga que se forma instantaneamente em decorrência ao oxigênio presente no ar. A medida que se aumenta o potencial para 2,00 V, ocorre uma diminuição na capacitância do filme, acarretando uma menor resistência do mesmo. Este fenômeno também provavelmente corresponde ao início de uma dissolução do metal no interior de poros ou a impedância da reação de liberação de oxigênio.



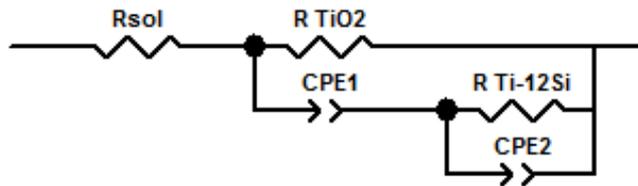
**Figura 13 - Diagrama de Bode ângulo de fase vs  $\log(f)$ , obtido em etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v) para a liga Ti-12Si, no intervalo de -0,34 V a 2,80 V.**

Nos diagramas de Bode ângulo de fase (Figura 13), pode se observar que nos potenciais de -0,34 V e 1,56 V há duas constantes de tempo. Indicando que nos primeiros potenciais existia uma camada de óxido, possivelmente a camada do filme de óxido de titânio que se forma espontaneamente em contato com o ar, no espectro em alta frequência. E a própria liga Ti-12Si na região de baixa frequência. Que com o aumento do potencial para 2,00 e 2,80V ambos os espectros de se aproximam permanecendo na região de alta frequência, indicando que apesar da dissolução de  $\text{TiO}_2$ , a liga também não sofreu corrosão.

#### *Circuito elétrico equivalente*

Nos potenciais de -0,34; 1,56; 2,00 e 2,80 V como observado nos espectros de Bode da Figura 13 existem apenas duas constantes de tempo sobrepostas parcialmente, sendo que  $R_{\text{TiO}_2}$  corresponde ao filme de  $\text{TiO}_2$  formado espontaneamente em contato com o ar e  $R_{\text{Ti-12Si}}$  referente ao substrato no caso a liga de Ti-12Si, como representado no circuito da Figura

10. Diferentemente do meio em NaCl, em etilenoglicol no potencial de 2,60 V novamente, não é observada a terceira constante de tempo, com estrutura porosa em relação ao filme de óxido de titânio, devido a formação de um filme orgânico pelo etilenoglicol sobre a liga, impedindo a repassivação, comprovado pelos diagramas de Bode na Figura 13.



**Figura 14 - Circuito elétrico equivalente, utilizado para ajustar os dados experimentais para a liga Ti-12Si. Potenciais de: - 0,34; 1,56; 2,00 e 2,80 V.**

Na Tabela 3 são apresentados os valores dos ajustes do circuito elétrico para a liga Ti-12Si.

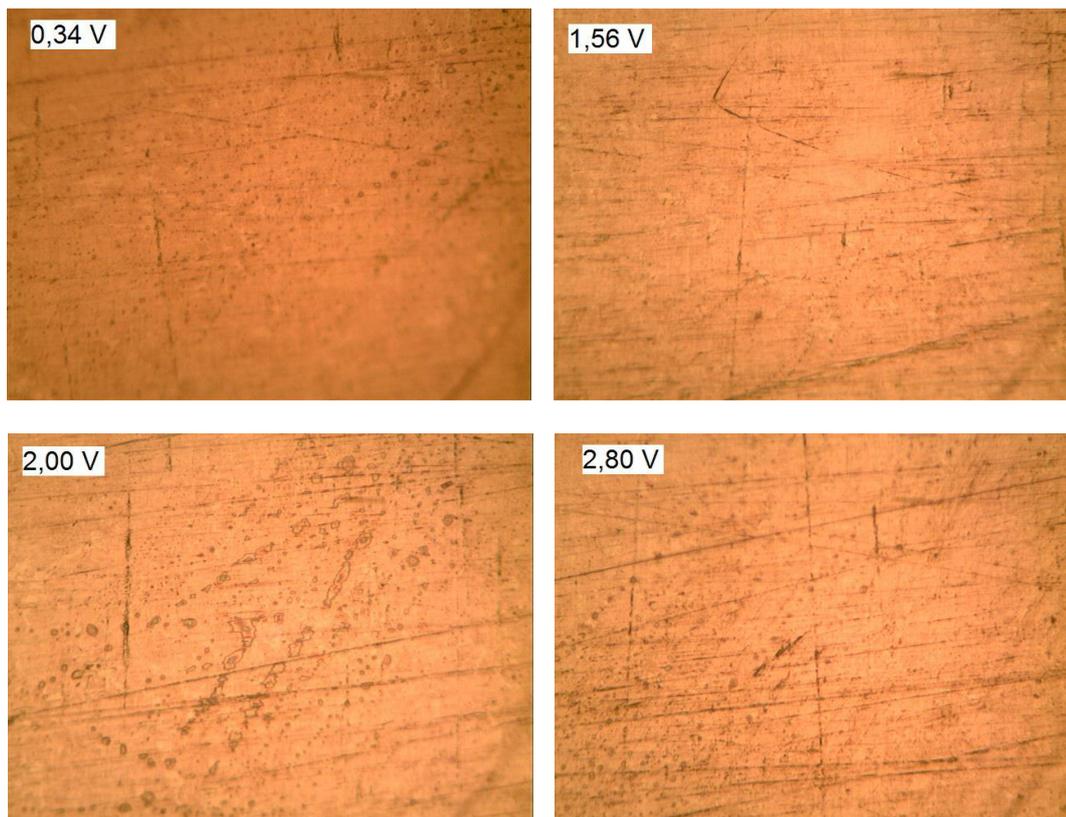
**Tabela 3 - Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com o circuito apresentado na Figura 14, para a liga Ti-12Si, em etilenoglicol 40 % (v/v). Os erros estimados de cada elemento são dados entre parênteses.**

Potencial (V)	- 0,34	1,56	2,00	2,80
<b>Rs (<math>\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	4,30 (0,009)	4,33 (0,013)	4,26 (0,009)	4,70 (0,013)
<b>CPE<sub>1</sub>-T (<math>\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(\alpha-1)}</math>)</b>	75.110 (3.633,6)	28.978 (1,30)	15.185 (318,52)	12.894 (367,48)
<b>CPE<sub>1</sub>-P (<math>\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(\alpha-1)}</math>)</b>	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>R TiO<sub>2</sub> (<math>\text{k}\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	$9,08 \cdot 10^{-3}$ (95,35.10 <sup>-5</sup> )	$8,48 \cdot 10^{-3}$ (5,77.10 <sup>-5</sup> )	$7,69 \cdot 10^{-3}$ (2,63.10 <sup>-5</sup> )	$2,42 \cdot 10^{-3}$ (1,88.10 <sup>-4</sup> )
<b>CPE<sub>2</sub>-T (<math>\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(\alpha-1)}</math>)</b>	10.559 (201,68)	3.886,8 (98,93)	1.688,1 (55,40)	20.945 (127,4)
<b>CPE<sub>2</sub>-P (<math>\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{(\alpha-1)}</math>)</b>	0,6	0,65	0,8	0,8
<b>R Ti-12Si (<math>\text{k}\Omega\text{cm}^2</math>)</b>	$7,79 \cdot 10^{-3}$ (2,1.10 <sup>-4</sup> )	$7,60 \cdot 10^{-3}$ (2,86.10 <sup>-4</sup> )	$3,17 \cdot 10^{-3}$ (1,30.10 <sup>-4</sup> )	$2,42 \cdot 10^{-3}$ (1,88.10 <sup>-4</sup> )
<b>X<sup>2</sup> (10<sup>-3</sup>)</b>	1,1	1,4	0,8	1,4

Com o aumento do potencial aplicado há um aumento na resistência da solução e uma diminuição gradativa na resistência do filme de TiO<sub>2</sub> de  $9,08 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  em - 0,34 V para  $7,69 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  em 2,00 V. Comprovando a dissolução do filme de TiO<sub>2</sub> pela diminuição do arco de Nyquist na Figura 12. Também diferentemente do que ocorre em NaCl, em etilenoglicol no potencial de 2,60 V a resistência do filme de TiO<sub>2</sub> reduz para  $2,42 \cdot 10^{-3} \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , ocorrendo a formação do filme de etilenoglicol sobre o filme de TiO<sub>2</sub>, que adere na

camada de  $\text{TiO}_2$  que com o aumento do potencial aplicado é removido parcialmente o filme duplo etilenoglicol/ $\text{TiO}_2$  ocasionando um pequeno decréscimo na impedância (Figura 13).

A Microscopia Óptica da liga Ti-12Si em etilenoglicol 40% (v/v) com aumento de 600 X após Polarização Potenciodinâmica e EIE, pode ser observada na Figura 15, a seguir.



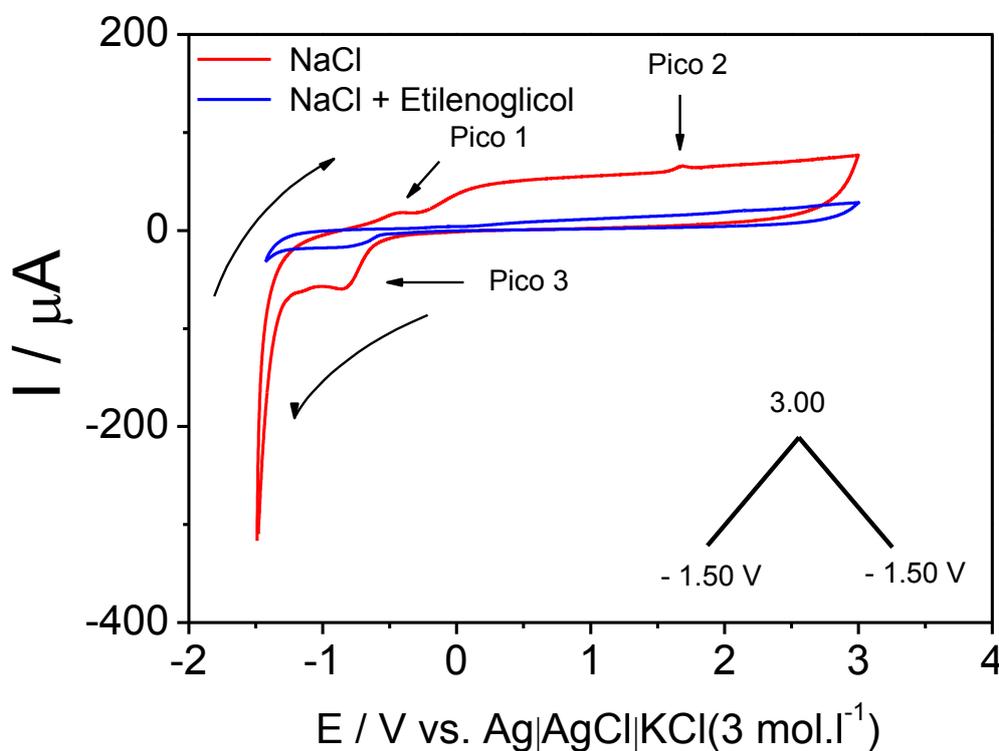
**Figura 15 - Microscopia Óptica com aumento de 600 X da liga Ti-12Si em etilenoglicol 40 % (v/v) em NaCl 3,5 % (m/v) nos potenciais de: - 0,34; 1,56; 2,00 e 2,80 V.**

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

### *Estudos Voltamétricos*

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

A Figura 16 mostra os voltamogramas cíclicos para a liga Ti-12Si, em NaCl 3,5 % (m/v) e etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5% (m/v). Onde em ambas as ligas citadas em NaCl 3,5% (m/v) são observados dois picos anódicos e um pico catódico, e em etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5% (m/v) não é observado pico na região anódica e catódica.

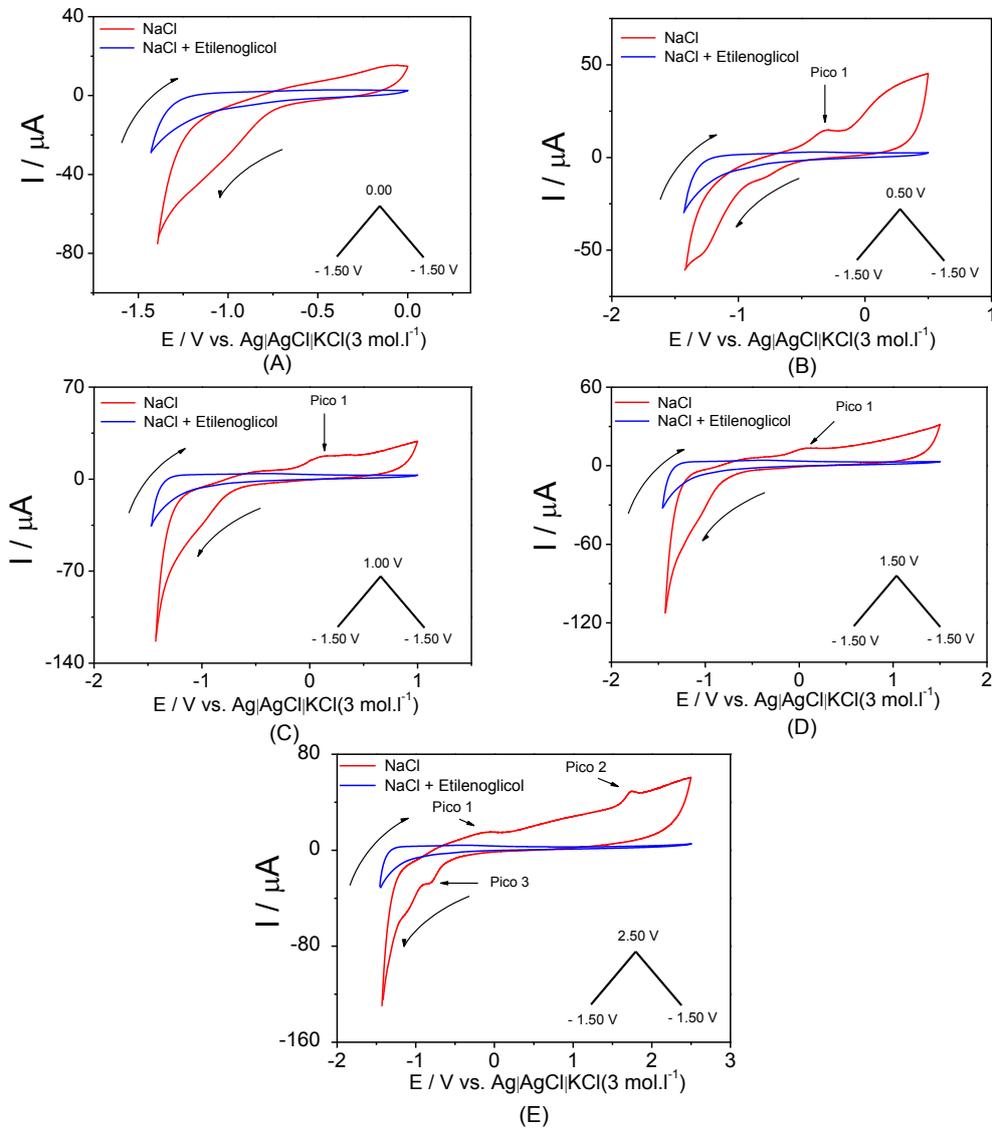


**Figura 16 - Voltamogramas Cíclicos da liga Ti-12Si, no intervalo de - 1,50 a 3,00 V,  $v = 25, 50, 75$  e  $100 \text{ mVs}^{-1}$  em NaCl 3,5 % (m/v) e etilenoglicol 40% (v/v) em NaCl 3,5% (m/v).**

Analisando a Figura 16, nota-se em NaCl 3,5% (m/v) o primeiro pico (pico 1) de oxidação ocorre a - 0,29 V, com corrente de pico de 21,61 μA. Estes picos estão relacionados à oxidação do hidrogênio adsorvido na rede cristalina do titânio. Esta adsorção ocorre quando se aplicam potenciais próximos aos de descarga de hidrogênio. Outra região interessante é

uma região de ativação que ocorre entre os potenciais de 0,00 V até próximo a 0,50 V. Nesta fase ocorre o começo de formação e crescimento do filme de  $\text{TiO}_2$  na superfície metálica, juntamente com a oxidação de  $\text{TiO}$  e  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , que ocorrem naturalmente nestas ligas. Um segundo pico anódico (pico 2) é observado em potenciais de 1,68 V, e corrente anódica de 134,46  $\mu\text{A}$ . É possível que estes picos correspondam ao aumento de espessura da camada de óxido formada na superfície.

Na porção catódica do voltamograma observa-se um pico (pico 3) em - 0,91 V, e corrente catódica de - 83,56  $\mu\text{A}$ . Para se conhecer as origens dos picos catódicos observados a - 0,91 V foram realizados cortes de potencial em várias regiões dos voltamogramas cíclicos, da Figura 16. Os quais podem ser analisados na Figura 17.



**Figura 17 - Voltamogramas cíclicos da liga Ti-12Si,  $v = 25\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a) corte 0,00 V b) corte 0,5 V c) corte 1,0 V d) corte 1,50 V e) corte 2,50 V.**

Os gráficos (Figura 17 A, B, C, D e E) mostraram que estes picos se iniciam na região de 1,5 V, isto indica que ocorre uma redução parcial do óxido de titânio formado na superfície do material. A polarização catódica pode produzir um decréscimo na camada de óxido do

---

titânio. Este fato é explicado pela eletroredução parcial de Ti (IV) a potenciais próximos a reação de descarga de hidrogênio.

## Conclusões

---

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

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

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

As medidas de EIE demonstram que a liga Ti-12Si em NaCl 3,5% possui um comportamento com três constantes de tempo de acordo com os espectros de Bode (Figura 9), onde possivelmente se associam a um modelo composto do substrato (liga Ti-12Si) sobreposto de duas camadas de óxido sobre a superfície, sendo a camada inicial compacta e uma nova camada de um filme de óxido mais poroso, principalmente de  $TiO_2$ . O que é comprovado pelos espectros de Nyquist da liga de Ti-12Si (na Figura 8), pois os arcos diminuem sucessivamente, exceto na região de 2,50 V, que é o potencial de repassivação, onde ocorre um pequeno aumento devido a formação da camada porosa. Já em etilenoglicol nota-se uma diminuição sucessiva dos espectros de Nyquist das liga Ti-12Si (na Figura 12), até o potencial de repassivação (região de 2,50 V) caracterizando a ausência da formação do filme de óxido poroso de  $TiO_2$ . Onde nota-se nos diagramas de Bode apenas duas constantes de tempo para a liga Ti-12Si (nas Figuras 13). Fato este que se deve ao solvente orgânico citado, aderir na superfície da liga impedindo a formação do novo filme de  $TiO_2$  poroso em quantidade suficiente para haver uma repassivação como em NaCl 3,5%.

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

material contra a corrosão, porém mais uniformemente sem a presença de picos nos voltamogramas.

### Referências bibliográficas

---

- [1] JIANG, Z.; DAI, X.; MIDDLETON, H. Effect of silicon on corrosion resistance of Ti–Si alloys. **Materials Science and Engineering**, v. B176, p. 79–86, 2011.
- [2] VOJTECH, D; BÁRTOVÁ, B.; KUBATIK, T. High temperature oxidation of titanium–silicon alloys. **Materials Science and Engineering**, v. A361, p. 50–57, 2003.
- [3] DEGUCHI, T.; CHIKAMORI, K.; KYO, K.; OGAWA, A. **Proceedings of the 2003 Annual Meeting of the Japan Society for Precision Engineering**, p.338, 2003.
- [4] DEGUCHI, T.; CHIKAMORI, K. **Proceedings of the 2005 Annual Meeting of the Japan Society for Precision Engineering**, p. 539, 2005.
- [5] FUSHIMI, K.; HABAZAKI, H. Anodic dissolution of titanium in NaCl-containing ethylene glycol. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3371–3376, 2009.
- [6] MASSALSKI, T. B. Binary Alloy Phase Diagrams, **American Society for Metals, Metals Park (OH)**, 1990.
- [7] BERMINGHAM, M.J.; MCDONALD, S.D.; DARGUSCH, M.S.; ST JOHN, D.H. **Scripta Mater.** v. 58, p. 1050, 2008
- [8] SILVA, ALEKSANDRA GOUVEIA SANTOS GOMES DA. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2007.
- [9] RAMIRES, I. **Estudo dos mecanismos de corrosão empregando espectroscopia de impedância eletroquímica dos biomateriais: titânio e ligas metálicas a base de Ti-Al**. Araraquara, 2002. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.
- [10] HANDBOOK of Chemistry and Physics, 64th ed., R.C. Weast, **Chemical Ruber Publishing Co.**, Boca Raton, FL, p.E-55,1984.