

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MONALISA BANDEIRA VALENTIM

Caracterização e resistência à corrosão do titânio grau 2 submetido ao tratamento de
nitretação a laser

Lorena
2022

MONALISA BANDEIRA VALENTIM

Caracterização e resistência à corrosão do titânio grau 2 submetido ao tratamento de nitretação a laser

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração de Materiais Convencionais e Avançados

Orientador: Miguel Justino Ribeiro Barboza

Coorientadora: Célia Regina Tomachuk dos Santos Catuogno

Versão Corrigida

Lorena

2022

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema
Automatizada Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Valentim, Monalisa Bandeira

Caracterização e resistência à corrosão do titânio grau 2 submetido ao tratamento de nitretação a laser / Monalisa Bandeira Valentim; orientador Miguel Justino Ribeiro Barboza - Versão Corrigida. - Lorena, 2022.

105 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2022

1. Titânio. 2. Corrosão. 3. Nitretação. 4. Laser.
I. Título. II. Barboza, Miguel Justino Ribeiro, orient.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Elaine e João, por todo apoio, compreensão e amor, ao longo de toda minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza, pelas melhores aulas que já tive o prazer de assistir, por me orientar pacientemente, pela liberdade, compreensão e incentivo ao longo do processo de mestrado. Especialmente a sua esposa Michele, por realizar toda ponte de comunicação ao longo desse processo.

A Dra. Graziela da Silva Savonov e todos os seus colaboradores, a minha gratidão e admiração, pelos ensinamentos, ajuda e acompanhamento dos meus experimentos.

A todos os alunos, técnicos de laboratório e pessoas que me receberam tão bem e me acompanharam nessa jornada no DEMAR.

A minha coorientadora Prof^a. Dr^a. Célia Regina Tomachuk dos Santos Catuogno pelas correções necessárias, e pelo acompanhamento ao longo do mestrado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de mestrado concedida.

“Aprendi a ser o máximo possível de mim mesmo.”

Nelson Rodrigues

RESUMO

VALENTIM, M. B. **Caracterização e resistência à corrosão do titânio grau 2 submetido ao tratamento de nitretação a laser.** 105p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

O titânio se destaca por suas boas propriedades para fins estruturais, mas também por sua excepcional resistência à corrosão em relação a uma extensa faixa de soluções aquosas e em diferentes temperaturas. Esse trabalho tem por objetivo uma avaliação comparativa do comportamento em corrosão do titânio grau 2 sem tratamento e com tratamento de nitretação a laser de CO₂, em meios compostos por NaCl 3,5 % em massa e HCl 2 mol/L, em temperaturas de 25 °C e 60 °C. Para as análises de superfície foram utilizadas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os parâmetros utilizados para o tratamento de laser foram 100 W (potência), 30 mm/s (velocidade de varredura) e 2 bar (vazão de gás nitrogênio). A zona fundida da camada tratada mediu $14,99 \pm 3,90 \mu\text{m}$, a análise de campo por EDS comprovou a presença de nitrogênio, assim como os resultados em DRX determinaram a presença de TiN e as imagens em MEV mostraram a presença de heterogeneidades na superfície. O material sem tratamento apresentou o melhor desempenho nos ensaios eletroquímicos, atingindo o menor valor de *icorr* na solução de NaCl 3,5 % a 25 °C, sendo de $6,7 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$. Embora o titânio grau 2 com tratamento tenha apresentado valor de *icorr* de $7,2 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ com 77 % de eficiência frente a mesma condição sem tratamento, os resultados em EIS confirmam baixa capacidade protetiva da camada de nitreto de titânio ao longo do tempo de ensaio. Os resultados dos ensaios eletroquímicos são corroborados pela análise em MEV, onde se constatou a dissolução de parte da camada nitretada nas condições a 60 °C. Os resultados deste trabalho indicam que o tratamento de nitretação a laser contribuiu para resistência a corrosão do titânio grau 2 somente nos momentos iniciais do ensaio, aumentando os valores de resistência de ambos os eletrólitos (*R_s* e *R_{sN}*) em até 15 vezes, mas esse desempenho não se mantém por conta das heterogeneidades presentes na superfície.

Palavras-chave: Titânio. Corrosão. Nitretação. Laser.

ABSTRACT

VALENTIM, M. B. **Characterization and corrosion resistance of grade 2 titanium subjected to laser nitriding treatment.** 105p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

The titanium stands out for its good properties regarding structural purposes but also for its exceptional corrosion resistance against a wide range of aqueous solutions and different temperatures. This work's objective is a comparative evaluation of the corrosion behavior of titanium grade 2 without treatment and nitrided by CO₂ laser in media composed of NaCl 3.5 % by mass and HCl 2 M at the temperatures of 25 °C and 60 °C. For the surface analysis techniques of X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) were used. The parameters used for the laser treatment were 100 W (power), 30 mm/s (scanning speed) and 2 bar (nitrogen gas flow). The fused zone of the nitrided layer measured $14.99 \pm 3.90 \mu\text{m}$. The EDS field analysis proved the presence of nitrogen as well as the XRD results determined the presence of TiN and the SEM images showed the presence of surface heterogeneities. The titanium grade 2 on its untreated condition showed the best performance in electrochemical tests reaching the lowest *icorr* value in the 3.5 % NaCl solution at 25 °C being $6.7 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. Although the titanium grade 2 with treatment presented an *icorr* value of $7.2 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ with 77 % efficiency under the same untreated condition the EIS results confirm the low protective capacity of the titanium nitride layer. The results of the electrochemical tests are corroborated by the SEM analysis which found the dissolution of a part of the nitrided layer under conditions at 60 °C. The results of this work indicate that the laser nitriding treatment contributed to the corrosion resistance of titanium grade 2 only in the initial moments of the test increasing the resistance values of both electrolytes (*R_s* and *R_{sN}*) but this performance is not maintained due to the heterogeneities present on the surface.

Keywords: Titanium. Corrosion. Nitriding. laser.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico relacionando densidade de potência e tempo de interação, para diferentes processos.	28
Figura 2 - Desenho esquemático da configuração de uma estação para nitretação a laser..	29
Figura 3 – Ti-CP, seção transversal de uma camada nitretada.	29
Figura 4- Célula eletroquímica e equipamentos para ensaio de corrosão.....	33
Figura 5 - Curva de polarização e regiões principais.....	34
Figura 6 – Interface metal passivado/solução com representação de um circuito elétrico equivalente	36
Figura 7 - Comportamento $\Delta E-i$	37
Figura 8 - Circuito elétrico equivalente para uma IE, onde R_e representa a resistência do eletrólito, C_{dc} a capacitância da dupla camada elétrica e R_p a resistência a polarização dessa camada.....	38
Figura 9 - Representação gráfica de Nyquist, onde em Y tem-se a parte imaginária da impedância ($-Z_i$) e em X, a parte real (Z_r).....	39
Figura 10 - Representação gráfica de Bode, $\text{Log } \omega$ versus $\text{log } Z $	39
Figura 11 - Representação gráfica de Bode, $\text{Log } \omega$ versus $-\phi$	40
Figura 12 – Fluxograma com as atividades envolvendo o titânio grau 2 com e sem tratamento de nitretação a laser de CO_2	41
Figura 13 - Trilha do laser de CO_2 na amostra de Ti-G2.	43
Figura 14 - Desenho esquemático dos equipamentos utilizados no ensaio eletroquímico, contendo potenciostato/galvanostato, computador e célula eletroquímica.....	45
Figura 15 - Suporte em teflon desmontado, utilizado na célula eletroquímica para acoplar o eletrodo trabalho.	46
Figura 16 – Amostra preparada até lixa grana # 1200 na imagem (a), utilizada nos ensaios eletroquímicos. E suas respectivas dimensões na imagem (b).	47
Figura 17 – Imagem obtida por Microscopia Óptica (MO) do Ti-G2 sem tratamento, mostrando grãos equiaxiais não homogêneos e a presença de maclas.	48
Figura 18 – Micrografia obtida por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície lixada, pré-ensaio de corrosão, do Ti-G2 sem tratamento.	49
Figura 19 - Fotografia da amostra com tratamento a laser de CO_2	50
Figura 20 – Micrografias obtidas em MO do Ti-G2 com tratamento na figura (a) e em detalhe a camada tratada pelo laser de CO_2 mostrando dendritas, na figura (b).	51

Figura 21 – Micrografia obtida por MO do Ti-G2 CT evidenciando a formação de ripas de martensita, formadas por conta do alto gradiente térmico provocado pelo feixe de laser. ...	52
Figura 22 - Imagem da nitretação realizada em corpos de prova para ensaio de fadiga, com os mesmos parâmetros utilizados nesse trabalho, exibindo um feixe de laser de alto brilho, sem faíscas.	53
Figura 23 - Micrografia obtida por MO exibindo a superfície do Ti-G2 tratada a laser.	55
Figura 24 - Micrografia obtida por MO exibindo a superfície Ti-G2 tratada a laser, com porosidades e trincas pós-tratamento. Onde as micro trincas entre as crateras são destacadas por setas vermelhas.	55
Figura 25 – Micrografia obtida por MO do Ti-G2 evidenciando a superfície porosa causada pelo escape de nitrogênio.	56
Figura 26 – Micrografia obtida por MO do Ti-G2 mostrando a demarcação dos pontos onde foram realizadas análises por EDS na superfície com tratamento.	57
Figura 27 - Micrografia obtida por MO, mostrando a camada tratada a laser (ZF), com medições de espessura.	58
Figura 28 - Micrografia obtida por MO da camada tratada a laser (ZF), com medições de comprimento e espessura das dendritas.	59
Figura 29 - Difratoograma de raios X (DRX) do titânio grau 2 sem tratamento.	60
Figura 30 - Difratoograma de raios X (DRX) obtido para titânio grau 2 Sem tratamento (Ti-G2 ST), e após ensaio de corrosão, em solução de NaCl e HCl nas temperaturas de 25 °C e 60 °C.	61
Figura 31 - Difratoograma de raios X (DRX) obtido para titânio grau 2 com tratamento de nitretação (Ti-G2 CT), e após ensaio de corrosão em solução de NaCl e HCl e nas temperaturas de 25 °C e 60 °C.	62
Figura 32 - Monitoramento de potencial em circuito aberto durante 3 h de imersão em soluções de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L, sem tratamento (ST) e com nitretação a laser (CT), (a) a 25 °C e, (b) a 60 °C.	64
Figura 33 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica obtidas para o titânio grau 2 sem tratamento (ST) e com tratamento superficial (CT) em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L. a) 25 °C. b) 60 °C.	67
Figura 34 - Diagrama de Nyquist para o Ti-G2 obtido em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L em temperatura de 25 °C, com tratamento e sem tratamento.	74
Figura 35 - Diagrama de Nyquist para o Ti-G2 obtido em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L em temperatura de 60 °C, com tratamento e sem tratamento.	75

Figura 36 - Diagramas de Bode para o Ti-G2 obtido em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L em temperatura de 25 °C, com tratamento e sem tratamento.	76
Figura 37 - Diagramas de Bode para o Ti-G2 obtidos em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L em temperatura de 60 °C, com tratamento e sem tratamento.	77
Figura 38 - a) Desenho esquemático da interface eletrodo/solução proposta para Ti-G2 quando imerso em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L a 25 °C e NaCl 3,5% à 60 °C. b) Circuito elétrico equivalente utilizado pra representar o processo eletroquímico.....	82
Figura 39 – a) Desenho esquemático da interface eletrodo/solução proposta para Ti-G2 quando imerso em solução de HCl 2 mol/L a 60 °C. b) Circuito elétrico equivalente utilizado para representar o processo eletroquímico.....	83
Figura 40 - Desenho esquemático exibindo o circuito elétrico equivalente utilizado para representar a superfície do Ti-G2 com tratamento, em interação com a solução aquosa.	84
Figura 41 – Micrografias obtidas por MEV do Ti-G2 após ensaio eletroquímico (imersão por 3h + EIS+ curva de polarização potenciodinâmica) realizado em solução de NaCl 3,5% ST à 25 °C.....	85
Figura 42 – Micrografia obtidas por MEV após ensaio eletroquímico (imersão por 3h + EIS+ curvas de polarização potenciodinâmica) da condição HCl 2M ST à 25 °C.....	86
Figura 43 - Micrografia obtidas por MEV após ensaio eletroquímico (imersão por 3h + EIS+ curvas de polarização potenciodinâmica) da condição NaCl 3,5% ST à 60 °C.	87
Figura 44 - Micrografia obtidas por MEV após ensaio eletroquímico (imersão por 3h + EIS+ curvas de polarização potenciodinâmica) da condição HCl 2M ST à 60 °C.....	87
Figura 45 - MEV após ensaio eletroquímico (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) da condição HCl 2M ST à 60 °C. Produtos de corrosão (a), imagem topográfica da superfície com os produtos (b).....	88
Figura 46 - EDS produtos de corrosão, HCl 2M ST à 60 °C.....	88
Figura 47 - Produtos de corrosão (a) e (b), após (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição HCl 2M ST à 60 °C.	89
Figura 48 - Ti-G2 CT (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição NaCl 3,5 CT à 25 °C.....	90
Figura 49 - Ti-G2 CT (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição HCl 2M CT à 25 °C.	91
Figura 50 - Crateras de maior profundidade, Ti-G2 CT na condição HCl 2M à 25 °C.....	92
Figura 51 - Ti-G2 CT (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição NaCl 3,5% CT à 60 °C.....	93

Figura 52 - Ti-G2 CT, imagem em MEV da superfície corroída pelo NaCl 3,5% à 60 °C.	93
Figura 53 - Ti-G2 CT (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição HCl 2M CT à 60 °C.	94
Figura 54 - Ti-G2 CT (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição HCl 2M CT à 60 °C, em detalhe.....	95
Figura 55 - Ti-G2 CT com aspecto descamado (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição HCl 2M CT à 60 °C.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do titânio comercialmente puro de acordo com a norma ASTM F67:13	23
Tabela 2 - Propriedades do titânio comercialmente puro.	24
Tabela 3 - Composição química do titânio grau 2.	41
Tabela 4 - Parâmetros utilizados na nitretação com laser de CO ₂	43
Tabela 5 – Concentrações de titânio e nitrogênio (% em massa) obtidos por MEV/EDS da Figura 26.	57
Tabela 6 – Valores de espessura da ZF e ZTA e de espessura e comprimentos das dentritas obtidos pelo <i>software</i> ImageJ do Ti-G2 com tratamento.	59
Tabela 7 – Valores de potencial de corrosão, <i>E_{corr}</i> , densidade de corrente de corrosão, <i>i_{corr}</i> , densidade de corrente de passivação obtido a 0,5 V/Ag AgCl, <i>i_{pass}</i> , inclinações <i>b_a</i> e <i>b_c</i> da reta de Tafel, para o Ti-G2 sem tratamento, obtidos da Figura 33 (a).	69
Tabela 8 - Valores de potencial de corrosão, <i>E_{corr}</i> , densidade de corrente de corrosão, <i>i_{corr}</i> , densidade de corrente de passivação obtido a 0,5 V/Ag AgCl, <i>i_{pass}</i> , inclinações <i>b_a</i> e <i>b_c</i> da reta de Tafel, para o Ti-G2 com tratamento, obtidos da Figura 33 (b).	69
Tabela 9 – Valores de Percentual de eficiência (<i>P_i</i>) para todas as condições TA (25 °C) e T60 (60 °C) calculados de acordo com a Equação (9).	71
Tabela 10 - Valores para os elementos de circuito elétrico equivalente, obtidos por meio de ajuste das curvas de EIS para o Ti-G2 ST, obtidos da Figura 34.	78
Tabela 11 - Valores para os elementos de circuito elétrico equivalente, obtidos por meio de ajuste das curvas de EIS para o Ti-G2 ST, obtidos da Figura 35.	79
Tabela 12 - Valores para os elementos de circuito elétrico equivalente, obtidos por meio de ajuste das curvas de EIS para o Ti-G2 CT, obtidos da Figura 34.	79
Tabela 13 - Valores para os elementos de circuito elétrico equivalente, obtidos por meio de ajuste das curvas de EIS para o Ti-G2 CT, obtidos da Figura 35.	79

LISTAS DE SÍMBOLOS

ba	declive de Tafel anódico
bc	declive de Tafel catódico
Cdc	Capacitor
E	Potencial resultante da polarização
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_e	Potencial de equilíbrio
Gel	Energia livre eletroquímica
i_o	Densidade de corrente de troca
i	Densidade de corrente resultante
a	Densidade de corrente de troca anódica
i_c	Densidade de corrente de troca catódica
I_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
I_{pass}	Densidade de corrente de passivação
I	Corrente elétrica
k	constante
Q	Energia de ativação
q	carga elétrica
T	Temperatura
t	Tempo
R	Constante dos gases perfeitos
ϕ	potencial elétrico.
Z	Impedância
Z_i	Impedância/parte imaginária
Z_r	Impedância/parte real
η	Sobretensão
ΔG	Energia livre química
ΔE	Diferença de potencial de eletrodo
ΔI	Variação de corrente
$\omega_{máx}$	Frequência angular máxima
ω	Frequência angular

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CCC	Cúbica de corpo centrado
cps	corpos de prova
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
FeTiO ₃	Ilmenita
HC	Hexagonal Compacta
IE	Interface Eletroquímica
OCP	potencial de circuito aberto
Rpor	Resistência da camada porosa
Rpass	Resistência da camada mais densa
RpN	Resistência da camada porosa nitretada
RpassN	Resistência da camada mais densa
Rs	Resistência da solução
RsN	Resistência da solução
Re	Resistência do eletrólito
Rtc	Resistor
Rp	Resistência à polarização
TiO ₂	Rutilo
TiN	Nitreto de titânio
Ti-G2	titânio grau 2
Ti-G2 ST	titânio grau 2 sem tratamento
Ti-G2 CT	titânio grau 2 com tratamento
TiCl	Tetracloroeto de titânio
Ti-CP	titânio comercialmente puro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 TITÂNIO – HISTÓRICO, CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES	22
2.1.1 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO	25
2.2 TRATAMENTOS A LASER	26
2.2.1 NITRETAÇÃO À LASER	28
2.3 CORROSÃO.....	31
2.3.1 POLARIZAÇÃO	31
2.3.1.1 POTENCIAL DE CORROSÃO, MEDIDAS DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO E CURVA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.	32
2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 TITÂNIO GRAU 2.....	41
3.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	42
3.4 NITRETAÇÃO COM LASER DE CO ₂	42
3.5 ENSAIOS DE CORROSÃO	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL	48
4.1.1 Ti-G2 SEM TRATAMENTO.....	48
4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	59
4.3 ENSAIOS DE CORROSÃO	63
4.3.1 MEDIDAS DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO E CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	63
4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	73
4.3.2.1 ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	73
4.3.2.2 CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES.....	81
4.3.3 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE	84
5 CONCLUSÕES	96
REFERÊNCIAS.....	98

1 INTRODUÇÃO

Avanços nas pesquisas para criação de novos materiais e melhorias de ligas já existentes têm sido exigidos pela constante evolução no meio industrial. O titânio e suas ligas se destacam como uma matriz versátil em aplicabilidade, para atender a essas demandas em segmentos como o aeroespacial, naval, petroquímico, automotivo, dentre outros (CARVALHO *et al.*, 2017).

A tendência em se optar pelo titânio vem de uma maleável combinação de propriedades e características como uma boa resistência mecânica, baixa densidade e destaque para a superioridade em aplicações em meios altamente corrosivos. Na comparação com outro material de grande demanda em meios industriais como o alumínio, conclui-se que o titânio não será tão leve quanto, porém terá uma densidade ligeiramente próxima e ainda apresentará maior resistência mecânica (FROES 2015).

Por esse diferencial em relação à resistência mecânica/peso, é crescente o uso do titânio para fins estruturais, embora nem todas as aplicações típicas em engenharia sejam adequadas para esse material. Se por um lado exibem boa combinação de propriedades, uma característica importante a ser levada em consideração é sua baixa resistência ao desgaste e alta reatividade em meios de elevada temperatura. Por isso se faz necessário a criação e aperfeiçoamento de métodos capazes de melhorar as propriedades tribológicas, a fim de permitir um aumento de vida em componentes oriundos desse material (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

O titânio comercialmente puro e algumas de suas ligas são largamente utilizados como biomateriais em aplicações como a de substituição de ossos, implantes dentários (excelentes em osseointegração) (RIBEIRO 2015), e dispositivos cardiovasculares (PIRES *et al.*, 2015), pois alia resistência e baixa densidade, mas principalmente por sua alta resistência à corrosão mesmo em interação com tecidos e fluidos corpóreos. Seu excelente desempenho em corrosão advém da sua capacidade de passivação causada por sua alta reatividade em contato com meios aquosos e contendo oxigênio, fenômeno esse que consiste no crescimento de uma fina camada de óxido de titânio (TiO_2) da ordem de nanômetros, com caráter protetor. Além da finalidade como biomaterial, o titânio também é largamente utilizado em aplicações para meios ácidos na indústria química e alimentar, aplicações em altas temperaturas no meio aeroespacial como sistemas de propulsão a ar e compressores de turbinas a gás, ambientes marinhos *offshore* característicos pela severa ação de deterioração

por cloretos em contato direto com meios de contenção de resíduos de combustível nuclear (PRANDO *et al.*, 2018).

Com o intuito de melhorar as propriedades da camada superficial do material, sem alteração de suas dimensões, pode-se citar o processo de nitretação (SOUZA, 2010). Os benefícios experimentados no titânio pós nitretação são de grande valia, pois esse tratamento aumenta a resistência ao desgaste, dureza superficial e a resistência à corrosão (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Dentre as técnicas mais avançadas para tratamentos de superfície, destacam-se as aplicações por laser. Trata-se de um feixe de laser de potência variável, que varre a superfície do material envolta em uma atmosfera de gases quimicamente ativos, provocando à geração de óxidos ou nitretos (OLIVEIRA *et al.*, 2009). Os nitretos, por sua vez, são compostos com alta dureza e alto ponto de fusão, o que justifica o aumento de resistência ao desgaste e melhorias em propriedades mecânicas que requerem aplicação em altas temperaturas (PALMA 2016).

O processamento a laser de materiais se torna vantajoso por sua alta velocidade, provocando varreduras em grandes dimensões, num curto espaço de tempo. Dentre as desvantagens, principalmente para aplicações visando resistência a meios corrosivos, podemos citar a pronunciada rugosidade produzida pós-tratamento. O ajuste demasiadamente fino no posicionamento das peças frente à distância focal do laser configura como uma dificuldade a ser superada no processo.

Assim, é evidente a importância de estudos voltados para utilização de técnicas avançadas como o processamento a laser, a fim de produzir um melhoramento não só na resistência superficial do titânio e suas ligas, visando aplicações estruturais, mas também mantendo ou beneficiando sua resistência à corrosão, levando em conta sua abrangente utilização no meio industrial para essa finalidade.

Tendo em vista o aprimoramento da capacidade do titânio em resistência à corrosão elevando ao mesmo tempo suas propriedades tribológicas, justifica-se o levantamento de dados em um estudo comparativo em meio neutro e ácido contendo cloretos e com variação de temperatura, aplicando novos parâmetros de tratamento superficial a fim de melhorar sua resistência superficial sem danificar seu desempenho em ambientes aquosos.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a resistência a corrosão do titânio grau 2 (Ti-G2) sem tratamento e submetido ao processo de nitretação a laser. Para avaliação em resistência a corrosão foram utilizadas duas soluções contendo cloretos em duas temperaturas distintas.

Para tanto, os seguintes objetivos específicos deverão ser satisfeitos:

- Avaliar o comportamento do titânio grau 2 na condição de sem tratamento e com tratamento a laser, em solução de NaCl 3,5% p/p e em solução de HCl 2 mol/L, nas temperaturas de 25°C e 60°C, correlacionando os resultados em função da variação de temperatura e agressividade do meio.
- Realizar um comparativo de imagem pós-ensaio de corrosão para todas as condições estudadas, a fim de analisar possíveis modificações e danos à superfície do material.
- Correlacionar todos os resultados obtidos das diferentes técnicas de ensaio eletroquímico utilizadas, a fim de caracterizar qual a real influência do tipo de solução e variação de temperatura frente ao titânio grau 2 com e sem tratamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TITÂNIO – HISTÓRICO, CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

O titânio se destaca por ser um material leve, desempenhando um bom papel em aplicações de alto desempenho e que requerem resistência a agentes do meio ambiente, como componentes para motores aeroespaciais e estruturas da fuselagem, encaixes biomédicos, turbinas a gás e componentes automotivos (GALLO *et al.*, 2015).

Data-se sua descoberta, pelo mineralogista e químico William Justin Gregor, em 1791, observado a partir do elemento Ilmenita (FeTiO_3) (CARVALHO *et al.*, 2017), então chamando-o de “menachin”. Quatro anos mais tarde outra descoberta foi associada complementando o conjunto histórico, sendo o rutilo (TiO_2) analisado por Martin Klaproth como mineral portador de quantidades apreciáveis de matéria para obtenção do titânio. Quimicamente, é o nono elemento mais abundante no planeta Terra, figurando em quarto lugar na classe de metais, ficando atrás apenas do alumínio, ferro e magnésio (LÜTJERING *et al.*, 2003).

São sensíveis as dificuldades em relação a obtenção do titânio a partir dos minerais descritos anteriormente. Somente em 1910, Matthew A. Hunter professor e pesquisador na área de metais e ligas, desenvolveu um processo de obtenção do titânio metálico puro, que é caracterizado pela redução do tetracloreto de titânio (TiCl_4) adicionado ao sódio (Na) dentro de um reator em temperaturas de 700°C a 800°C (LEYENS; PETERS, 2004).

No entanto, o processo Hunter se mostrou ineficiente no que diz respeito a produção em grande escala, assim diante de todas as pesquisas empregadas na área para produção de titânio a partir de minerais, somente em 1938 foi criado um processo capaz de promover a obtenção do material puro de maneira comercial. O metalurgista William Justin Kroll foi o responsável por esse feito, criando o famoso “Processo Kroll” que ao invés de cloro utiliza magnésio para concluir a redução (COLLINGS, 1984).

No meio industrial o titânio conhecido como comercialmente puro (Ti-CP) é caracterizado por sua composição química que apresenta teores de pureza de 98% a 99,5%, sendo a variação de porcentagem resquícios de outros elementos contidos no material após o processo de obtenção por minérios (FOUL *et al.*, 2018).

As quantidades de impurezas contidas no Ti-CP são normatizadas pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*), responsável dentre outros seguimentos pela

padronização de composições químicas dos materiais para fins comerciais e tecnológicos. Na Tabela 1 são exibidas as delimitações de composição química dos variados graus de titânio existentes.

Tabela 1 – Composição química do titânio comercialmente puro de acordo com a norma ASTM F67:13

Concentração de impurezas no Ti-CP (% em massa)								
	Grau 01		Grau 02		Grau 03		Grau 04	
	Chapa	Barra	Chapa	Barra	Chapa	Barra	Chapa	Barra
N	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
H	0,015	0,0125	0,015	0,0125	0,015	0,0125	0,015	0,0125
O	0,18	0,18	0,25	0,25	0,35	0,35	0,40	0,40
C	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Fe	0,20	0,20	0,30	0,30	0,30	0,30	0,50	0,50

Fonte: Adaptado da norma ASTM F67:13 (2017)

Para composição química do Ti-G2, especificamente, apenas o elemento oxigênio é introduzido intencionalmente, o qual se aloja na rede como um elemento intersticial, causando aumento de resistência mecânica em detrimento de uma porção da ductilidade. O elemento ferro e carbono são considerados impurezas inerentes ao processo de fabricação (LEYENS, PETERS, 2004).

O titânio apresenta característica interessante por ser um material alotrópico, possuindo duas fases possíveis mediante mudança de temperatura: alfa (α) corresponde à estrutura hexagonal compacta (HC) estável até 885°C, acima dessa temperatura surge a fase denominada beta (β) com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).

Algumas propriedades são destacadas na Tabela 2 para o titânio comercialmente puro, onde a faixa de valores demonstrados corresponde a alguma variação de grau do material, diretamente influenciado por impurezas em sua composição.

Tabela 2 - Propriedades do titânio comercialmente puro.

Propriedades	
Número Atômico	22
Peso Atômico	47,9 u.a.
Densidade	4,51 g/cm ³ (60% menor do que o Ferro)
Ponto de Fusão	1668°C
Ductilidade	Alongamento – 20% a 40%
Resistencia à Tração	(315 a 660) MPa
Tensão de escoamento	(215 a 530) MPa
Dureza	(100 a 300) HV

Fonte: Leyens, Peters (2003); Metals Handbook, (1990); Zecheva *et al.* (2005)

Propriedades como resistência à corrosão e ductilidade são as principais preocupações quando se trata do titânio de fase α , tendo outros seguimentos relacionados à resistência a deformação em segundo plano (LEYENS, PETERS, 2004). Como visto, o titânio tem alto ponto de fusão, uma característica favorável, além da baixa densidade e boas propriedades mecânicas relacionadas à ductilidade e excepcional resistência à corrosão. Isto favorece sua aplicabilidade em setores biomédicos, aeroespaciais, petroquímicos, indústrias químicas e alimentícias. Sua densidade fica entre alumínio e aços, por isso ao longo dos anos sua produção foi crescendo de maneira promissora e sua utilização foi ganhando corpo em setores importantes, embora o processo de obtenção ainda seja de custo elevado (FROES, 2015; SHIRAZI *et al.*, 2021).

Empresas especializadas em realizar estimativas de consumo de materiais para o futuro constataram um aumento na utilização do titânio e suas ligas. Isto se dá por conta das exigências cada vez mais urgentes em utilizar materiais de baixo peso, principalmente em relação à redução de consumo de combustíveis, levando em conta a resistência a ambientes agressivos quimicamente. Relatórios como o da empresa *Fior Markets*, estimam um crescimento de 4,13% em utilização do titânio, no período entre 2018-2025, esperando que esse crescimento seja liderado por seguimentos cujas aplicações requerem elevada resistência à corrosão e baixa densidade (GLOBE NEWSWIRE, 2019).

2.1.1 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO

O titânio possui alta reatividade quando exposto a meios que contém oxigênio, isto faz crescer em sua superfície uma camada de óxido que auxilia na proteção em meios agressivos quimicamente. Em ambientes aquosos a camada de óxido acrescida ao titânio geralmente é a de TiO_2 amorfo, com alguma contribuição Ti_2O_3 e TiO . A variação de temperatura influencia na morfologia do óxido, assim quando em altas temperaturas o TiO_2 formado é cristalino, gerando maior resistência da camada em relação ao ambiente, já em temperaturas intermediárias, tem caráter menos protetor (PRANDO *et al.*, 2018). A formação da camada de TiO_2 ainda é motivo de teorias, pois são inúmeras as variáveis responsáveis por suas características finais de morfologia, como a condição superficial do material, meio de exposição e variações de temperatura.

Mesmo após a peça ser trabalhada mecanicamente, como a aplicação de lixamento, torneamento ou corte, a camada de óxido inicia sua formação em nano segundos atingindo após apenas 1 s até 07 μm de espessura. Para o titânio comercialmente puro há tratamentos químicos como os realizados com ácido nítrico e fluoreto de hidrogênio que geram na superfície não só a formação de TiO_2 , mas, também, a presença mais proeminente de outros óxidos como Ti_2O_3 e TiO (SITTIG, 1999). Por conta da interação com o meio, existe a possibilidade de um rompimento da camada, assim imediatamente o material inicia a liberação de íons metálicos e o processo corrosivo tem início. Ligas à base de titânio tem a característica de possuir menor tempo de repassivação, se comparada a aços inoxidáveis (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 em meio biológico. Acontecimentos como esse são passíveis de contaminação, gerando alergias, toxicidade e rejeição na interação com tecidos corpóreos (SUBRAMANIAN *et al.*, 2010).

O aumento de temperatura existente em um tratamento de oxidação térmica, por exemplo, promove ganho substancial da camada de óxido, facilitando a difusão de oxigênio até atingir o substrato (KUMAR *et al.*, 2010). Temperaturas acima de 500°C facilitam esse processo para o titânio e suas ligas, produzindo camadas duras que podem beneficiar a vida em corrosão e aumentar as suas propriedades tribológicas, caso a difusão de oxigênio seja balanceada a fim de evitar a fragilização superficial (ANIOLEK, 2017).

Estudos como o de Tomashov (1961) e Rosalbino (2012) propõem adicionar elementos de liga ao titânio puro, sendo platina e paládio os mais eficazes na criação de uma liga que diminua as reações anódicas e promova mais facilmente o fenômeno da passivação

aumentando sistematicamente a resistência à corrosão (TOMASHOV *et al.*, 1961; ROSALBINO *et al.*, 2012). A alta reatividade a elementos intersticiais pode ser usada a favor do titânio em processos como o de nitretação, utilizando o nitrogênio difuso na superfície com a finalidade de criar camadas protetoras formando compostos TiN e Ti₂N beneficiando a vida de componentes estruturais e a resistência à corrosão (ZHECHEVA *et al.*, 2005; SHEN *et al.*, 2020). A camada de óxido que se forma naturalmente em contato com o oxigênio exibe uma limitação de espessura devido à capacidade de difusão do oxigênio à temperatura ambiente. Por este motivo, tratamentos de superfície são utilizados a fim de promover maior espessura do óxido protetor do titânio e em alguns casos aperfeiçoamento como aumento de dureza superficial e resistência ao desgaste, alcançando melhor desempenho em resistência à corrosão no ambiente de trabalho. O titânio puro detém a característica de ser um material muito macio, assim tratamentos de superfície que promovam o endurecimento, como a nitretação, são interessantes, pois abrem uma gama de aplicações tanto para fins estruturais quanto para meios químicos ou ambos. Estudos como de Shen *et al.* (2020) investigaram o comportamento do titânio puro nitretado a plasma em ensaios tribológicos e de resistência à corrosão, e constataram que quanto maior a espessura da camada de TiN formada pelo tratamento de nitretação, melhor o desempenho em resistência à corrosão do material em meio de NaCl 3,5% p/p a temperatura ambiente (SHEN *et al.*, 2020).

2.2 TRATAMENTOS A LASER

Laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) em um sentido literal é a amplificação da luz por emissão estimulada de radiação (STEEN, 1998).

Um laser deve ter três componentes básicos para ser passível sua geração e desempenho adequado, sendo um meio ativo responsável pela amplificação da luz, uma fonte de energia ou bombeamento e um oscilador óptico composto de espelhos (ALVES, 2018). O feixe de laser gerado deve ser de natureza monocromática, ou seja, deter somente um comprimento de onda, coerente, altamente direcional e de alta intensidade, para que consiga atender a aplicações em meios industriais.

Diversos são os tipos de lasers disponíveis no mercado, em relação a comprimentos de ondas e meios ativos, mas quatro grupos separados por seus meios ativos se destacam em uso, sendo: lasers de isolantes dopados, lasers de corantes, laser de semicondutores e lasers

a gás (ALVES, 2018). Para aplicações industriais, em seguimentos como soldagem, cortes de alta precisão e engenharia de superfícies, o laser que utiliza como meio ativo o gás, é o de maior demanda.

Aliados as propriedades físicas e químicas de um material que será exposto a um feixe de laser para determinada aplicação, alguns parâmetros provenientes do processamento a laser são de grande importância para determinação dos efeitos do laser sobre a microestrutura.

A intensidade do feixe de laser (I_f) e o tempo de interação (t), dados pelas Equações (1) e (2), respectivamente, determinam o tipo de influência que terá o feixe de laser na superfície do material submetido a ele. Onde P corresponde à potência do laser, A área do feixe de laser, D diâmetro do feixe e V a velocidade (STEEN, 1998).

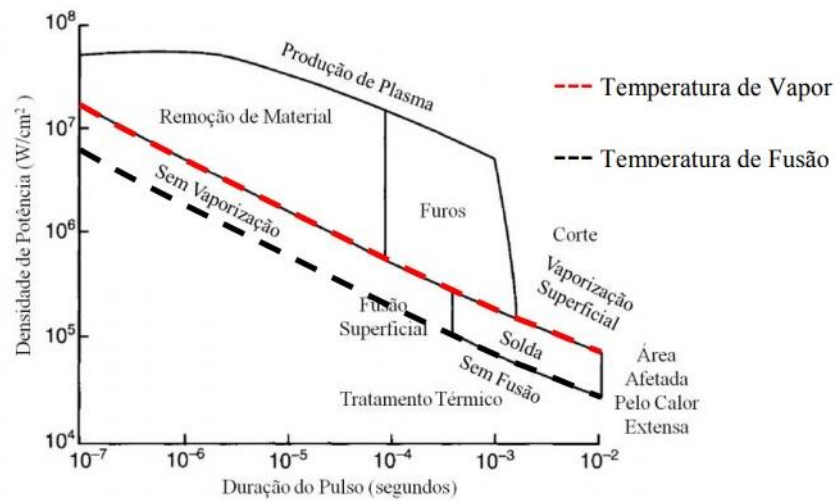
$$I_f = \frac{P}{A} \quad (1)$$

$$t = \frac{D}{V} \quad (2)$$

Na Figura 1 é possível ver como as diferentes combinações de densidade de potência (considerada como intensidade do feixe de laser) e tempos de interação, causam reações diversas em aplicabilidade.

Nota-se que para valores de I baixos e tempos de interação muito longos é possível causar fusão e até mesmo vaporização superficial. Por isso para fins específicos como tratamentos de superfície, é necessário um ajuste fino das propriedades relacionadas ao feixe de laser, de maneira dependente as propriedades físicas e químicas do material em questão, a fim de atingir parâmetros ótimos para o processamento a laser.

Figura 1 - Gráfico relacionando densidade de potência e tempo de interação, para diferentes processos.



Fonte: Adaptado de Ready (1997)

2.2.1 NITRETAÇÃO À LASER

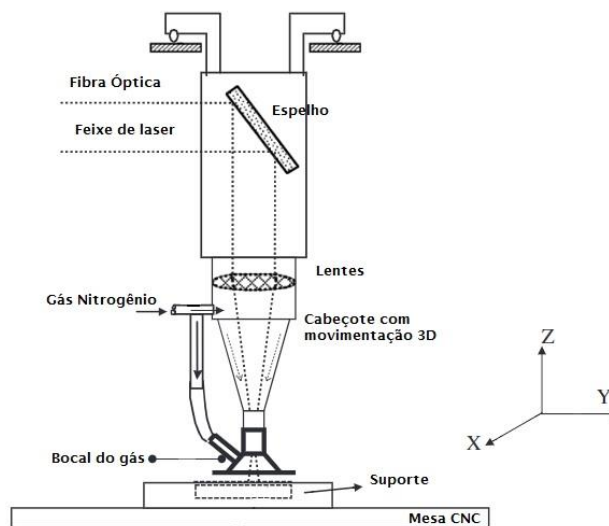
Um feixe de laser pode ser utilizado para promover o aquecimento de superfícies, visando modificações estruturais apenas em algumas camadas atômicas, sendo assim uma ferramenta de grande valia para a engenharia de superfícies (STEEN, 1998).

Em comparação com outros processos que visam à melhoria das propriedades tribológicas, como a cementação (endurecimento da superfície do aço por enriquecimento com carbono), o endurecimento por laser apresenta vantagens em aspectos técnicos e econômicos (ALVES, 2018). A nitretação a laser consiste em enriquecer a camada superficial de um material com nitrogênio, a fim de promover seu endurecimento. O laser age como um canalizador varrendo e fundindo uma fina camada da superfície, envolta em uma atmosfera rica desse gás, sendo a camada gerada a principal responsável pela melhoria das propriedades tribológicas e corrosivas (STEEN, 1998). Existem alguns benefícios em relação à utilização do laser para promover a nitretação, como por exemplo: automatização e precisão, maior controle da zona termicamente afetada (ZTA) por conta da concentração de energia provocando isotermas bem definidas e alta velocidade de processo. Para que o feixe de laser apresente eficiência, há a necessidade de uma perfeita focalização na superfície da amostra, trabalho esse realizado em conjunto pelo espelho e lentes. Na

Figura 2 podemos ver um desenho esquemático de uma estação de laser para fins de nitretação, a movimentação em X-Y-Z se dá pelo cabeçote, e a vazão do gás nitrogênio

exercida de maneira lateral por um artefato cilíndrico é proposital, para evitar interferência do plasma gerado na poça de fusão e uma possível contaminação por oxigênio (ABBOUD *et al.* 2008)

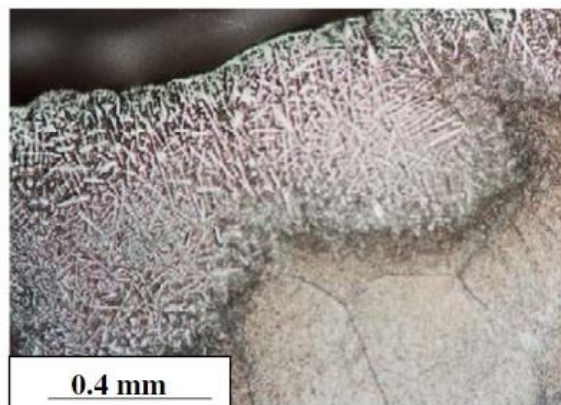
Figura 2 - Desenho esquemático da configuração de uma estação para nitretação a laser.



Fonte: Adaptado de Abboud *et al.*, (2008)

Abboud (2013) realizou a nitretação a laser de amostras de Ti-CP, com dimensões $10\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 8\text{ mm}$, em um laser de CO_2 de potência de 6 kW com feixe gaussiano. Os parâmetros utilizados foram 500 L/h de vazão de gás nitrogênio, 5 kW de potência, dispostos em uma velocidade de 20 mm/s. Na Figura 3 mostra a microestrutura da seção transversal do Ti-CP nitretado, utilizado um ataque de HF 1% dissolvido em álcool.

Figura 3 – Ti-CP, seção transversal de uma camada nitretada.



Fonte: Abboud (2013)

É possível observar na superfície estruturas dendríticas grosseiras, havendo um refinamento conforme se caminha em maior profundidade na seção transversal, destacando uma fronteira de coloração mais escura caracterizada por ser uma zona termicamente afetada, então logo após se encontra a microestrutura original característica do substrato. Foi constatado que a espessura da camada nitretada depende fortemente de parâmetros do laser como a velocidade e a potência utilizada, tendo baixa dependência em relação à vazão do fluxo de gás nitrogênio. Para os parâmetros utilizados por Abboud (2013), constatou-se que elevadas velocidades não favorecem a penetração do gás nitrogênio na poça de fusão gerada a partir da passagem do laser, assim torna-se dificultoso a formação do nitreto de titânio (TiN), responsável pelo efeito endurecedor da camada, proporcionado a microestrutura exposta na Figura 3 apenas 50% de presença de TiN.

As fases TiN cúbica e Ti₂N tetragonal que correspondem ao nitreto de titânio são excelentes aliadas na melhoria de suas propriedades tribológicas e em alguns casos resistência à corrosão, para aplicações em engenharia. Tratamentos de nitretação com variadas técnicas como plasma, deposição, implantação iônica e laser, são utilizadas para esse fim (SENTHILSELVAN *et al.*, 2020). A nitretação a laser é aplicada visando à mudança de propriedades e microestrutura na superfície do material, levando a melhorias como endurecimento superficial (BRIGUENTE *et al.*, 2019).

Reis (2013) e Teixeira (2019) citam que as principais vantagens do tratamento de nitretação utilizando o laser são a velocidade de processo e sua facilidade na realização, aliado a pequena modificação provocada no substrato e grande aderência da camada formada. Dentre as desvantagens, pode-se citar a alta rugosidade, e por conta de altas taxas de resfriamento, características intrínsecas de processamento a laser, há possibilidade de geração de trincas superficiais (REIS *et al.*, 2013; TEIXEIRA, 2019).

Senthilselvan *et al.* (2020) nitretaram o Ti-CP utilizando laser de diodo, em um suporte de acrílico simples para contenção do gás nitrogênio, em um estudo que abrangeu uma gama de parâmetros variando velocidade e potência do laser. Foi constatado que o tamanho do feixe, aliado a um laser de alta potência (até 3kW) e grande vazão de gás nitrogênio, influenciam na uniformidade da camada, sua coloração e em formação de trincas superficiais. O autor não observou trincas e concluiu que a camada tem mais uniformidade, quando utilizado baixas velocidades de processo (até 5 mm/s), e vazão de gás elevada correspondente à 75 l/min (SENTHILSELVAN *et al.*, 2020).

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. Material metálico pode sofrer corrosão por ação química ou eletroquímica (GENTIL, 2003).

Dois mecanismos corrosivos são destacados como de maior ocorrência, sendo corrosão eletroquímica em meio aquoso e oxidação/corrosão em altas temperaturas. Para satisfazer um processo eletroquímico deve-se primeiramente ocorrer a passagem de uma corrente elétrica por uma determinada distância, maior que uma distância interatômica, havendo assim o trânsito de elétrons, íons ou ambos, esse último facilitado pelo líquido presente no ambiente onde se encontra o material (WOLYNEC, 2003).

O processo corrosivo por meios eletroquímicos se dá quando um material metálico é mergulhado em um meio aquoso, ou exposto de alguma maneira a ele, onde essa substância aquosa chamada eletrólito age como um facilitador a movimentação de elétrons e íons. Assim que se estabelece o contato do eletrólito com o metal, forma-se uma interface metal-solução chamada de dupla camada elétrica. Essa é caracterizada pela distribuição de elétrons e íons carregados positivamente, sendo os íons atraídos pelo campo elétrico formado pelos elétrons na superfície do metal, assim configurando uma situação de equilíbrio estacionário. Por conta da característica de distribuição na dupla camada elétrica, se estabelece na interface metal-solução uma diferença de potencial entre o metal (eletrodo de trabalho) e a solução, então chamado de potencial de eletrodo (SOARES *et al.*, 2019). Dessa forma podemos caracterizar um processo corrosivo eletroquímico 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).

2.3.1 POLARIZAÇÃO

Quando há o estabelecimento de uma dupla camada elétrica formada a partir da exposição de um metal a um eletrólito, configura-se uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e a solução. A partir desse esquema quando a velocidade de reação anódica é igual à da reação catódica, se estabelece o potencial de equilíbrio. *E_e*. Caso um

potencial externo seja aplicado na superfície desse metal, caracteriza-se um fenômeno chamado polarização.

A sobretensão (η) nada mais é do que um valor derivado dessa polarização sofrida, medida em relação ao potencial de equilíbrio. Na Equação (3) vê-se como é passível essa diferença (GENTIL, 2003).

$$\eta = E - Ee \quad (3)$$

Onde:

E- Potencial resultante da polarização; η - sobretensão ou sobrepotencial; Ee – potencial de equilíbrio.

Quando η tem um valor negativo, é dito que o metal sofreu uma polarização anódica, caso o valor seja positivo, então a polarização será catódica (BARDAL, 2004; WOLYNEC 2003).

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

O potencial de circuito aberto é obtido a partir de medidas experimentais e para tanto é necessário equipamentos como mostra a Figura 4. O potenciostato/galvanostato é o responsável por enviar os sinais elétricos à célula eletroquímica, fazendo o controle de potenciais, onde em um microcomputador com *software* dedicado essas respostas são lidas e compiladas em gráficos. A célula eletroquímica é composta por: um contra-eletródo, um eletródo de referência (eletrodos de calomelano, de prata- cloreto de prata ou cobre-sulfato de cobre) e eletródo de trabalho, imersos em uma solução eletrolítica (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

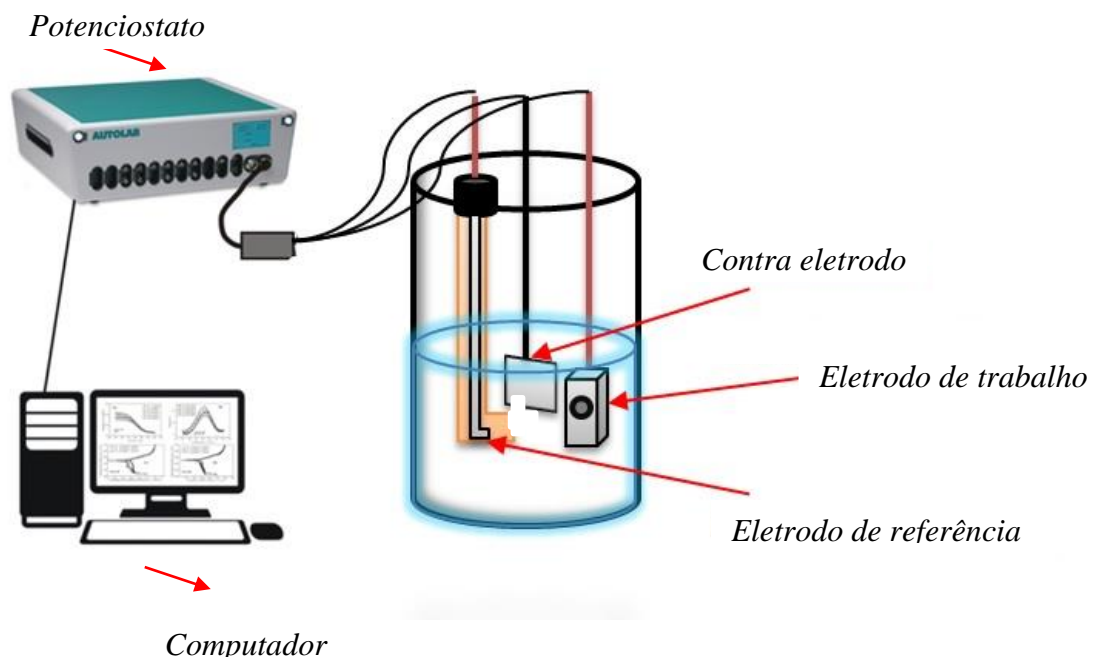
O estabelecimento de uma dupla camada elétrica, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas na interface metal-solução, quando medido em relação a eletródo de referência denomina-se potencial de circuito aberto (ocp). Para os gráficos obtidos em polarização potenciodinâmica, tem-se as reações anódicas e catódicas que ocorrem simultaneamente quando se interseccionam assumem um potencial em comum, ou seja, o potencial de corrosão, onde a densidade de corrente correspondente nesse ponto em comum é denominada densidade de corrente de corrosão (*icorr*) (WOLYNEC, 2003).

Para um conhecimento mais amplo em relação à soma a todos os acontecimentos estabelecidos em um processo onde ocorre corrosão no metal, utiliza-se a técnica de Polarização Potenciodinâmica para o levantamento de curvas experimentais a partir da

configuração de uma célula eletroquímica como a descrita anteriormente no texto, onde o potenciostato realiza o trabalho fundamental de aplicar potenciais no eletrodo de trabalho e ler as respectivas respostas advindas dessa interação (PALMA, 2020).

Dados como potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão trazem informações quantitativas e são de grande valia para determinar um conjunto de aplicações viáveis de um material, sendo possível a simulação de variados meios e temperaturas dentro da célula eletroquímica. Tem influência direta nas curvas obtidas em ensaios de polarização, a microestrutura (WOLYNEC, 2003), condições superficiais iniciais, composição química, área do eletrodo de trabalho, assim como as características do eletrólito que influenciam diretamente na superfície do eletrodo de trabalho (MORONA, 2007).

Figura 4- Célula eletroquímica e equipamentos para ensaio de corrosão.

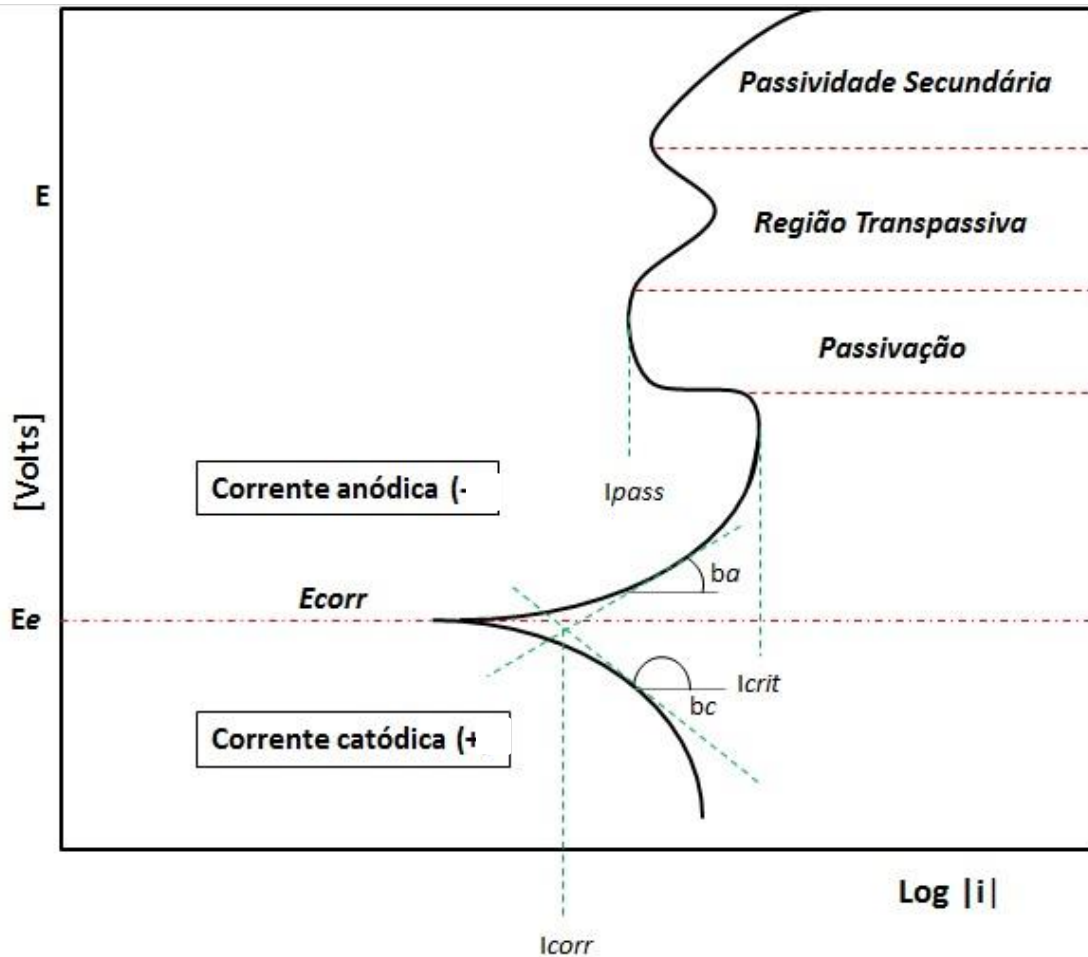


Fonte: Elaborado pela Autora.

Na Figura 5 observa-se um gráfico esquemático para uma curva de polarização anódica ($\eta < 0$) onde acontecem reações no eletrodo de trabalho. Os valores são dispostos de modo E versus $\log |i|$, onde as ordenadas correspondem a valores de E , e nas abscissas valores de $\log |i|$. A escala logarítmica usada para exibir os valores de densidade de corrente atua como um facilitador quando se visa o uso da equação de Tafel, pois ao invés de linhas

curvas nas áreas anódicas e catódicas do gráfico, a escala logarítmica as transforma em retas (OLIVEIRA, 2011; WOLYNEC, 2003).

Figura 5 - Curva de polarização e regiões principais.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Existem regiões na curva de polarização as quais se podem extrair informações relevantes sobre o comportamento do material exposto a um meio aquoso. A região de passivação demarcada na curva de polarização diz respeito a um fenômeno que acontece com metais que são quimicamente ativos em determinados meios, porém num dado momento perde sua reatividade tornando-se inertes. Isto se dá pela formação de uma fina camada de óxido da ordem de nanômetros, fornecendo a superfície do metal um agente protetor ao fenômeno da corrosão. No gráfico é observado que mesmo com o aumento de potenciais, a densidade de corrente permanece inalterada, gerando a formação de uma linha reta, demarcando uma região de passivação, onde dessa mesma reta pode-se extrair

diretamente o valor de densidade de corrente de passivação (i_{pass}). Com o decorrer da aplicação de potenciais mais altos, para alguns metais é possível observar uma região transpassiva, onde esta é caracterizada por um aumento abrupto de corrente, e posteriormente também é possível observar uma região de passivação secundária, demarcada pela queda de densidade de corrente (GENTIL, 2003).

2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é possível avaliar a cinética de reação de filmes óxidos ou camadas geradas por tratamentos de superfície protetivos. Aplica-se potencial senoidal entre 5 mV e 20 mV (ΔE) em torno do potencial de corrosão em uma faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz (WOLYNEC, 2003, RIBEIRO *et al.*, 2015).

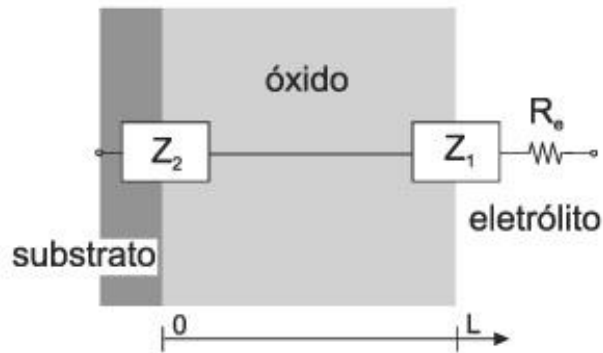
Circuitos elétricos equivalentes são usados para simular o comportamento do transporte de íons através da interface metal-solução, a fim de simplificar o processo de entendimento dos fenômenos observados pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para representação da Interface Eletroquímica (IE), é necessário um estudo extenso envolvendo modelamento matemático para se obter uma representação fiel e condições apropriadas de contorno (RIBEIRO *et al.*, 2015).

Por meio de simulações matemáticas envolvendo números complexos (característicos das expressões de impedância), constata-se que a impedância (Z) pode ser expressa por meio da Equação (4), onde Z_r representa a parte real e Z_i a parte imaginária (RIBEIRO *et al.*, 2015).

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (4)$$

A Interface Eletroquímica (IE) de um metal passivado/eletrólito pode ser representada por um circuito elétrico equivalente, como mostra a Figura 6. Onde R_e é referente à resistência do eletrólito a passagem do fluxo de íons, Z_1 corresponde ao comportamento de impedância entre o filme óxido protetor e o eletrólito e Z_2 diz respeito a diferentes acontecimentos contidos entre a camada de óxido e o metal (CARVALHO *et al.*, 2006).

Figura 6 – Interface metal passivado/solução com representação de um circuito elétrico equivalente



Fonte: Carvalho *et al.* (2006)

Sendo a corrente um parâmetro para quantificar a velocidade de reação e considerando que a aplicação de potenciais causam uma perturbação nesse processo, e que a cinética de reação (movimentação de íons) passa da condutividade eletrônica (superfície do eletrodo de trabalho) para condutividade iônica (solução) no decorrer do caminho dentro da célula eletroquímica, considera-se que a resistência a esse transporte de íons não seja dada somente pela solução e sim pela influência da impedância contida na interface metal-solução. Assim essa interface pode ser expressa em termos de um circuito simples, composto por um resistor (R_{tc}) e um capacitor (C_{dc}). R_{tc} diz respeito à interação corrente e potencial de acordo com a movimentação de íons, já C_{dc} representa a capacitância associada à dupla camada elétrica, ambas as variáveis diretamente influenciadas pela gama de potenciais aplicados na célula eletroquímica (CARVALHO *et al.*, 2006).

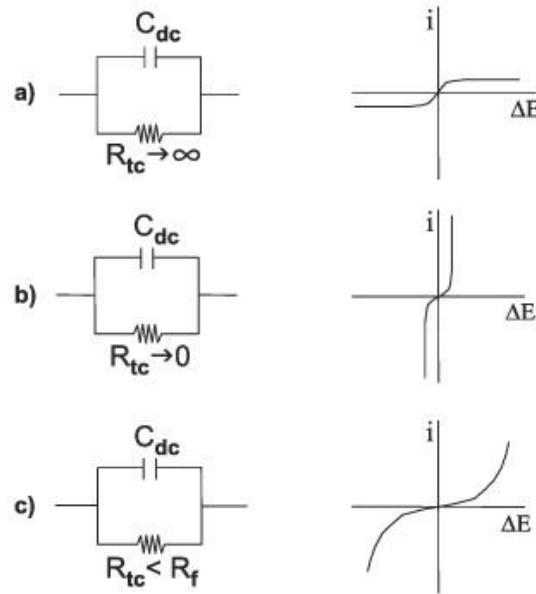
O capacitor em uma interface eletroquímica geralmente corresponde a um comportamento denominado “não ideal”. Portanto o elemento que melhor simula a capacitância associada aos fenômenos complexos de uma dupla camada elétrica é o CPE (elemento em fase constante). Este está associado à impedância (Z) de acordo com a Equação (5) (LIU *et al.*, 2004; MOISEL *et al.*, 2008; NUNES, 2019):

$$Z_{cpe} = [Y_0 (j\omega)^n]^{-1} \quad (5)$$

Onde Y_0 [$F \cdot cm^{-2}$] é dado em Faraday representando um valor de capacitância, e n ($n \leq 1$) está diretamente ligado ao comportamento da superfície, se essa se comporta de maneira não ideal, logo $n < 0$ (TRIBOLLET *et al.*, 2008).

A Figura 7 trata-se de uma representação padrão de circuito elétrico equivalente, o qual pode ser utilizado para exemplificar o comportamento na fronteira metal-solução refletido nas curvas de corrente/potencial ($I-\Delta E$) ou polarização.

Figura 7 - Comportamento $\Delta E-i$.

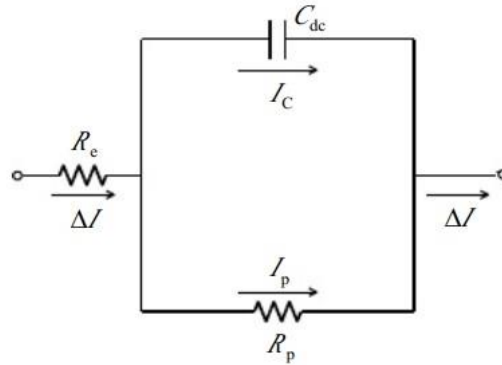


Fonte: Carvalho *et al.* (2006)

A Figura 7 (a) corresponde a uma interface polarizada, onde R_{tc} tem uma capacidade quase infinita e assim comporta uma mudança de potencial sem ocasionar grandes efeitos em corrente. Figura 7 (b) a situação é oposta e R_{tc} tende à zero, então o potencial influencia diretamente no fluxo de corrente, onde esta última tende a elevados valores, sendo a interface não polarizada. Já a Figura 7 (c) representa um balanço entre os dois extremos apresentados em Figura 7 (a) e Figura 7 (b) (CARVALHO *et al.*, 2006).

A partir dos resultados obtidos no estudo de uma IE são obtidos gráficos que juntamente com os circuitos elétricos equivalentes auxiliam na compreensão dos fenômenos ocorridos naquele sistema, assim diagramas como as de *Nyquist* e *Bode* são muito úteis nesse processo. Na Figura 8 tem-se representada uma IE, para exemplificar o funcionamento do mecanismo gráfico, onde R_p é a resistência à polarização e C_{dc} corresponde à capacitância da dupla camada elétrica.

Figura 8 - Circuito elétrico equivalente para uma IE, onde R_e representa a resistência do eletrólito, C_{dc} a capacitância da dupla camada elétrica e R_p a resistência a polarização dessa camada.



Fonte: Wolyneec (2003)

Considera-se a aplicação de uma diferença de potencial ΔE entre os terminais do circuito, tendo a passagem de corrente ΔI (dependente de um tempo t) uma bifurcação em dois componentes, sendo i_c e i_p . A impedância Z para esse circuito será dada pela Equação (6).

$$Z = Z_r + jZ_i = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dc}} \quad (6)$$

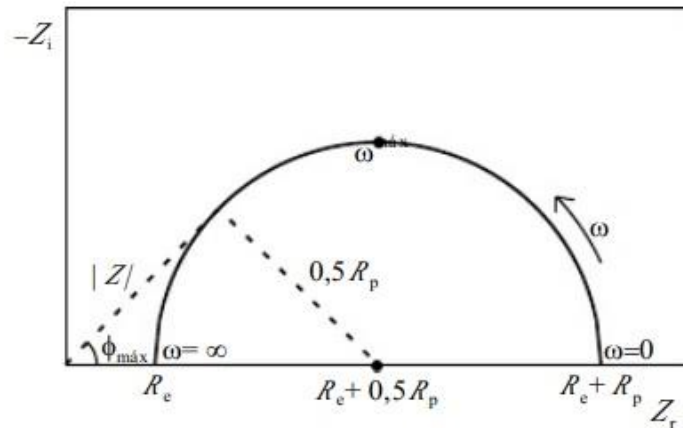
Eliminando a variável ω tem-se a para Equação (7), que corresponde à representação numérica de uma circunferência de raio $\frac{1}{2} R_p$, cujo centro está no eixo Z_r da representação gráfica de *Nyquist* na Figura 9, assim os dados extraídos dessa representação da curva deverão satisfazer a Equação (6) (WOLYNEEC, 2003).

$$\left[Z_r - \left(R_e + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (7)$$

No diagrama de *Nyquist*, o eixo Y representa parte imaginária da impedância $-Z_i$, e no eixo X, a parte real Z_r . Ao centro do semicírculo de raio $0,5R_p$ encontram-se $R_e + 0,5R_p$,

onde conforme se desloca da direita para esquerda tem-se valores de ω maiores, até atingir o ponto máximo em $\omega_{m\acute{a}x}$ exatamente ao centro do semicírculo e com $\omega = \infty$ no ponto em cima do eixo de Z_r tem-se o valor R_e .

Figura 9 - Representação gráfica de Nyquist, onde em Y tem-se a parte imaginária da impedância ($-Z_i$) e em X, a parte real (Z_r).



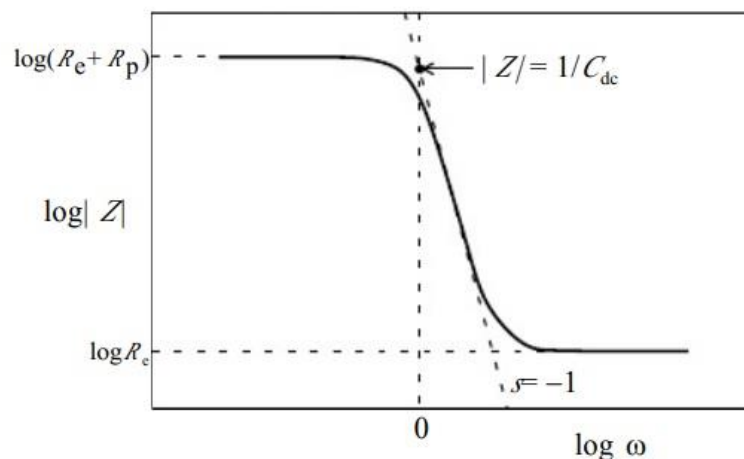
Fonte: Wolyneç (2003)

A partir da Figura 9 é possível determinar valores como R_e e R_p , e pela Equação (8).

$$\omega_{m\acute{a}x} = \frac{1}{cdcR_p} \quad (8)$$

Com o diagrama de *Bode* também é possível determinar os parâmetros descritos anteriormente (Figura 10 e Figura 11).

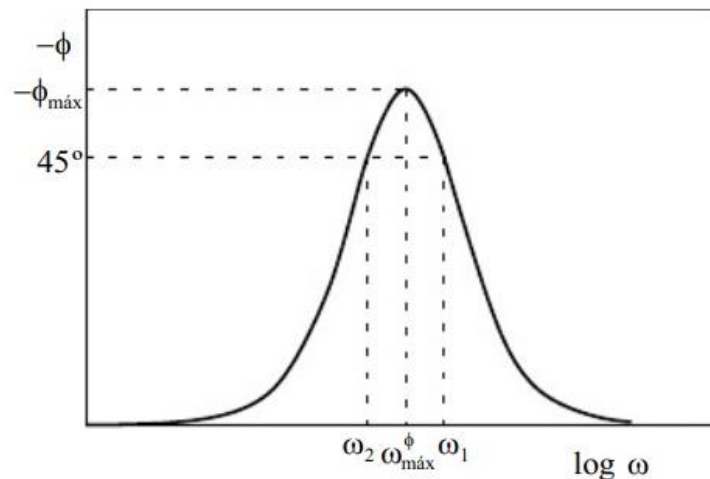
Figura 10 - Representação gráfica de Bode, $\text{Log } \omega$ versus $\text{log } |Z|$.



Fonte: Wolyneç (2003)

A partir do eixo X onde se encontra $\text{Log } \omega$, na Figura 10 tem-se a representação do diagrama de *Bode* representado com $\text{Log } |Z|$ no eixo Y. Na Figura 11 tem-se a segunda configuração que completa o diagrama de *Bode*, onde no eixo X também corresponde ao $\text{Log } \omega$ agora em função do ângulo de fase $-\phi$. As duas configurações mostradas anteriormente podem ser interpretadas juntas ou separadamente.

Figura 11 - Representação gráfica de Bode, $\text{Log } \omega$ versus $-\phi$.



Fonte: Woly nec (2003)

No diagrama de *Bode* representado pela Figura 10, considerando a variação de frequências o valor $|Z|$ independe de ω , logo se pode determinar Re e Rp em Log pelas linhas horizontais demarcadas no gráfico. Em frequências intermediárias se vê a inversão no gráfico, onde o valor de Cdc pode ser determinado a partir da extrapolação da reta $\omega = 1$ ou $\text{log } \omega = 0$.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 TITÂNIO GRAU 2

Para este trabalho foram utilizadas 5 barras cilíndricas de titânio grau 2 com 12 mm de diâmetro e 1,5 m de comprimento adquirido da empresa Realum Indústria e Comércio de Metais Puros e Ligas Ltda.

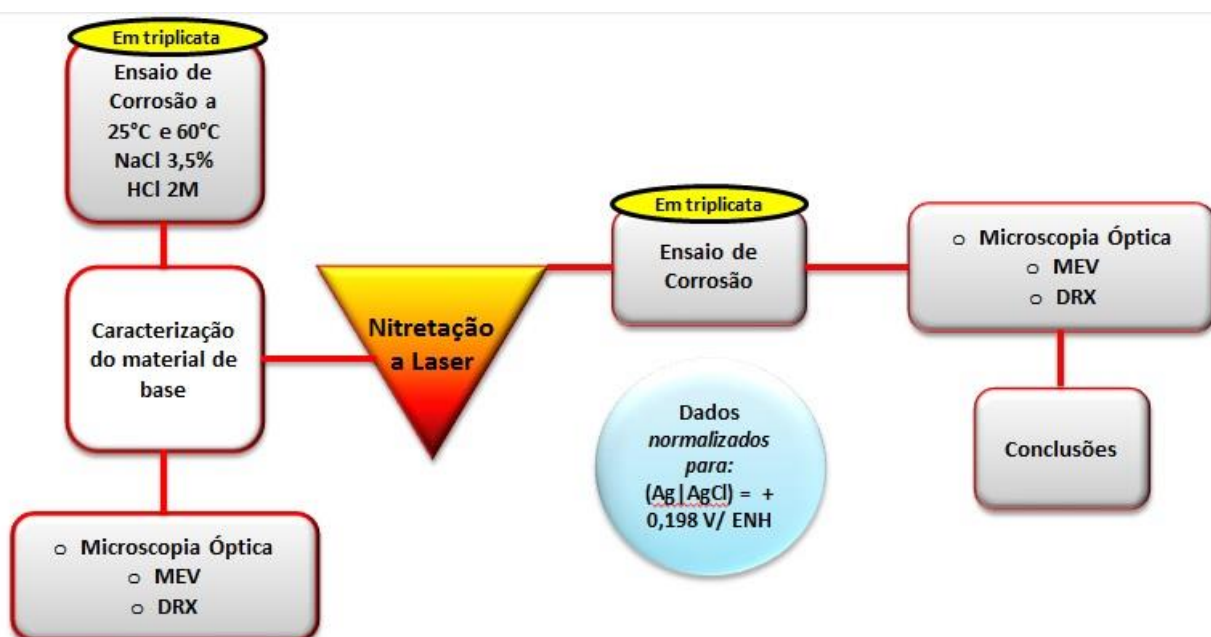
A composição química dada em (% massa) de acordo com o certificado de qualidade fornecido pela empresa, é mostrado na Tabela 3. O fluxograma das atividades desenvolvidas com o titânio grau 2, são expostas na Figura 12.

Tabela 3 - Composição química do titânio grau 2.

Elemento Químico	Ti	Fe	C	N	O	H
(%) massa	Balanço	0,04	0,01	0,02	0,06	0,001

Fonte: Realum Ltda. (2018)

Figura 12 – Fluxograma com as atividades envolvendo o titânio grau 2 com e sem tratamento de nitretação a laser de CO₂.



Fonte: Elaborado pela Autora.

3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para preparação metalográfica, a fim da caracterização microestrutural do material como recebido, a amostra foi cortada com uma cortadeira de precisão modelo Isomet-1000 da marca Buehler para obter corpos de prova (cps) com 6,0 mm de espessura e 8,0 mm de diâmetro; em seguida foram embutidas a quente com resina fenólica (Baquelite), lixadas com lixa de SiC de grana 220, 320, 400, 600, 800, 1200, 1500, 2000 e 4000 #.

O polimento foi feito com uma suspensão de sílica coloidal, após esse procedimento os cps passaram pelo processo de limpeza em banho ultrassônico com álcool isopropílico, posteriormente foi realizado o ataque Kroll cuja solução é composta por HF 1%, HNO₃ 4% e água destilada. Para a aquisição e captura de imagens foi utilizado um microscópio óptico da marca Leica, modelo DM IRM e um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca LEO modelo 1450-VP. Esses equipamentos encontram-se instalados e disponibilizados na EEL/USP.

3.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os cps do Ti-G2 sem tratamento e com tratamento, foram caracterizados pela técnica de difratometria de raios X antes e após o ensaio de corrosão, com a finalidade de identificação de fases presentes e possíveis alterações microestruturais provenientes da exposição a meios corrosivos. Para tanto, utilizou-se um difratômetro da marca Panalytical, modelo Empyrean, instalado na Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). As condições de ensaio correspondem a uma radiação de MoK α , com ângulo de (2θ), variando de 10° a 70°, sendo o passo angular de 0,02° e tempo de 50 s. As fases presentes foram identificadas com auxílio do programa X'pert Highscore da PANalytical.

3.4 NITRETAÇÃO COM LASER DE CO₂

O tratamento a laser do Ti-G2 foi realizado utilizando o equipamento: laser de CO₂ (Synrad, modelo ti100 series), com emissão da radiação com comprimento de onda 10,6 μ m e 100 W de potência máxima. O equipamento foi acoplado a um cabeçote de deflexão do feixe (Raylase, modelo miniscan-14) com lente de 100 mm de distância focal, velocidade de varredura variável e área útil de varredura de 70 mm x 70 mm. Para o processo de nitretação,

utilizou-se nitrogênio com 99,999% de pureza com pressão de 2 bar. Não houve sobreposição da varredura do feixe de laser. O equipamento está instalado no Laboratório ProLaser, do ICT-UNIFESP, em São José dos Campos.

Os parâmetros para o tratamento de nitretação foram definidos de acordo com o trabalho de Santos (2021), o qual visava um estudo para seleção de parâmetros ótimos de nitretação para ensaio de vida em fadiga do Ti-G2.

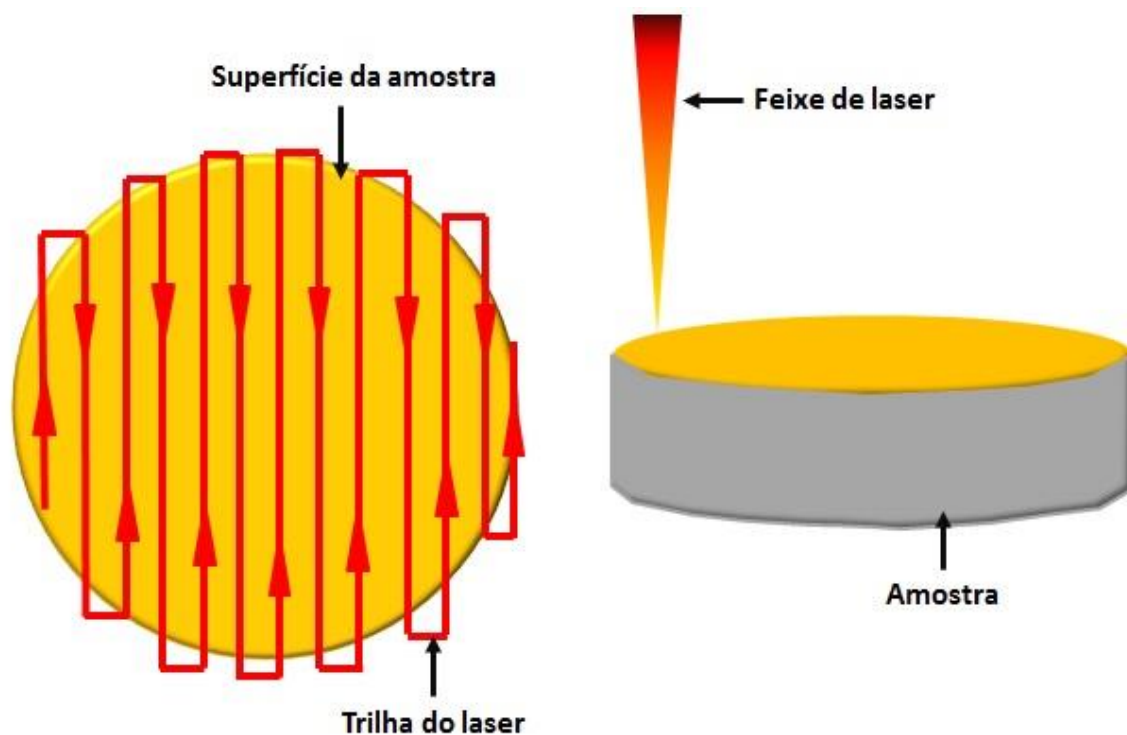
Assim nesse presente trabalho, o conjunto de parâmetros selecionado anteriormente foi testado para o Ti-G2 em relação à resistência à corrosão em meios contendo cloretos, em diferentes temperaturas. Na Tabela 4 são mostrados os parâmetros utilizados para o tratamento de nitretação a laser e na Figura 13 a morfologia da trilha do laser de CO₂ que incidiu sobre o Ti-G2.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados na nitretação com laser de CO₂.

Potência (W)	Velocidade (mm/s)	Intensidade (W/μm ²)	Tempo de interação (s)
100	30	4,98x10 ⁻³	182,5

Fonte: Santos (2021)

Figura 13 - Trilha do laser de CO₂ na amostra de Ti-G2.



Fonte: Elaborado pela Autora.

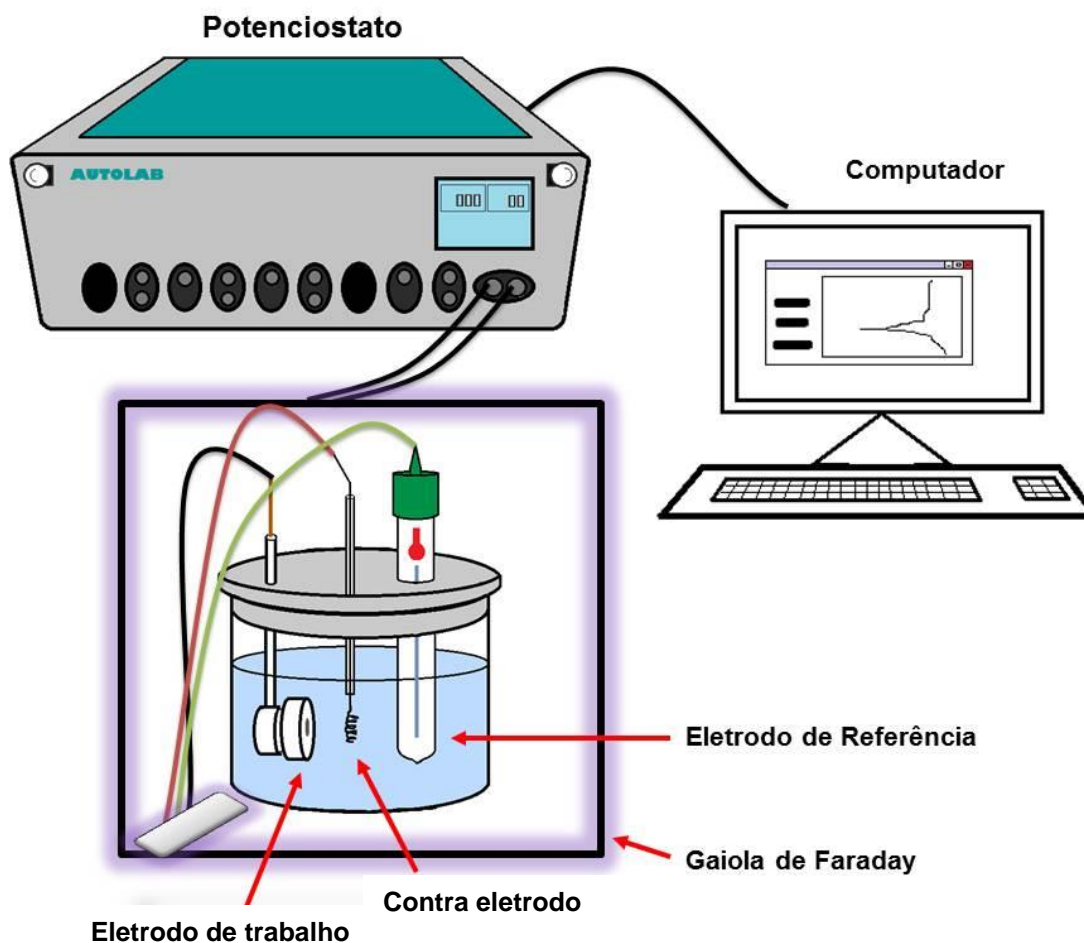
3.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

Para os ensaios de corrosão o trabalho foi dividido em duas etapas:

Na primeira etapa, os equipamentos utilizados foram o SOLARTRON *mod. 1287 A* com um Analisador de resposta em frequência de marca SOLARTRON *mod. 125587S*, ambos controlados pelo *software* CorrWare/CorrView para técnicas eletroquímicas de corrente contínua e Zplot/ZView, para EIS.

A célula eletroquímica foi composta por um Becker de vidro (500 ml), folha de platina com área de 18 cm² como contra eletrodo, eletrodo de calomelano saturado (ECS) E_{ECS} = + 0,242 V/ ENH como eletrodo de referência e o eletrodo trabalho (material titânio grau 2) com área de 0,5 cm². Foram utilizadas amostras cilíndricas de titânio grau 2 sem tratamento, nas dimensões de 18 mm de comprimento por 8 mm de diâmetro, com uma rosca M3, as quais foram embutidas à quente em um suporte de PTFE (Teflon). O embutimento em teflon visa fixação mais eficaz dentro da célula eletroquímica, onde o contato elétrico é proporcionado por uma haste de tântalo recoberta com cobre, acoplada a rosca M3 presente no corpo cilíndrico. Após o embutimento os corpos de prova foram lixados em lixa SiC, em sequência de granas até a 1200#, a fim de neutralizar possível efeito de borda (desnivelamento entre o teflon e a amostra de Ti-G2). Na segunda etapa foi utilizada a mesma configuração da célula eletroquímica, conforme a Figura 14. No entanto, o contra-eletrodo em formato de fio, eletrodo de referência de Prata/cloreto de prata (Ag|AgCl) = + 0,198 V/ ENH; e o eletrodo de trabalho Ti-G2 com tratamento com área exposta de 0,126 cm² foi acoplado em um “cachimbo”, conforme mostra a Figura 15. Todos os gráficos gerados a partir dos ensaios com a configuração anterior foram normalizados para valores do eletrodo (Ag|AgCl). O equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato Autolab, Modelo PGSTAT 302 N, com analisador de respostas, ambos controlados pelo *software* NOVA 2.2 ®, do laboratório de eletroquímica do Grupo de Materiais Avançados e Pesquisas Aeroespaciais - MAPA do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE.

Figura 14 - Desenho esquemático dos equipamentos utilizados no ensaio eletroquímico, contendo potenciostato/galvanostato, computador e célula eletroquímica.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Ambas as etapas do trabalho visaram estudar o Ti-G2 sem tratamento e com tratamento expostos as soluções de NaCl 3,5% p/p em massa e HCl 2 mol/L preparadas com reagentes P.A. e água destilada. Os ensaios foram realizados em temperaturas controladas de 25 ± 1 °C e 60 ± 1 °C, utilizando banho-maria da marca FISATOM modelo 550.

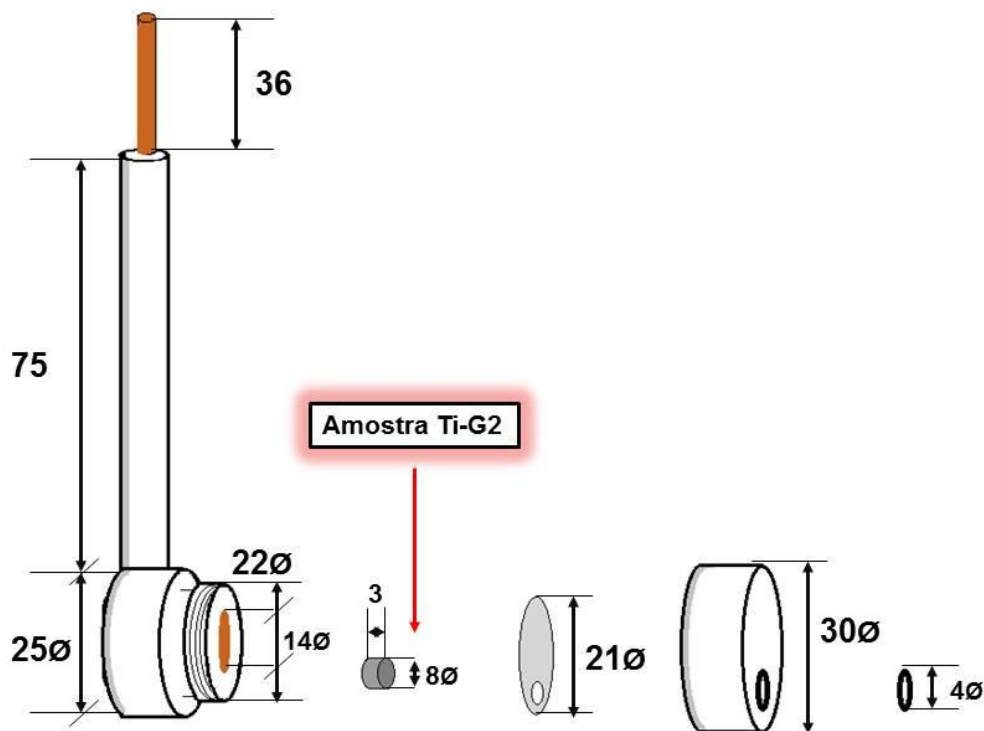
Os experimentos eletroquímicos foram realizados em triplicata, na seguinte sequência:

- Medidas de potencial em circuito aberto: o potencial em circuito aberto foi monitorado em função do tempo, durante 3 h;
- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, a partir do potencial de corrosão. Com amplitude de sinal de 10 mV, na faixa de frequências de 0,1 Hz a 100 kHz.

- Curvas de Polarização Potenciodinâmica, com velocidade de varredura de 1 mV/s, no intervalo de 0,5 até 2 V/Ag|AgCl em relação ao potencial de corrosão, ou até ultrapassar a corrente anódica de 10 mA/cm², sendo finalizado automaticamente pelo equipamento de forma a evitar corrosão acentuada dos cps.

Os dados obtidos foram analisados em função das soluções utilizadas e temperaturas, correlacionado a influência da temperatura e agressividade do meio para o titânio grau 2. Um modelo da amostra utilizada na segunda etapa do trabalho e suas dimensões são exibidas na Figura 16 (a) e (b), respectivamente.

Figura 15 - Suporte em teflon desmontado, utilizado na célula eletroquímica para acoplar o eletrodo trabalho.



Fonte: Elaborado pela Autora.

A eficiência da camada gerada por tratamentos de superfície em materiais pode ser calculada com a Equação (9) (SAVONOV *et al.*, 2019).

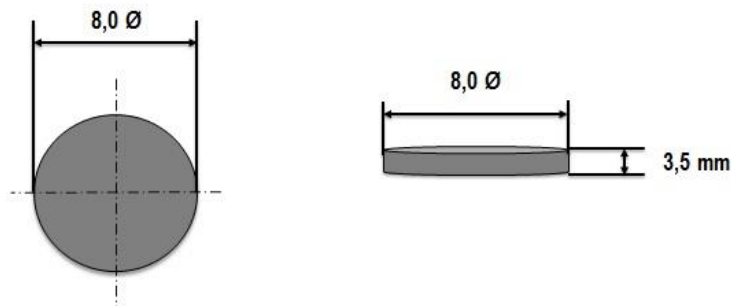
$$Pi = \left(\frac{icorr^0 - icorr}{icorr^0} \right) \times 100 \quad (9)$$

Onde $icorr^0$ corresponde à densidade de corrente obtida nos ensaios de corrosão a partir do material sem tratamento, e $icorr$ corresponde à densidade obtida após o tratamento de superfície aplicado na peça.

Figura 16 – Amostra preparada até lixa grana # 1200 na imagem (a), utilizada nos ensaios eletroquímicos. E suas respectivas dimensões na imagem (b).



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pela Autora

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

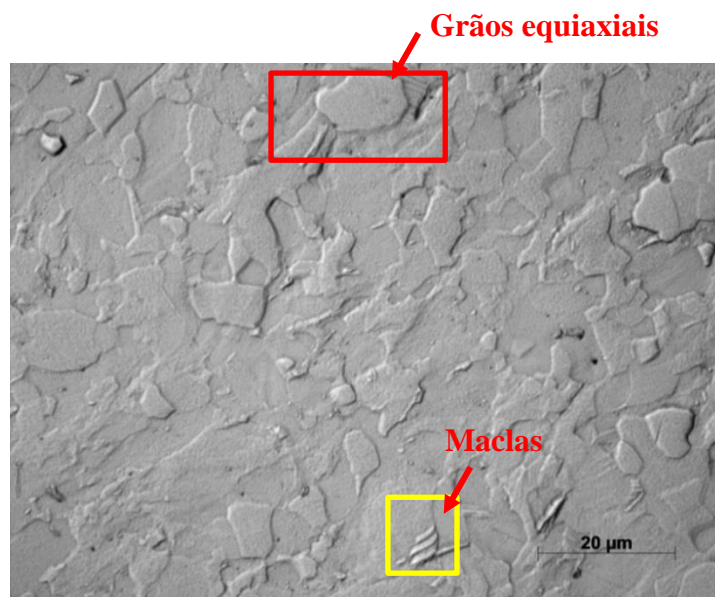
4.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

4.1.1 Ti-G2 SEM TRATAMENTO

A Figura 17 mostra a microestrutura correspondente ao titânio grau 2, como recebido. Observa-se uma distribuição de grãos equiaxiais, não homogêneos. Hida *et al.* (2019) destacam a presença e distribuição não homogênea de grãos característicos de fase alfa, para o titânio comercialmente puro, com estrutura hexagonal compacta (HC).

Destacado em vermelho na figura tem-se um grão de Ti- α , e em amarelo a presença de uma macla. Padilha (2000) menciona que a presença de maclas para metais com estrutura HC se dá por conta da limitação em quantidade de sistemas de deslizamento. O tamanho médio de grão estabelecido de acordo com o método exposto em ASTM E112 é de $10,44 \pm 3 \mu\text{m}$. A microestrutura encontrada vai de encontro com a observada por outros autores cujos trabalhos tiveram como foco principal o titânio grau 2 (ANIOLEK *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2015).

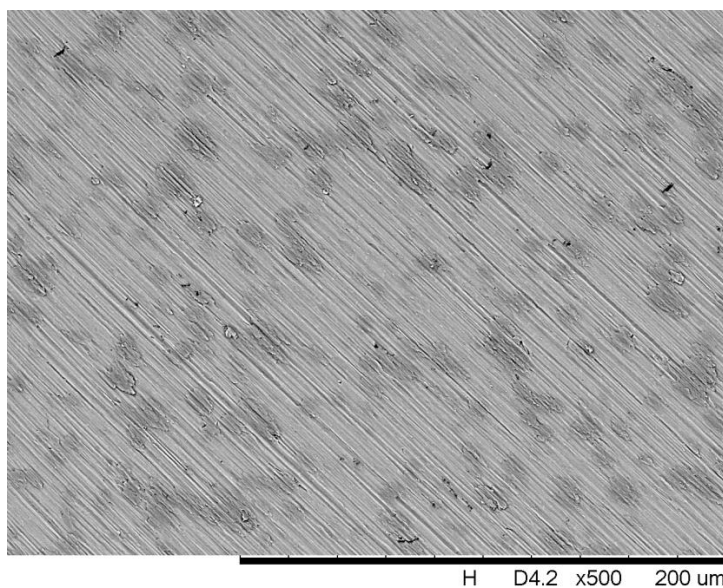
Figura 17 – Imagem obtida por Microscopia Óptica (MO) do Ti-G2 sem tratamento, mostrando grãos equiaxiais não homogêneos e a presença de maclas.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Na Figura 18 é exibida a micrografia da superfície na posição de topo, sem tratamento de nitretação. Notam-se apenas marcas provenientes do lixamento, sem cavidades ou micro trincas.

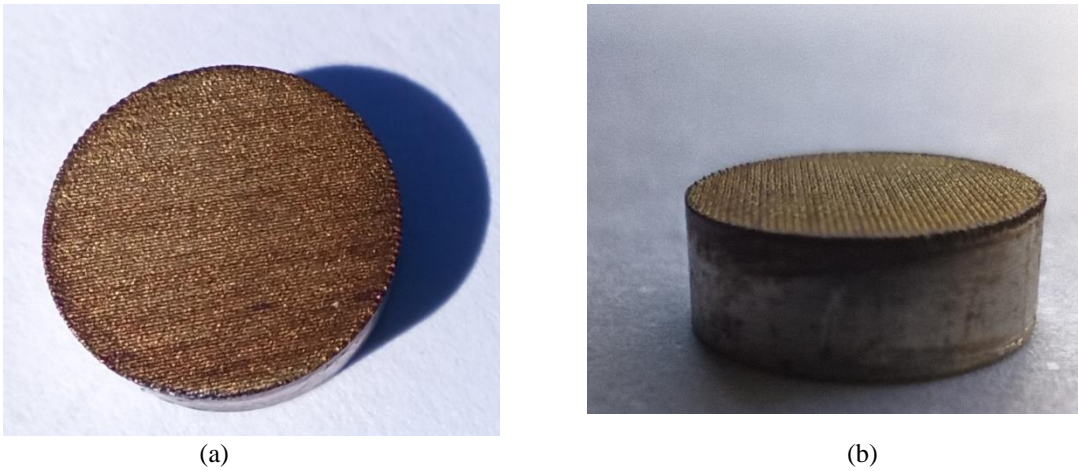
Figura 18 – Micrografia obtida por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície lixada, pré-ensaio de corrosão, do Ti-G2 sem tratamento.



Fonte: Elaborado pela Autora.

4.1.1 Ti-G2 COM TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO A LASER DE CO₂

Um exemplar das amostras que foram tratadas a laser, com finalidade de ser experimentado nos ensaios eletroquímicos, são exibidas na Figura 19 (a) e (b). Nas imagens é possível observar a coloração dourada em tonalidade escurecida, e visivelmente a alta rugosidade contida na superfície, gerada pela passagem do laser.

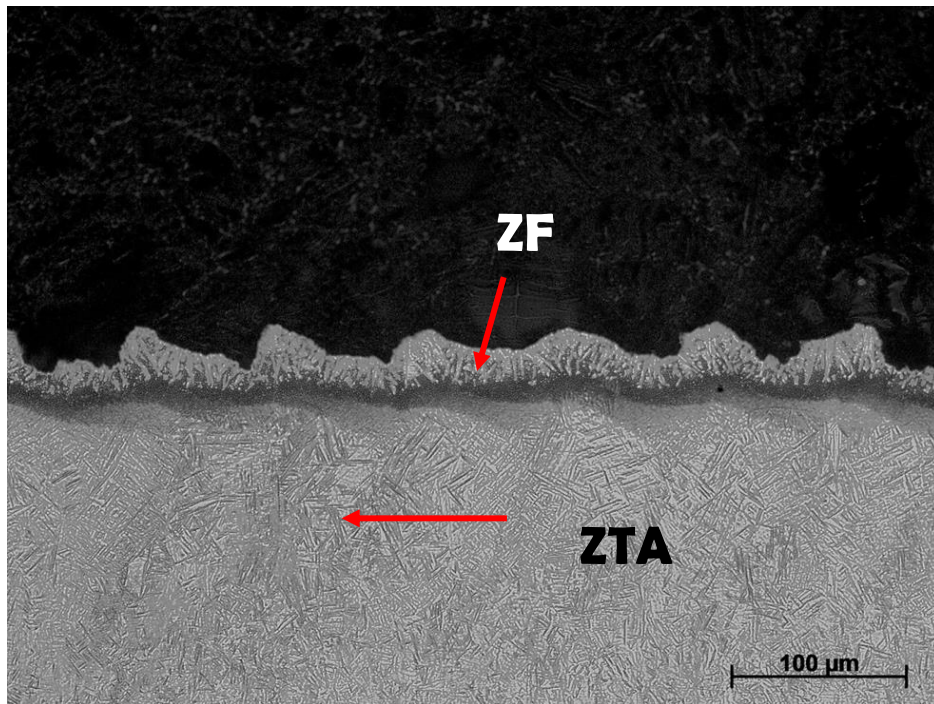
Figura 19 - Fotografia da amostra com tratamento a laser de CO₂.

Fonte: Elaborado pela Autora.

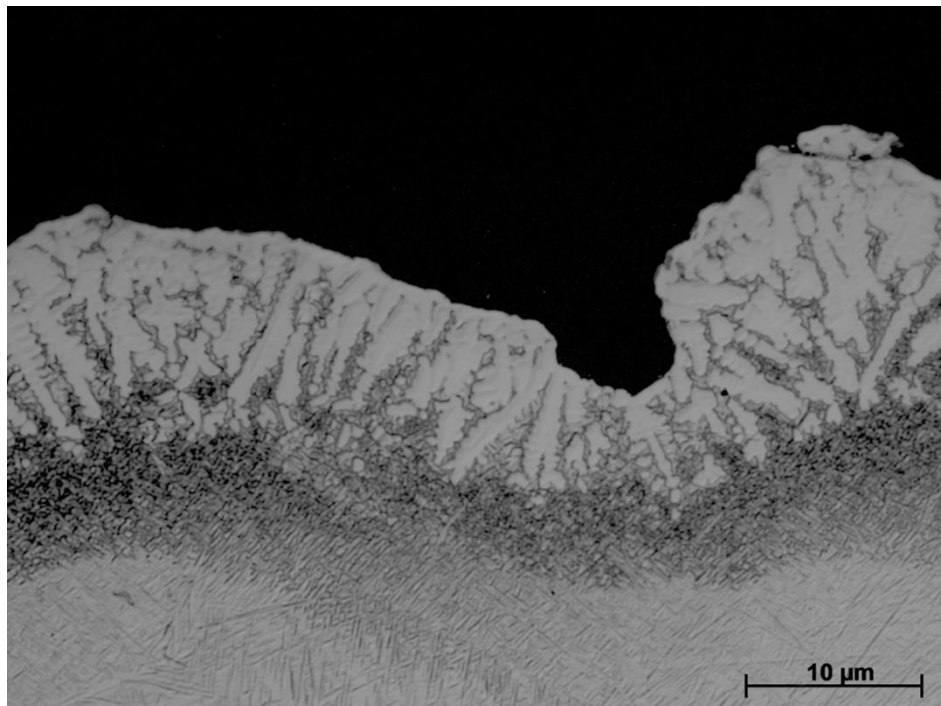
Na Figura 20 (a), destacam-se duas regiões, sendo a primeira e mais irregular correspondente à camada gerada na nitretação chamada de Zona Fundida (ZF), onde o Ti-G2 sofreu fusão provocada pelo laser; logo abaixo a zona termicamente afetada (ZTA) comum em processos onde se demanda alta energia, ou seja, essa região específica é gerada pelo gradiente de temperatura distribuído ao longo do material.

A não uniformidade da camada é evidenciada em maior detalhe na Figura 20 (b); topos e vales foram formados devido à absorção da energia do laser na superfície do material de maneira diferenciada (SENTHILSELVAN *et al.*, 2020). O Ti-G2 tende a formar superfícies com maior incidência de picos do que depressões (CHAN *et al.*, 2017). Observa-se, também, a formação de dendritas na região de zona fundida, a sua espessura e possíveis formações secundárias de seus braços são diretamente influenciadas pela mudança de temperatura e velocidade de solidificação. Considerando que o processamento a laser proporciona altas velocidades de solidificação, o crescimento de braços secundários não é um fenômeno amplamente observado nesse estudo.

Figura 20 – Micrografias obtidas em MO do Ti-G2 com tratamento na figura (a) e em detalhe a camada tratada pelo laser de CO₂ mostrando dendritas, na figura (b).



(a)

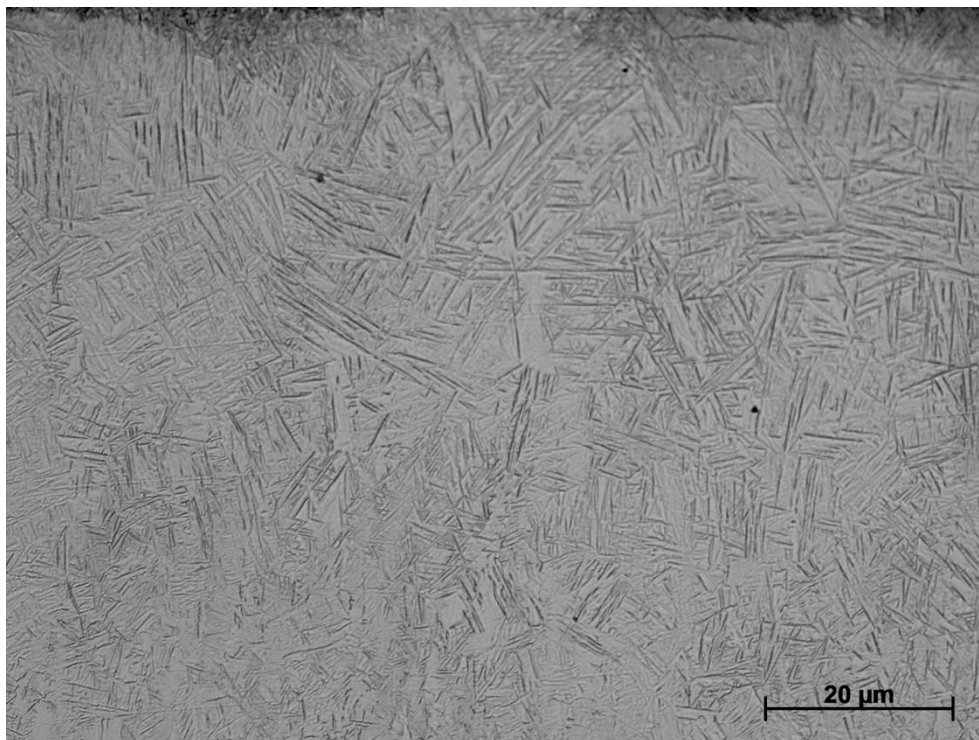


(b)

Fonte: Elaborado pela Autora.

Na Figura 21 observa-se uma morfologia na forma de ripas, logo abaixo da zona fundida pelo laser, característica de formação martensítica. Sabe-se que a temperatura para início de formação martensítica no Ti-CP é de 1200°C, então, deduz-se que a superfície fundida pelo laser atingiu elevadas temperaturas e o gradiente térmico na ZTA ficou próximo a 1200°C. Alguns autores como Senthilselvan (2020), Flemings (1974) observaram o crescimento de ripas de martensita de Ti- α contendo traços de Ti- β entre seus espaçamentos. No entanto, Teixeira (2019) descreve para Ti-6Al-4V tratado com laser de CO₂ apenas a formação de ripas de martensita de Ti- α , assim como Sathish *et al.* (2010) (SENTHILSELVAN *et al.*, 2020, FLEMINGS, 1974; TEIXEIRA, 2019, SATHISH *et al.*, 2010).

Figura 21 – Micrografia obtida por MO do Ti-G2 CT evidenciando a formação de ripas de martensita, formadas por conta do alto gradiente térmico provocado pelo feixe de laser.



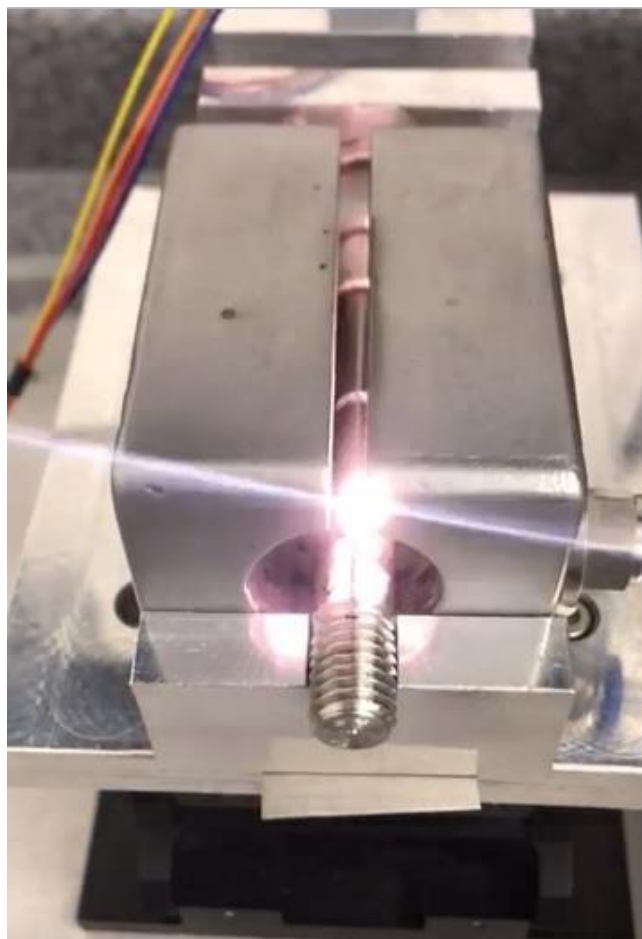
Fonte: Elaborado pela Autora.

Dentre as influências que podem gerar modificações na superfície está a vazão de gás N₂ que caso seja alta demais aliada a uma baixa velocidade de varredura do laser, pode gerar contaminação por oxigênio auxiliando na formação de óxidos e mudando a coloração da superfície de dourada para tons mais escuros, pois com grande fluxo, é impossível gerar uma distribuição laminar e homogênea do gás enquanto o laser realiza a fusão na superfície.

Outro parâmetro importante é a potência utilizada. Chan *et al.* (2017) relataram que para nitretação em Ti-G2 realizada com laser de fibra utilizando 50 W de potência a uma velocidade de 25 mm/s e distância focal de 1,5 mm com vazão de gás de 5 bar, geração de plasma de alto brilho aliado a faíscas, os autores destacam que para esse tipo de plasma, foi observado no material crateras e micro trincas, fenômenos estes não relatados quando a potência baixou para 40 W, assim conclui-se que a potência tem grande interferência no tipo de superfície gerada (CHAN *et al.*, 2017).

A Figura 22 mostra um corpo de prova para ensaio de fadiga de (SANTOS, 2021) sendo nitretado com os mesmos parâmetros desse trabalho. Nota-se a presença de plasma de alto brilho, sem faíscas. A imagem traz forte indicativo para explicar parcialmente a formação de crateras e micro trincas, onde de acordo com Chan *et al.* (2017) o plasma de alto brilho denota ajuste inadequado na potência do laser para o Ti-G2.

Figura 22 - Imagem da nitretação realizada em corpos de prova para ensaio de fadiga, com os mesmos parâmetros utilizados nesse trabalho, exibindo um feixe de laser de alto brilho, sem faíscas.



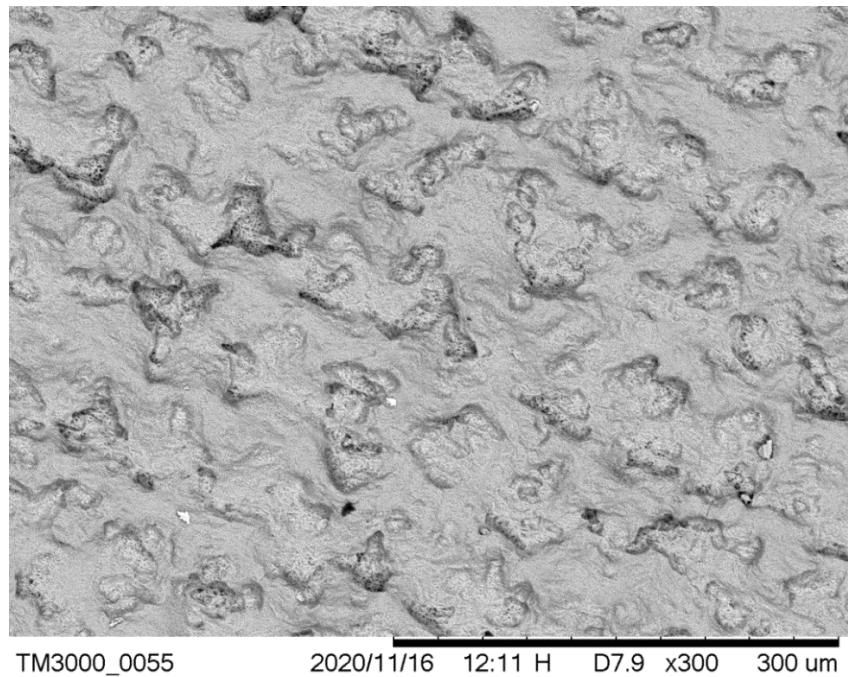
Fonte: Santos, 2021.

A Figura 23 mostra a superfície do Ti-G2 com tratamento, e como discutido anteriormente, observa-se depressões ou crateras ao longo do material, provocadas pela diferente absorção de energia do laser em cada ponto. A porosidade na superfície é visível, principalmente na Figura 24 e Figura 25. Entre as crateras provocadas pela varredura do laser de CO₂, nota-se a formação de trincas indicadas por setas vermelhas (Figura 24), que pode ser devido a um rápido resfriamento onde o Ti-G2 saiu de uma temperatura superior a sua de fusão (1668 °C), para temperaturas inferiores, num processo abrupto.

A alta porosidade e as trincas presentes não são favoráveis a superfícies que devem resistir a fenômenos corrosivos. A exposição do Ti-G2 a soluções contendo cloretos, aliado à sua porosidade pós-tratamento de nitretação, não se mostra uma condição favorável de trabalho, pois os íons de cloro se alojam nas fendas e poros com maior facilidade, causando fragilização do material e diminuindo sua resistência à corrosão.

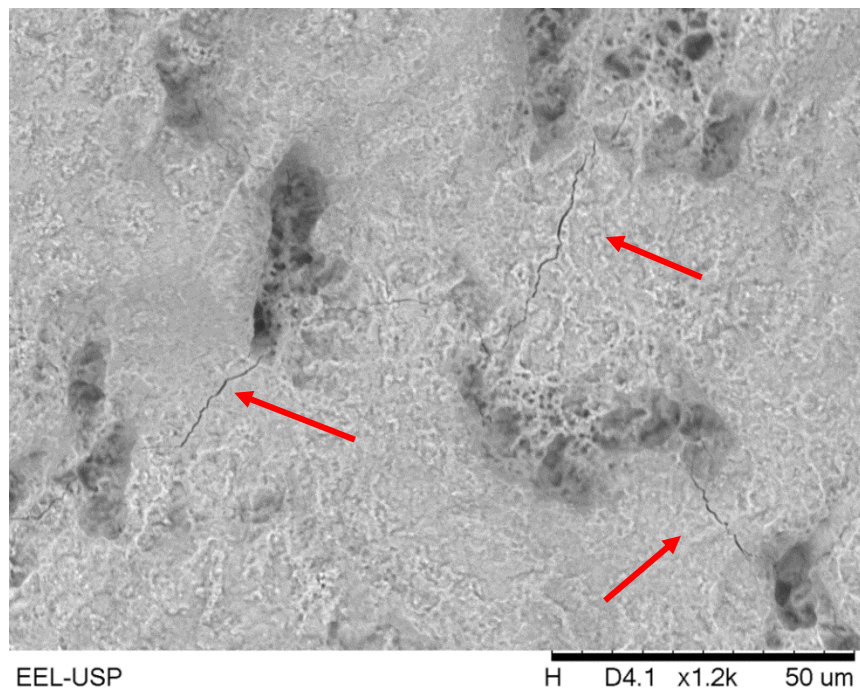
Para Kamat *et al.* (2016) o efeito de crateras com poros em seu interior observado na superfície do Ti-G2, se dá pelo motivo que no momento que o material é fundido pelo laser, a solubilidade do nitrogênio nas poças de fusão aumenta deliberadamente, então assim que o material começa seu processo de resfriamento rápido, esse limite de solubilidade cai drasticamente, fazendo com que os átomos de nitrogênio sejam expulsos, formando o aspecto poroso (KAMAT *et al.*, 2016). Donata *et al.* (2021) que estudaram meios de modificar a superfície do titânio grau 2 por litografia de interferência a laser, ou seja, uma maneira de criar modificações topográficas no material a fim de beneficiar o crescimento celular, visando aplicações biomédicas, concluíram que padrões como exibido na Figura 23 até a Figura 25, favorecem o crescimento celular de maneira mais ordenada (DONATA *et al.*, 2021).

Figura 23 - Micrografia obtida por MO exibindo a superfície do Ti-G2 tratada a laser.



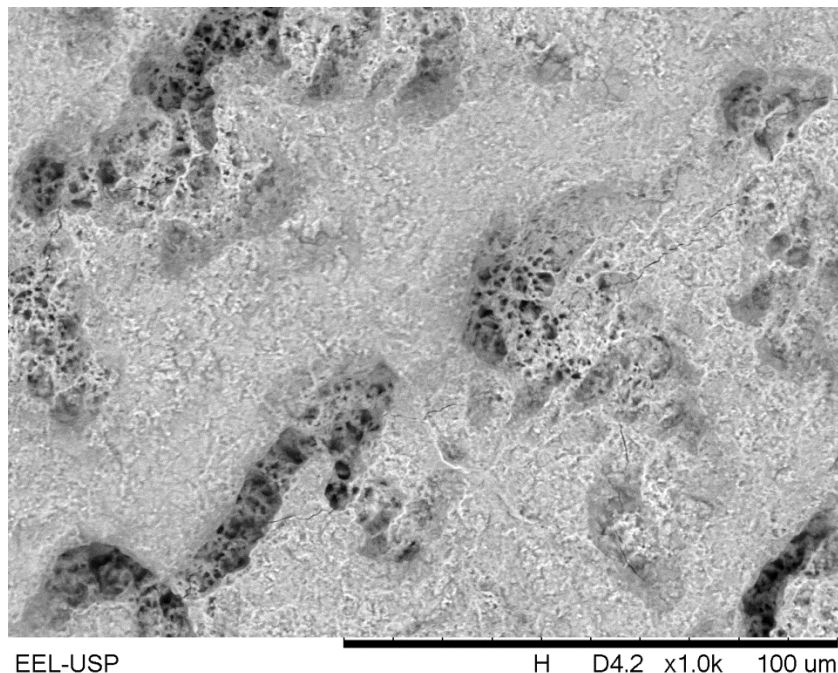
Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 24 - Micrografia obtida por MO exibindo a superfície Ti-G2 tratada a laser, com porosidades e trincas pós-tratamento. Onde as micro trincas entre as crateras são destacadas por setas vermelhas.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 25 – Micrografia obtida por MO do Ti-G2 evidenciando a superfície porosa causada pelo escape de nitrogênio.

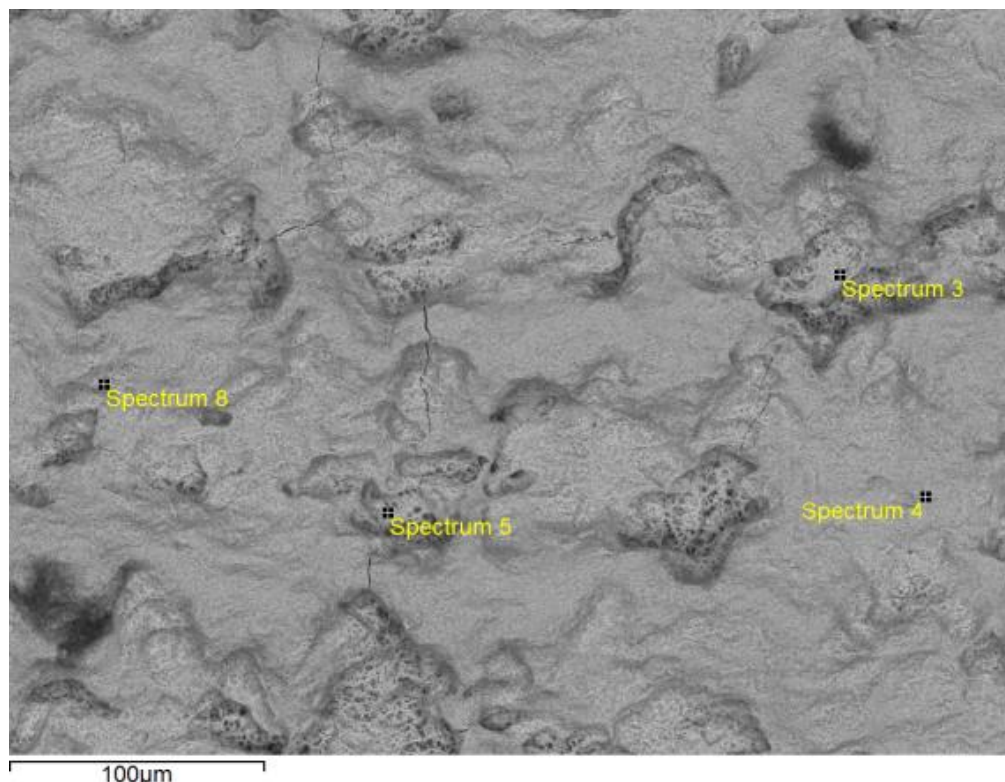


Fonte: Elaborado pela Autora.

Na Figura 26 em uma análise pontual feita em uma região da superfície utilizando MEV/EDS, notou-se que próximo ou no centro das crateras, há quantidades inferiores de nitrogênio dispostas, se compararmos aos valores encontrados na parte da superfície fora das depressões. A Tabela 5 apresenta os valores em % massa para o titânio e nitrogênio, nos pontos respectivos mostrados na Figura 26.

Esses dados evidenciam uma absorção desigual de energia do laser e distribuição do gás nitrogênio pela superfície do material. Esse efeito é explicado pela queda da solubilidade do nitrogênio na microestrutura do titânio em meio ao resfriamento rápido. Os baixos teores de nitrogênio nas crateras, obtidos por EDS comprovam essa teoria. Embora os padrões topográficos, segundo outros autores (DONATA *et al.*, 2021), facilitem o crescimento ordenado celular, nesse estudo o escape de nitrogênio por menor solubilidade provocada pela queda brusca da temperatura, promove regiões de fragilização visando a resistência à corrosão do titânio grau 2 tratado a laser, por conta da alta porosidade observada.

Figura 26 – Micrografia obtida por MO do Ti-G2 mostrando a demarcação dos pontos onde foram realizadas análises por EDS na superfície com tratamento.



Fonte: Elaborado pela Autora.

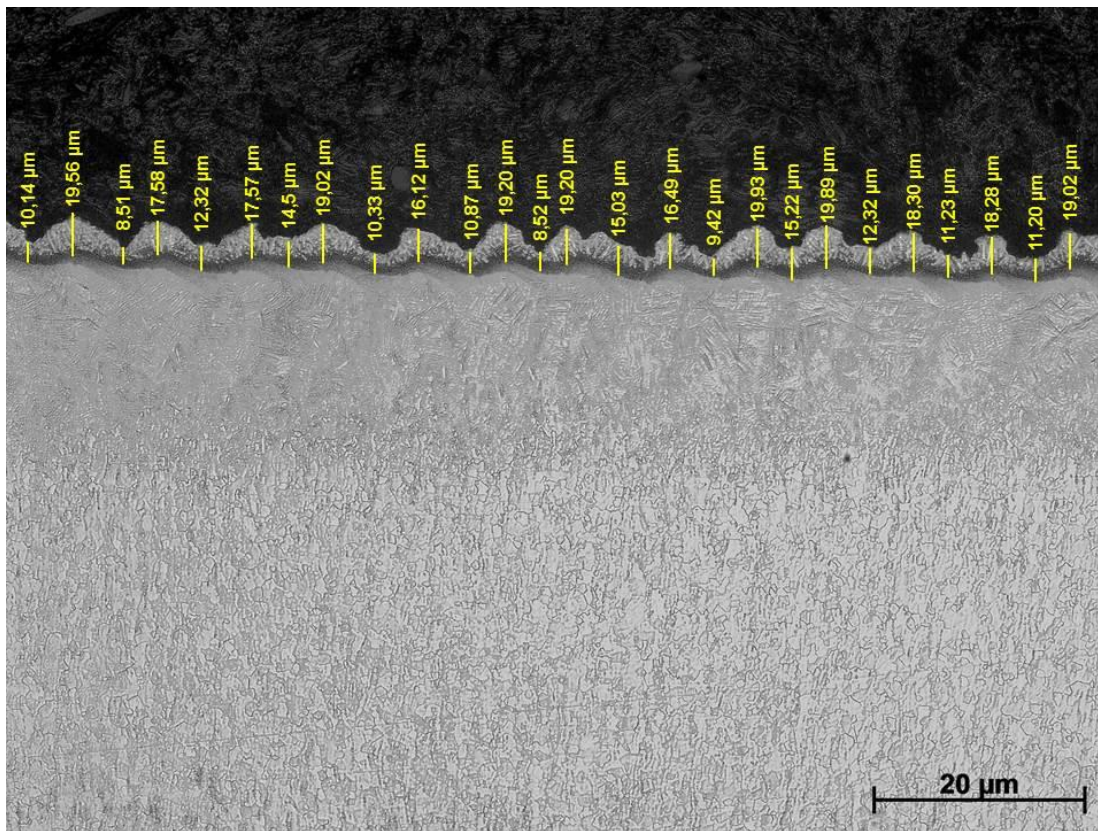
Tabela 5 – Concentrações de titânio e nitrogênio (% em massa) obtidos por MEV/EDS da Figura 26.

<i>Spectrum</i>	Titânio (% massa)	Nitrogênio (%massa)
08	74.951	25,049
05	97.016	2.984
04	66.323	33.677
03	89.251	10.749

Fonte: Elaborado pela Autora.

Para as medições da camada correspondente a zona fundida (ZF) e zona termicamente afetada (ZFA) e, dimensões das dendritas, foi utilizado o *software* ImageJ. A região composta pela ZF onde também se encontram as dendritas mediu $14,99 \pm 3,90 \mu\text{m}$. A formação de picos e vales da camada formada pela passagem do laser influenciou nos valores da espessura da camada, como mostrado na Figura 27 e Figura 28.

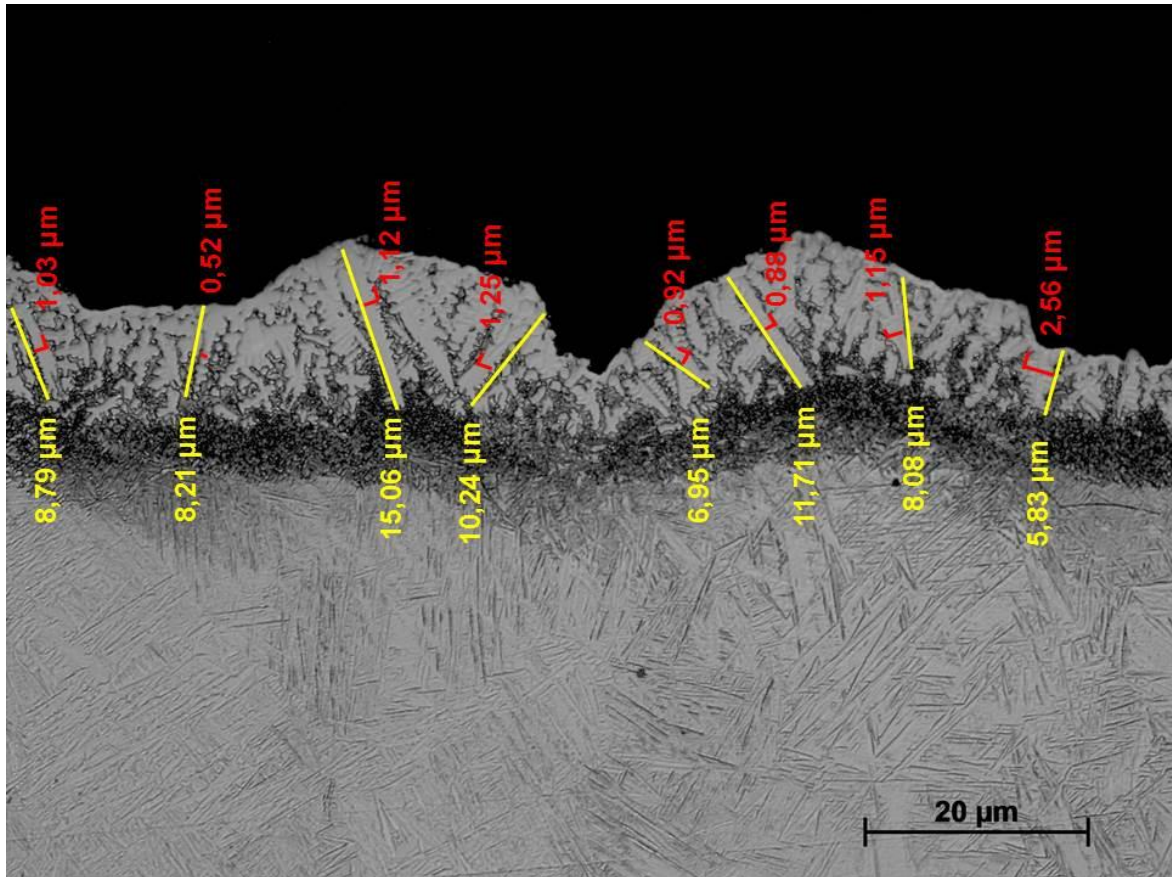
Figura 27 - Micrografia obtida por MO, mostrando a camada tratada a laser (ZF), com medições de espessura.



Fonte: Elaborado pela Autora.

As dendritas também tiveram suas dimensões calculadas pelo *software* ImageJ, de modo a fazer uma média sobre suas dimensões envolvendo comprimento e espessura. Os valores foram $1,18 \pm 0,56 \mu\text{m}$ para a espessura, e $9,36 \pm 2,74 \mu\text{m}$ para o comprimento. Como discutido anteriormente, devido à elevada velocidade de solidificação, as dendritas não se expandiram em braços secundários e nem se alargaram evidenciando menor tempo de interação, assim assumiu-se uma morfologia longa e de menor espessura. Segundo Teixeira (2019) para maiores tempos de interação com o feixe de laser, as dendritas apresentam maior espessura do que as mostradas na Figura 28 e Tabela 6, e braços secundários em maior evidência do que os observados na mesma imagem. Para tempos intermediários as dendritas apresentam morfologia longa e pouco espessa, já para menores tempos a formação desse tipo de estrutura é limitada e em alguns casos quase inexistente (TEIXEIRA, 2019). A Tabela 6 apresenta todas as medidas obtidas a partir das micrografias feitas da seção transversal do Ti-G2, da espessura da ZF a tamanho médio de dendritas (Figura 27 e 28).

Figura 28 - Micrografia obtida por MO da camada tratada a laser (ZF), com medições de comprimento e espessura das dendritas.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Tabela 6 – Valores de espessura da ZF e ZTA e de espessura e comprimentos das dendritas obtidos pelo *software* ImageJ do Ti-G2 com tratamento.

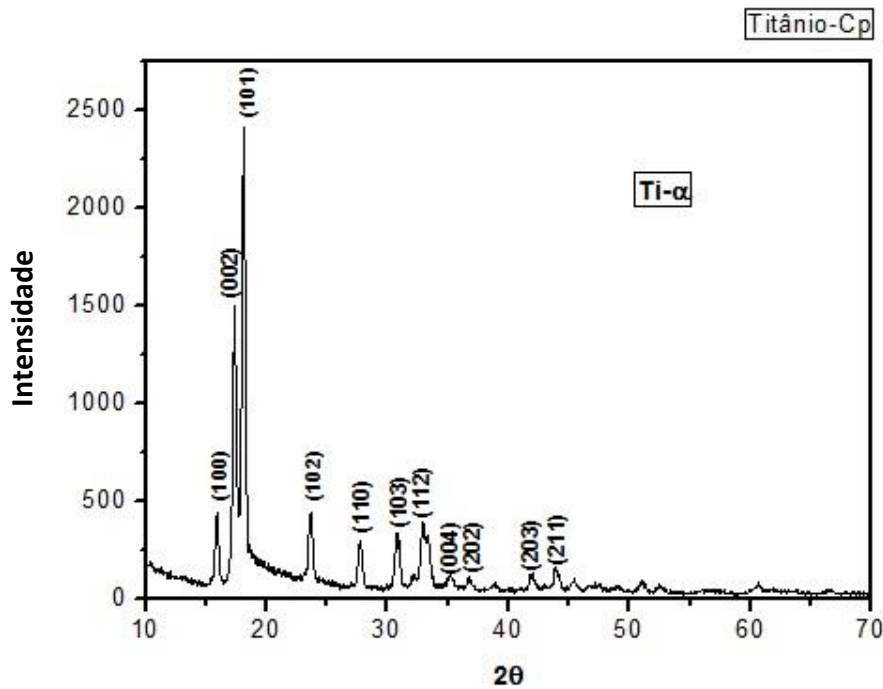
cps	ZF (μm)	ZTA (μm)	Dimensões das dendritas (μm)
Ti-G2 nitretado	$14,99 \pm 3,90$	90,00	$1,18 \pm 0,56$ espessura
			$9,36 \pm 2,74$ comprimento

Fonte: Elaborado pela Autora.

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 29 mostra o difratograma para o titânio grau 2, sem tratamento superficial. Os picos são característicos de titânio com grãos de estrutura alfa (SEMIATIN *et al.* 1997).

Figura 29 - Difratoograma de raios X (DRX) do titânio grau 2 sem tratamento.



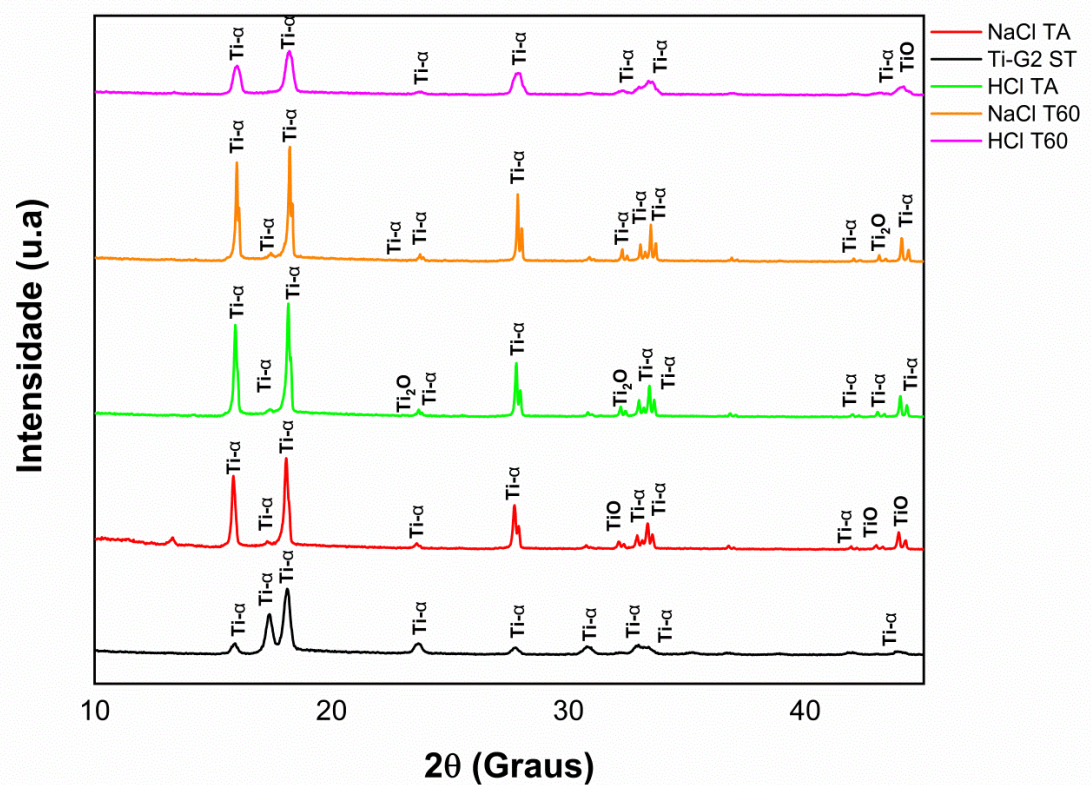
Fonte: Elaborado pela Autora.

Observa-se na Figura 29 picos com posicionamento em $2\theta = 15,87^\circ$, $2\theta = 17,37^\circ$, $2\theta = 18,11^\circ$ e $2\theta = 23,65^\circ$ seguido de picos menores, característicos da microestrutura Ti- α . Os resultados estão de acordo com outros trabalhos que utilizaram o Ti-G2 (MORITZ *et al.*, 2005).

O domínio da fase α de estrutura hexagonal compacta faz com que o Ti-G2 tenha menor capacidade de resistência à corrosão frente ao mesmo material com predominância de fase Ti- β (CCC), isto se dá por que a estrutura HC possui uma maior distância interatômica, ou seja, ligações mais fracas se comparadas a estrutura CCC. Esse fato faz com que o Ti- α , em comparação, seja mais suscetível ao ataque de soluções ácidas (HIDA *et al.*, 2018).

Na Figura 30 são exibidos os difratogramas das amostras de Ti-G2 sem tratamento superficial (Ti-G2 ST) e das condições estudadas em ensaio de corrosão eletroquímica, em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L, em temperaturas de 25°C e 60°C

Figura 30 - Difratoograma de raios X (DRX) obtido para titânio grau 2 Sem tratamento (Ti-G2 ST), e após ensaio de corrosão, em solução de NaCl e HCl nas temperaturas de 25 °C e 60 °C.

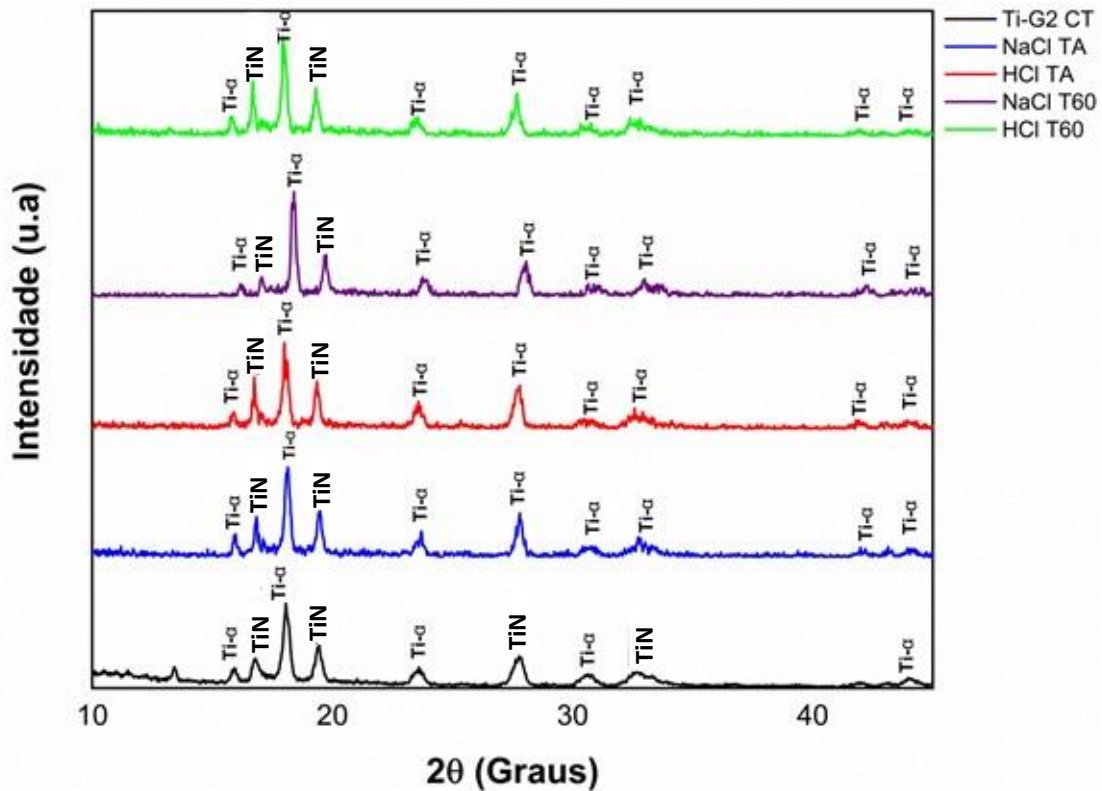


Fonte: Elaborado pela Autora.

Nota-se que o difratograma para o Ti-G2 ST (na cor preta), há predominância de fase alfa, como discutido anteriormente. O segundo difratograma, destacado em vermelho, para a condição estudada após ensaio de corrosão em solução de NaCl 3,5% à 25 °C (NaCl TA), mostra a presença de fase alfa e o óxido de titânio denominado TiO. Em verde tem-se a condição do Ti-G2 após ensaio de corrosão em HCl 2 mol/L à 25 °C (HCl TA), observa-se a presença de óxidos na superfície, causado pela ação do oxigênio, sendo o óxido formado característico de picos de Ti₂O. Em laranja e rosa, respectivamente, corresponde as condições após ensaio de corrosão em solução de NaCl 3,5% à 60 °C (NaCl T60) e HCl 2 mol/L à 60 °C (HCl T60), apresentando, a exemplo das condições anteriores, a formação de óxidos na superfície e predominância de fase alfa.

Para Figura 31 têm-se os difratogramas da amostra de Ti-G2 tratada a laser (Ti-G2 CT) e os difratogramas para amostras de Ti-G2 após ensaio de corrosão em suas respectivas condições de solução e temperatura.

Figura 31 - Difratoograma de raios X (DRX) obtido para titânio grau 2 com tratamento de nitretação (Ti-G2 CT), e após ensaio de corrosão em solução de NaCl e HCl e nas temperaturas de 25 °C e 60 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Nota-se que houve modificação na microestrutura do material com tratamento, agora apresentando picos correspondentes ao nitreto de titânio TiN para as condições do Ti-G2 somente tratado e sem ser submetido ao ensaio de corrosão, destacado na cor preta. Chan *et al.* (2016) estudaram a resistência à corrosão e ao desgaste da liga de Ti-β “Ti-Nb-Zr-Ta” nitretado a laser, em solução de Hanks a temperatura de 37 °C, e destacaram que a utilização do ângulo 2θ, majoritariamente utilizando em padrões para ensaio de DRX em estudos, pode gerar uma leitura que não corresponde totalmente a realidade da camada tratada superficialmente. Os raios X tendem a penetrar na fina camada tratada e atingir o substrato, nesse caso de Ti-α, gerando predominância dessa fase no difratograma (CHAN *et al.*, 2016). Senthilselvan *et al.* (2020) observaram a formação da fase Ti₂N para a amostra de Ti-CP, em uma condição de estudo onde é relatado alta velocidade de processo, em contra partida ao baixo tempo de interação, concluindo que altas velocidades para realização de fusão com o laser, dificultam o tempo de espalhamento do gás nitrogênio pela superfície, assim formando a fase como Ti₂N tetragonal que exibe menor quantidade de nitrogênio se comparada a fase

TiN cúbica, esta última observada nos difratogramas das amostras nitretadas (Figura 31) (SENTHILSELVAN *et al.*, 2020). Tarnowski *et al.* (2021) também observaram para o Ti-G2 nitretado a plasma de baixa temperatura, a presença da fase TiN (TARNOWSKI *et al.*, 2021).

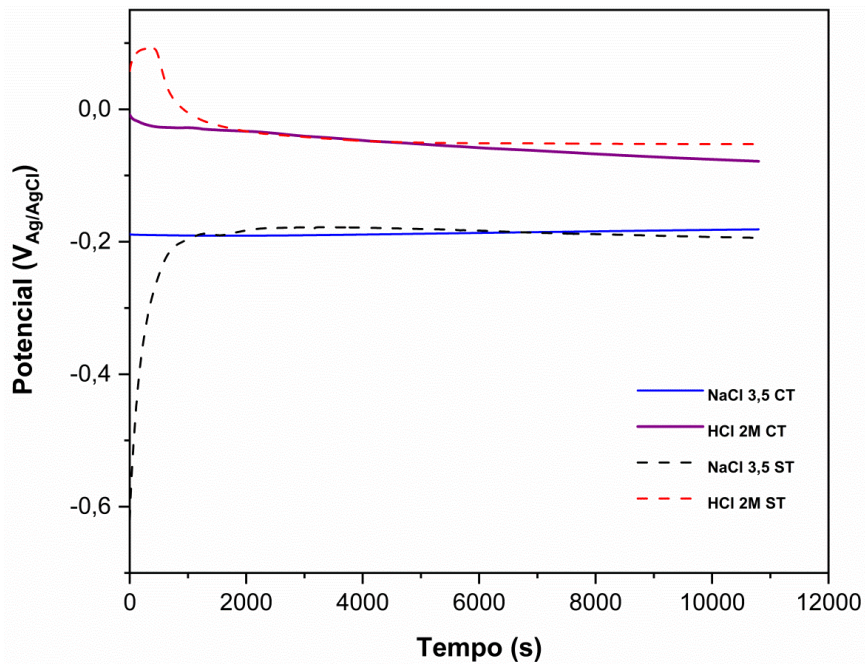
Kamat *et al.* (2016) descrevem que quando o feixe de laser varre o substrato, a poça de fusão é de tamanho qual ao diâmetro do feixe, a interação da poça formada com a atmosfera de nitrogênio se realiza de maneira a transportar os átomos de nitrogênio para uma maior profundidade em relação à poça, de modo que a formação dos nitretos TiN ou TiNx sejam correspondentes ao teor de nitrogênio que a atinge (KAMAT *et al.*, 2016). Portanto, o nitreto TiN não-estequiométrico encontrado nas condições submetidas a nitretação a laser é perfeitamente plausível e dentro do esperado para o tratamento com laser de CO₂. As finas películas de óxido formadas naturalmente na superfície do Ti-G2, segundo Chan *et al.* (2017) são substituídas quando o material é exposto a um tratamento a laser, como o de nitretação, por uma segunda camada não-nativa, sendo o caso do TiN ou TiNx, isso explica o não surgimento de picos referentes a óxidos de titânio nos difratogramas pós-nitretação a laser (CHAN *et al.*, 2017). As fases presentes foram identificadas com os respectivos códigos correspondentes à 43733-ICSD, 043416-ICSD, 064906-ICSD, 044390-ICSD, 060052 - ICSD, 076265-ICSD.

4.3 ENSAIOS DE CORROSÃO

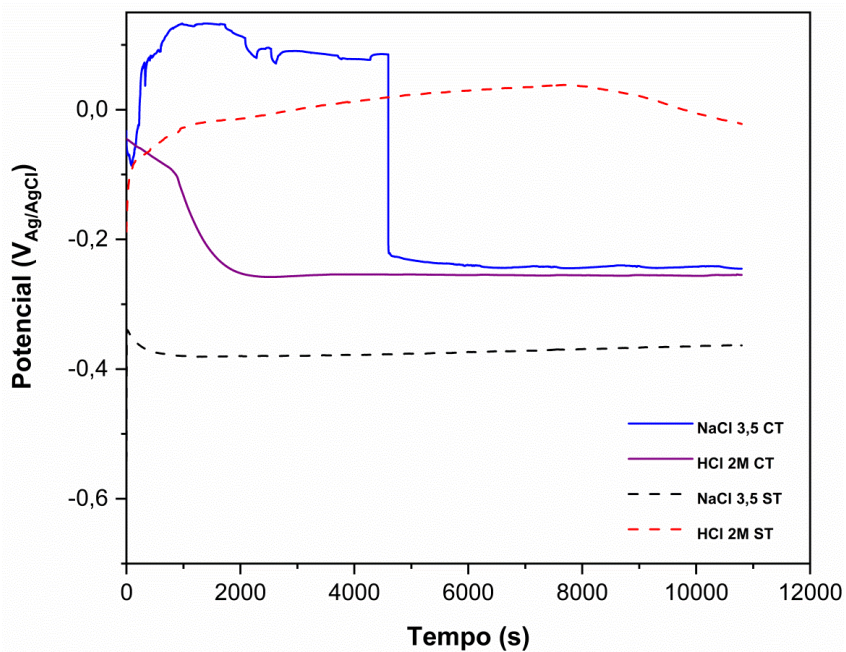
4.3.1 MEDIDAS DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO E CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

A Figura 32 (a) e (b) apresentam o monitoramento do potencial em circuito aberto (OCP) para as amostras com e sem tratamento de nitretação nas temperaturas de 25 °C e 60 °C, respectivamente. No gráfico, para diferenciar a solução em estudo e se o material está tratado a laser ou não, usou-se a sigla “solução de interesse + ST”, e para o material com tratamento “CT”. Os gráficos em linha tracejada ajudam na compreensão das diferentes condições, com legendas no canto inferior direito.

Figura 32 - Monitoramento de potencial em circuito aberto durante 3 h de imersão em soluções de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L, sem tratamento (ST) e com nitretação a laser (CT), (a) a 25 °C e, (b) a 60 °C.



25 °C (a)



60 °C (b)

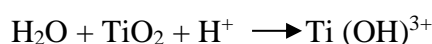
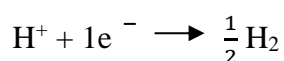
Fonte: Elaborado pela Autora.

Na Figura 32 (a) para NaCl 3,5% a 25 °C (NaCl 3,5 ST), observa-se que o potencial inicial é de -0,6 (V_{Ag/AgCl}) com o passar do tempo desloca-se para valores mais

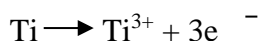
eletropositivos e depois de 1000 s se estabiliza em $-0,27$ ($V_{Ag/AgCl}$), indicando a formação de um filme óxido estável. Já para HCl 2M ST a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, o potencial inicial é de $+0,1$ ($V_{Ag/AgCl}$) que decresce e estabiliza-se em $-0,08$ V/Ag|AgCl depois de 2000 s. Declives intensos de potencial em curvas de OCP são indicativos de dissolução da camada de óxido (WOLYNEC, 2003). Neste caso a estabilização depois de um determinado tempo, denota que houve uma dissolução parcial do material. Nas amostras nitretadas e imersas nas soluções de NaCl e HCl, (NaCl 3,5 CT e HCl 2M CT), observou-se um comportamento similar ao constatado para o material sem tratamento superficial, uma vez que o potencial se estabilizou com os mesmos valores, mas em um tempo menor. Isso indica que a formação de nitretos de titânio na superfície, não teve grande influência nas medidas de OCP à temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. O fenômeno observado para HCl 2M ST a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ envolve algumas possíveis reações químicas, expostas por Beck (1974) em um estudo em que se objetivou avaliar a corrosão sob tensão em superfícies de titânio, em solução de HCl 3 mol/L (BECK, 1974). Em 0,1 s de exposição da superfície do Ti-CP em HCl a seguinte reação para o crescimento de um filme óxido a base de TiO_2 foi constatada:



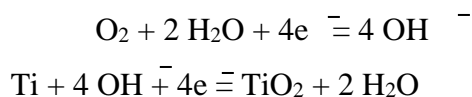
Reações de dissolução parcial da camada de óxido, como a descrita abaixo, também podem ser observadas após um determinado tempo de exposição em soluções ácidas (FEKRY, 2009):



Em locais da superfície onde a camada protetora do titânio é possivelmente dissolvida por conta de uma interação com um meio ácido, há dissolução ativa do material formando íons de Ti^{3+} (BECK, 1974). Assim a reação que se estabelece é:



Para o comportamento passivante observado na condição de NaCl 3,5% ST $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, o filme óxido acrescido é de TiO_2 . As reações para a formação do filme foram apresentadas por Mccafferty (2005), Pjescic *et al.* (2002):



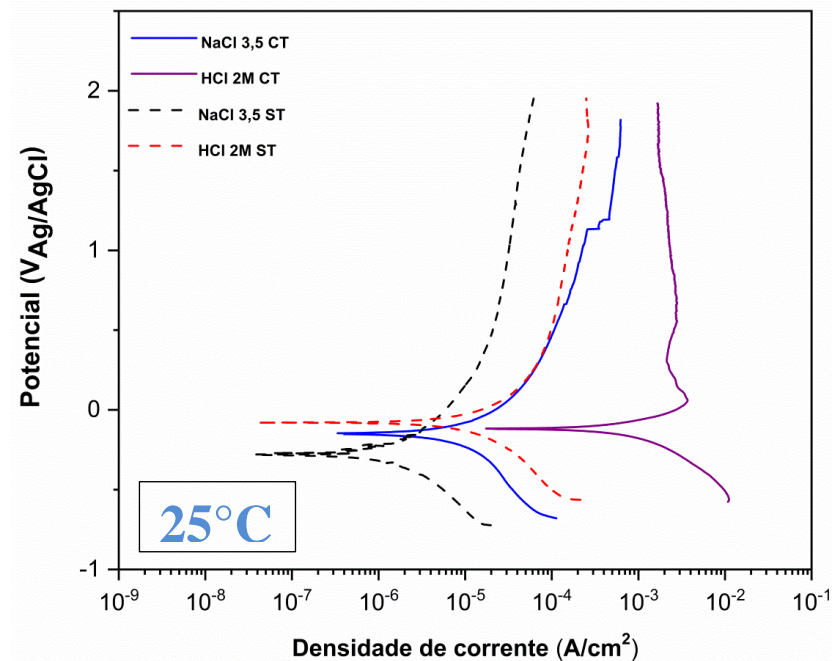
Na Figura 32 (b) observa-se as medidas de OCP em temperatura de 60 °C. Os cps Ti-G2 imersos em solução de NaCl 3,5% (NaCl 3,5 ST T60) mantiveram o comportamento estável para esta condição, o potencial inicial é de -0,55 (V_{Ag/AgCl}), há um aumento para valores mais nobres e após os 1000 s estabiliza em -0,38 (V_{Ag/AgCl}). Em comparação com as medidas obtidas a 25 °C, o potencial alcançado em 60 °C é ligeiramente mais eletronegativo, efeito esse esperado devido ao fato de temperaturas mais elevadas favorecerem o aumento da dissolução da camada protetora (MAINIER *et al.*, 2013).

Na condição de HCl 2M ST T60, o potencial inicial é de -0,15 (V_{Ag/AgCl}) e após os 1000 s estabiliza, porém não mantém o platô no decorrer do tempo, os valores decrescem para potenciais mais eletronegativos a partir dos 8000 s, atingindo -0,08 (V_{Ag/AgCl}). A queda de potencial e a não estabilização sólida da curva, denota a instabilidade do filme óxido e sua possível dissolução, assim mostrando comportamento ativo para essa solução e temperatura.

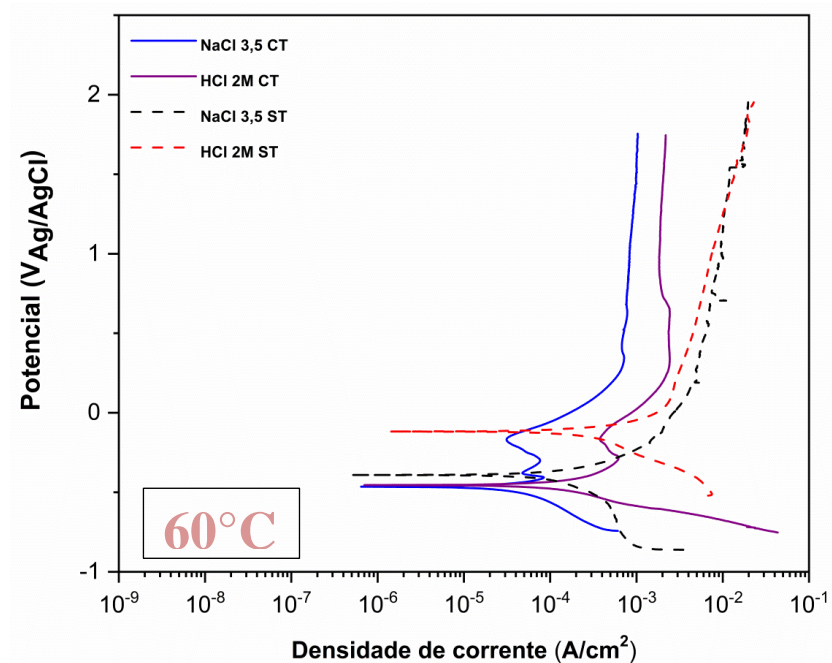
Para as condições de NaCl 3,5 CT T60 e HCl 2M CT T60, que correspondem a denominação do material com tratamento a laser, imerso nas duas soluções de interesse na temperatura de 60 °C, observa-se um aumento de potencial para valores mais eletropositivos na condição de NaCl 3,5 TA CT, com certa instabilidade, e, próximo aos 5000 s, uma queda severa, concluindo que houve falha do TiN em relação a fenômenos corrosivos, o que possivelmente afetou a camada de nitretos formada sobre o titânio, comprometendo seu desempenho ao longo dos ensaios em corrosão. Yang *et al.* (2005) estudaram o comportamento da liga NiTi revestida de TiN por galvanização a arco em fluido corporal a 37°C, e observaram queda abrupta para potenciais mais eletronegativos na curva de OCP para o material revestido com TiN, indicando falha de proteção do TiN e possível consumo do filme pela solução. A estabilidade de potenciais para ambas as condições discutidas, fica muito próxima, ao final do ensaio, enfatizando comportamentos semelhantes para ambas às soluções contendo cloretos, embora a solução de HCl 2mol/L seja mais agressiva.

A Figura 33 (a) e (b) apresentam as curvas de polarização potenciodinâmicas para as condições com e sem tratamento a laser, imersos em solução de NaCl e HCl à 25 °C e 60 °C, respectivamente. Na Figura 33 (a), as curvas para o material com e sem tratamento, apresentam comportamento similar, ou seja, há quebra do filme óxido que foi formado, devido a sua grande afinidade com o oxigênio.

Figura 33 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica obtidas para o titânio grau 2 sem tratamento (ST) e com tratamento superficial (CT) em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L. a) 25 °C. b) 60 °C.



(a) 25 °C



(b) 60 °C

Fonte: Elaborado pela Autora.

Para o material sem tratamento a 25 °C, que corresponde as condições de NaCl 3,5 ST e HCl 2M ST, observa-se uma redução nos valores de densidade de corrente a partir do

potencial de $-0,7$ ($V_{Ag/AgCl}$) até aproximadamente $-0,28$ ($V_{Ag/AgCl}$) em NaCl 3,5 ST, e até $-0,08$ ($V_{Ag/AgCl}$) para HCl 2M ST. Este comportamento indica que a superfície está ativa. E, a partir do potencial de $+0,5$ V/Ag|AgCl observa-se uma região passiva onde o valor da densidade de corrente é da ordem de 10^{-5} A/cm². As condições do material com tratamento, NaCl 3,5 CT e HCl 2M CT, os valores de E_{corr} estão próximos, no entanto, os valores em densidade de corrente são maiores, se comparados as outras condições sem tratamento e em temperatura ambiente, indicando baixa propriedade protetiva.

As camadas formadas nas amostras de Ti-G2 expostas as condições de estudo a 25 °C, são compostas de uma fase estequiométrica TiN, como visto nos resultados de DRX. Era esperado um desempenho melhor do Ti-G2 CT nos ensaios de corrosão, o que não foi observado nos ensaios de OCP e nem nas curvas de polarização. Esse comportamento pode ser explicado pela topografia das amostras expostas solução de à NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L, onde as crateras pobres em nitrogênio e os poros, facilitaram a adsorção dos íons de cloro, ao longo dos ensaios. Quando há o aumento de temperatura dos ensaios para 60 °C (Figura 33 (b)), as curvas se apresentam em seus pares (CT e ST), comportamentos parecidos, denotando semelhança da cinética das reações anódicas e catódicas, para ambas as condições de estudo (DONATA *et al.*, 2021). Em NaCl 3,5 ST T60, oscilações na curva depois de 1 V/Ag|AgCl indicando quebra do filme óxido com repassivação do mesmo. Isso pode ser devido à evolução do cloro e oxigênio contido na composição da solução em interação com a camada protetiva, dependendo de suas propriedades eletrônicas (ZHONG *et al.*, 2017). Ghoneim *et al.* (2012) observaram que para o Ti-CP exposto à solução de H₃PO₄ 1M com variação de temperatura de 25 °C para 55 °C, apresentaram curvas de polarização semelhantes, porém um aumento sensível na densidade de corrente de corrosão também foi constatado (GHONEIM *et al.*, 2012). Isto mostra que o aumento de temperatura favorece o aumento da taxa de dissolução da camada de TiO₂ ou de outros óxidos presentes na superfície, como visto nos difratogramas pós ensaio de corrosão, foram encontrados a presença de TiO e Ti₂O, sendo a degradação do filme mais facilmente ativada termicamente, mostrando que fenômenos corrosivos são puramente de natureza química. Nas condições denominadas CT, em ambas as soluções, as curvas exibem o mesmo, $-0,38$ ($V_{Ag/AgCl}$) para NaCl 3,5 CT T60 e $-0,15$ ($V_{Ag/AgCl}$) para HCl 2M CT T60, onde uma queda de densidade de corrente e posterior aumento desta, para então atingir a passivação completa, modificações estas causadas pela presença da camada nitretada. Na Tabela 7 e Tabela 8 são exibidos os valores extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica (Figura 33 (a) e (b)), sendo potencial de corrosão E_{corr} , densidade de corrente de corrosão i_{corr} , obtidos pela

extrapolação da reta de Tafel, densidade de corrente de passivação medido no potencial de +0,5 V/Ag|AgCl, i_{pass} e inclinações de Tafel (ba e bc) para todas as condições CT e ST, nas temperaturas de 25 °C e 60 °C, respectivamente.

Tabela 7 – Valores de potencial de corrosão, E_{corr} , densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , densidade de corrente de passivação obtido a 0,5 V/Ag|AgCl, i_{pass} , inclinações ba e bc da reta de Tafel, para o Ti-G2 sem tratamento, obtidos da Figura 33 (a).

Ensaio a 25°C	i_{corr} [A/cm²]	E_{corr} [V/Ag AgCl]	i_{pass} [A/cm²]	 ba V/dec	 bc V/dec
NaCl 3,5%	$6,7 \times 10^{-7}$	-0,27	$1,97 \times 10^{-5}$	0,292	0,175
HCl 2 mol/L	$5,7 \times 10^{-6}$	-0,08	$9,35 \times 10^{-5}$	0,187	0,190

Ensaio a 60°C	i_{corr} [A/cm²]	E_{corr} [V/Ag AgCl]	i_{pass} [A/cm²]	 ba V/dec	 bc V/dec
NaCl 3,5%	$3,1 \times 10^{-4}$	-0,38	$6,33 \times 10^{-3}$	0,252	0,975
HCl 2 mol/L	$7,2 \times 10^{-4}$	-0,12	$4,5 \times 10^{-3}$	0,242	0,747

Fonte: Elaborado pela Autora.

Tabela 8 - Valores de potencial de corrosão, E_{corr} , densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , densidade de corrente de passivação obtido a 0,5 V/Ag|AgCl, i_{pass} , inclinações ba e bc da reta de Tafel, para o Ti-G2 com tratamento, obtidos da Figura 33 (b).

Ensaio a 25°C	i_{corr} [A/cm²]	E_{corr} [V/Ag AgCl]	i_{pass} [A/cm²]	 ba V/dec	 bc V/dec
NaCl 3,5%	$1,1 \times 10^{-3}$	-0,15	$1,0 \times 10^{-4}$	1,7	-5,6
HCl 2 mol/L	$1,2 \times 10^{-2}$	-0,11	$2,5 \times 10^{-3}$	0,3	0,43

Ensaio a 60°C	i_{corr} [A/cm²]	E_{corr} [V/Ag AgCl]	i_{pass} [A/cm²]	 ba V/dec	 bc V/dec
NaCl 3,5%	$6,8 \times 10^{-4}$	-0,46	$7,1 \times 10^{-4}$	0,19	0,609
HCl 2 mol/L	$1,6 \times 10^{-4}$	-0,45	$2,4 \times 10^{-3}$	0,44	0,38

Fonte: Elaborado pela Autora.

Para o Ti-CP grau 2 ou algumas ligas, é possível encontrar dados na literatura com variação de solução e temperaturas, que corroboram os dados obtidos para o Ti-G2 ST (Tabela 7) neste presente estudo.

Zhu *et al.* (2017) estudaram o comportamento do Ti-CP sem tratamento, em solução de NaCl 3,5% e apresentaram valor de E_{corr} -0,157 V (V/ECS), contendo semelhança com o valor encontrado para este projeto com Ti-G2 ST (ZHU *et al.*, 2017). Assim como Delgado-Alvarado *et al.* (2007), estudaram mesmo material na solução de NaCl 3,5% a 25 °C e obtiveram valores de E_{corr} e i_{corr} de -0,428 V (V/ECS) e $1,96 \times 10^{-6}$ A/cm², respectivamente. McElligott *et al.* (2018) investigaram para o Ti-CP em solução de NaCl 3,5% a 23 °C e obtiveram E_{corr} de -0,201 V (V/ECS), e valores da ordem de 10^{-6} A/cm² para i_{corr} indicando um comportamento passivo do material na solução estudada.

Zhong *et al.* (2017) investigaram o comportamento do Ti-CP sem tratamento, em solução de NaCl 1% acidificada com HCl 5% ou 10% ou 18%p a 40 °C e obtiveram E_{corr} de -0,55 V (V/ECS), i_{corr} de $4,8 \times 10^{-5}$ A/cm² e i_{pass} de $9,2 \times 10^{-6}$ A/cm² para solução contendo HCl 5%. O autor conclui que os valores em densidade de corrente aumentam à medida que se aumenta a porcentagem em HCl. No entanto, Palit *et al.* (1978) concluíram que para o Ti-CP em solução de HCl 0,4% saturada de oxigênio, a formação de uma camada protetora é mais eficaz do que em soluções saturadas de hidrogênio, por exemplo. Para ensaios de longa duração (maior que 24 h), a resistência à corrosão do Ti-CP aumenta atingindo um ápice e depois decai, fenômeno este intimamente ligado com a quantidade de oxigênio contida na solução, onde sua escassez se instala após 24 h (ZHONG *et al.*, 2017). A presença do oxigênio nas soluções aquosas é o fator responsável pela ocorrência de reações químicas que formam filmes óxidos na superfície dos materiais.

Observando a Tabela 7 e Tabela 8, nota-se uma queda no desempenho do Ti-G2 ST frente às soluções investigadas, na temperatura de 60 °C. Isso fica evidenciado nos valores de i_{corr} , que aumentam em duas ordens de grandeza para as condições sem tratamento e uma ordem de grandeza para as condições nitretadas, ou seja, a camada de óxido torna-se menos eficaz ao bloqueio da passagem de corrente. A queda no desempenho da resistência a fenômenos corrosivos, também é observado na medida de outros parâmetros, como E_{corr} e i_{pass} .

Em solução de NaCl 3,5% o Ti-G2 ST apresentou um comportamento ligeiramente superior, frente ao HCl 2 mol/L. Mainier *et al.* (2013) destacam que para o Ti-CP é característica a queda de desempenho frente a ácidos com comportamentos não-oxidantes como o HCl, H₂SO₄ (ácido sulfúrico) e HF (ácido fluorídrico), principalmente quando há aumento de temperatura e concentração. O Ti-CP é portador de um potencial de eletrodo padrão (E°) de -1,63 V/NHE, com a reação $Ti^{2+} + 2e = Ti$, isso leva a uma atmosfera não

oxidante quando entra em contato com a solução de HCl, onde há possível formação de sais de titânio, dissolvidos na solução aquosa (HCl) e a liberação de gás hidrogênio.

Após a nitretação a laser, houve a formação de uma camada de nitretos de TiN, assim as densidades de corrente exibidas na Tabela 8, correspondem a resposta para influência dessa nova camada sob o Ti-G2. Nota-se um grande aumento nos valores de densidade se comparado ao Ti-G2 ST, que chegam à casa de 10^{-2} A/cm² para 25 °C e 10^{-4} A/cm² para 60 °C. Na Tabela 9 são apresentados os valores de percentual de eficiência (*Pi*) em relação a camada nitretada, em todas as condições de estudo.

Tabela 9 – Valores de Percentual de eficiência (*Pi*) para todas as condições TA (25 °C) e T60 (60 °C) calculados de acordo com a Equação (9).

Condição	<i>Pi</i> (%)
NaCl TA	-164079,1
HCl TA	-210426,3
NaCl T60	-119,35
HCl T60	77,78

Fonte: Elaborado pela Autora.

Os valores negativos observados na Tabela 9 para as condições correspondentes a temperatura de 25 °C demonstram que o tratamento de nitretação a laser foi ineficiente em sua proteção contra a passagem de corrente, em comparação com os obtidos para o Ti-G2 ST. Kaseem *et al.* (2021) realizaram um tratamento de oxidação eletrolítica por plasma (PEO) em Ti-6Al-4V, visando aderência do óxido de titânio com elementos como Mg e Zn, e submeteram o material tratado a ensaios de corrosão em ambiente de NaCl 0,9% a 37°C. O tratamento de PEO gera uma superfície com aspectos de micro poros distribuídos de maneira homogênea, assim descobriu-se que maior extensão da porosidade, aliado ao maior tamanho dos poros e rugosidade da superfície influem negativamente nos valores de *Ecorr* e *icorr* (KASEEM *et al.*, 2021). Nas micrografias obtidas em MEV da superfície do material nitretado, é evidente a alta porosidade causada pelo escape de nitrogênio em interação com o laser, formando padrões ao longo do Ti-G2, assim como a presença de micro trincas, esses fatores contribuíram para que houvesse um aumento na densidade de corrente de corrosão, por facilitar a adsorção dos íons de cloro, deteriorando assim o desempenho do material

frente aos ensaios de polarização principalmente em temperatura de 25 °C. Já na condição de temperatura a 60 °C os valores em densidade de corrente ficaram com ordem de grandeza de 10^{-4} A/cm² para NaCl 3,5 CT T60 e HCl 2M CT T60, muito próximo a faixa observada para o material sem tratamento, e o valor em P_i para NaCl 3,5 CT T60 foi ligeiramente negativo, indicando um desempenho menos potente em relação a proteção de efeitos corrosivos, mas em HCl 2M T60, a eficiência protetiva aumentou 77,78% frente ao Ti-G2 ST.

Há indicativos nas curvas de polarização que o TiN se comporta melhor a 60 °C em solução ácida, como HCl 2 mol/L, demonstrando desempenho superior em relação aos óxidos gerados naturalmente no Ti-G2, pois mesmo com a heterogeneidade da superfície o material atinge valores promissores de P_i . Assim conclui-se que a nitretação a laser pode ser rota interessante para aplicação em elevadas temperaturas se ajustados os parâmetros adequadamente, com o benefício de uma camada aderente a superfície do substrato. É de conhecimento que o TiN tem ponto de fusão 2930 °C, frente à 1843°C do TiO₂ que é o óxido gerado naturalmente na superfície do titânio, isto torna-se mais um indicativo das possibilidades para aplicação em elevadas temperaturas.

Shen *et al.* (2020) nitretaram a plasma o Ti-CP experimentando o gás NH₃ e uma mistura de N₂+NH₃, em uma variação de tempo entre 2 h e 4 h. Para a mistura de gases foi constatado uma camada homogênea de TiN de 6,5 µm e para somente o gás NH₃ uma camada menos espessa medindo 2,3 µm. O Ti-CP nitretado foi ensaiado em corrosão utilizando a solução NaCl 3,5% a temperatura ambiente, varrendo potenciais de -0,8 V a 2,0 V com uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. Concluiu-se que a espessura da camada tem influência direta com o desempenho do material nitretado, onde o potencial atingiu -0,45 V e -0,36 V, para o material nitretado sem mistura de gases e com mistura, respectivamente. É importante ressaltar que os valores em densidade de corrente diminuíram sensivelmente quando observado para camada mais espessa, e atingiram valores próximos ao do material não tratado para a camada de 2,3 µm. Shen *et al.* (2020) destacam que quando a camada de nitretos possui maior espessura, os picos correspondentes aos nitretos nos resultados obtidos em DRX foram muito mais proeminentes, do que quando a camada menos espessa.

Observa-se no difratograma (Figura 31) para o Ti-G2 CT, em ambas as temperaturas de estudo, a predominância de picos de Ti- α , levando a concluir que a presença da camada de nitretos não é tão expressiva. Na Tabela 6 constata-se que a abrangência entre zona fundida e camada nitretada mede um total de $14,99 \pm 3,90$ µm, com regiões de extrema irregularidade, característica do processamento a laser, muito distinta da camada homogênea

obtida no processo por plasma observado no estudo de Shen *et al.* Considerando os resultados obtidos para o *Pi* nota-se que a temperatura de 25 °C a camada nitretada ficou distante de oferecer proteção contra passagem de corrente, mas obteve resultados próximos ao material sem tratamento nas condições à 60 °C, sendo o desempenho em *Pi* ligeiramente inferior em NaCl T60 e classificado como excelente em HCl T60, assim conclui-se que mesmo não observando predominância de nitretos nos resultados em DRX e que a camada de TiN, seja irregular com grande variação de espessura ao longo de toda superfície (observado na Figura 27) o Ti-G2 CT no ambiente de HCl 2 mol/L à 60 C atinge resultados promissores para os ensaios de polarização potenciodinâmica.

Gil *et al.* (2012) estudaram o comportamento da resistência à corrosão do Ti-CP e Ti-6Al-4V demarcado a laser, em solução de fluido corporal simulado (SBF) e o comportamento mecânico em vida em fadiga. Os Autores realizaram demarcações com laser, onde este provocou alteração microestrutural e inserção de tensões residuais na superfície. Destaca-se para esse estudo, que o contato da solução com zonas concentradoras de tensão, como as bordas das demarcações, e o também contato com a zona termicamente afetada (fragilização microestrutural), diminuiu o desempenho em corrosão dos materiais, aumentando assim as densidades de corrente em comparação para os materiais sem demarcação a laser (GIL *et al.*, 2012).

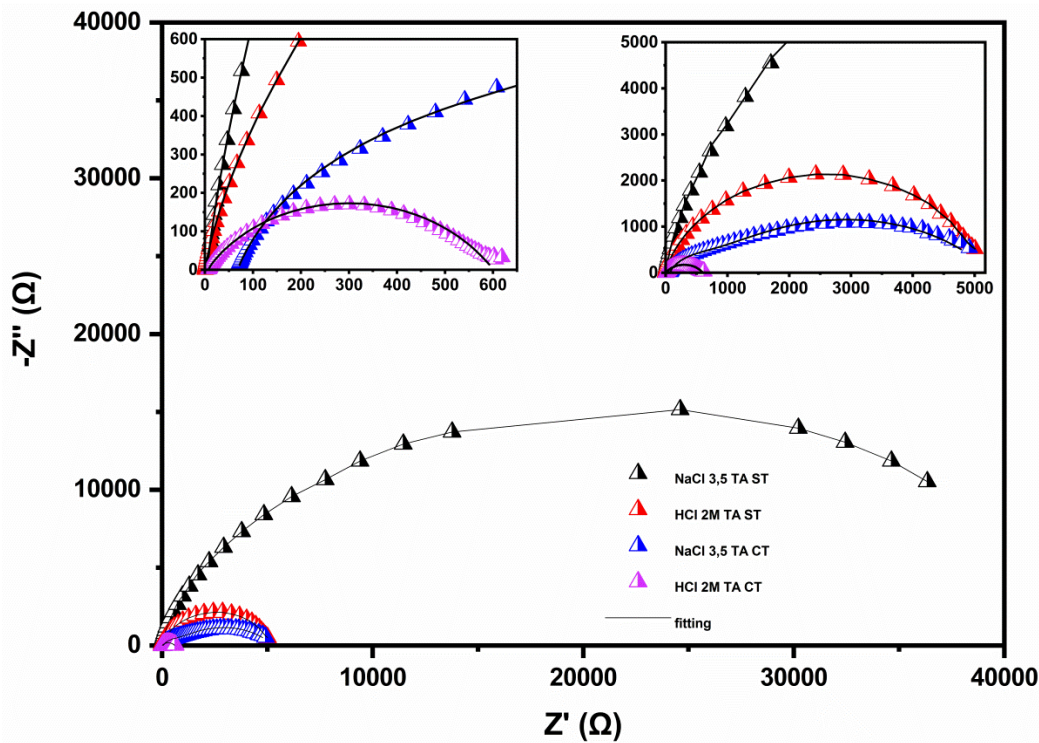
Outra possibilidade do baixo desempenho do Ti-G2 tratado a laser, em temperatura de 25 °C e parcialmente na temperatura de 60 °C advém das tensões residuais geradas pelo laser, onde é possível observar as crateras e micro trincas. As trincas superficiais são indicativas de tensões geradas internamente no material, por conta da modificação microestrutural provocada pelas altas temperaturas alcançadas pelo laser, alta velocidade de resfriamento e possíveis inadequações de potência e vazão do gás.

4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

4.3.2.1 ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Figura 34 mostra os resultados obtidos em EIS, nos diagramas de *Nyquist* para o Ti-G2 com tratamento e sem tratamento, nas soluções de HCl 2 mol/L e NaCl 3,5%, na temperatura de 25 °C.

Figura 34 - Diagrama de Nyquist para o Ti-G2 obtido em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L em temperatura de 25 °C, com tratamento e sem tratamento.



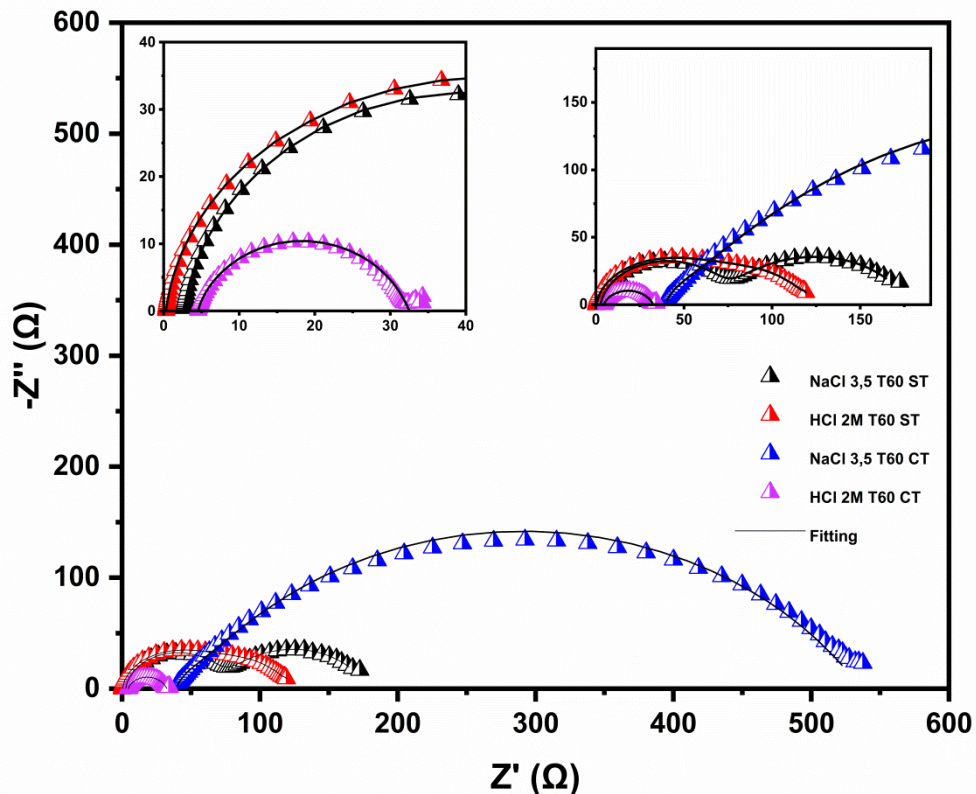
Fonte: Elaborado pela Autora.

A magnitude da eficiência da camada de óxido de titânio é observada pelo diâmetro do semicírculo no diagrama de *Nyquist*. Quanto maior o seu arco se faz no eixo da impedância imaginária, Z'' versus impedância real Z' , melhores são as propriedades da camada que estão relacionadas à resistência a transferência de carga (HIDA *et al.*, 2019; QIAO *et al.*, 2019). A constância de pontos do arco capacitivo faz referência ao processo de transferência eletrônica de carga em uma camada não homogênea da superfície (parte externa da camada de óxido, caracterizada por ser porosa e irregular) (DAHMANI *et al.*, 2010) e a magnitude do seu diâmetro indica a eficiência da proteção contra agentes corrosivos. Observando a Figura 34 nota-se que o diâmetro do arco capacitivo diminui em meio mais agressivo, como HCl 2 mol/L e quando há mudança da superfície para o nitreto de titânio produzido pelo tratamento a laser, nota-se um menor arco para condição de HCl 2M TA CT.

A Figura 35 mostra os resultados obtidos em EIS nos diagramas de *Nyquist* para o Ti-G2 com tratamento e sem tratamento, nas soluções de HCl 2 mol/L e NaCl 3,5%, na temperatura de 60 °C. Quando ocorre o aumento de temperatura do experimento o maior

arco é visto para condição de NaCl 3,5 T60 CT, já para o Ti-G2 sem tratamento, o diagrama de *Nyquist* exibe magnitude semelhante entre as duas soluções, com destaque para o menor arco capacitivo em comparação a todos os diagramas para condição de HCl 2M T60 CT.

Figura 35 - Diagrama de Nyquist para o Ti-G2 obtido em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L em temperatura de 60 °C, com tratamento e sem tratamento.



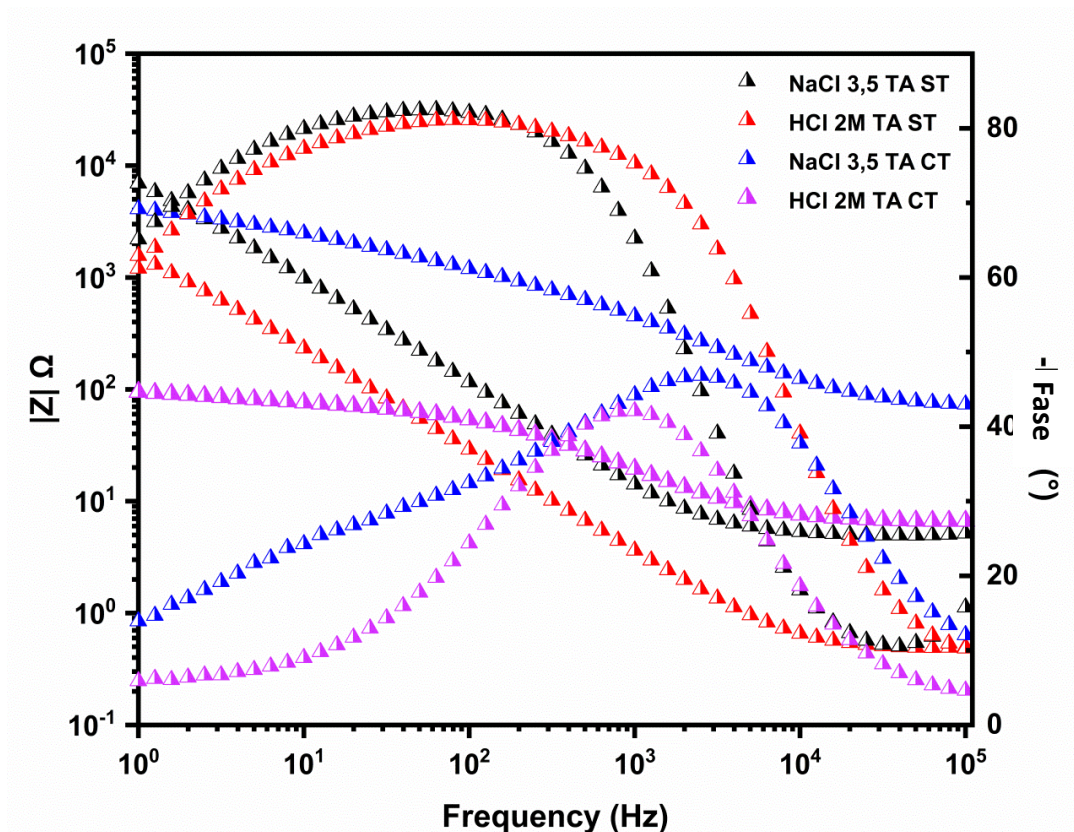
Fonte: Elaborado pela Autora.

A diminuição nos valores de impedância imaginária *versus* impedância real reflete uma menor capacidade de contenção em passagem de corrente pela camada de óxido gerada nesta condição de solução e temperatura. Wolyneec (2003) destaca que quando há uma representação em *Nyquist* caracterizada por duas etapas (dois arcos), as taxas obtidas nas reações estudadas podem ter sido diferentes, ou seja, é um representativo do comportamento da camada porosa e posteriormente da camada homogênea do filme óxido (WOLYNEC, 2003).

A Figura 36 mostra os resultados obtidos em EIS no diagrama de *Bode* para o Ti-G2 com tratamento e sem tratamento, nas soluções de HCl 2 mol/L e NaCl 3,5%, na temperatura de 25 °C. No diagrama de *Bode*, regiões de alta frequência ($10^4 \sim 10^5$ Hz) dizem respeito à resistência da solução aquosa, já regiões de média e baixa frequência demonstram se o

comportamento do eletrodo será de um capacitor ideal ou não. A permanência do pico da curva em frequências intermediárias ($10\sim 10^4$ Hz) e com ângulos de fase próximos a -90° indicam que a camada de óxido formada é estável no meio estudado (YANG *et al.*, 2017).

Figura 36 - Diagramas de Bode para o Ti-G2 obtido em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L em temperatura de 25 °C, com tratamento e sem tratamento.



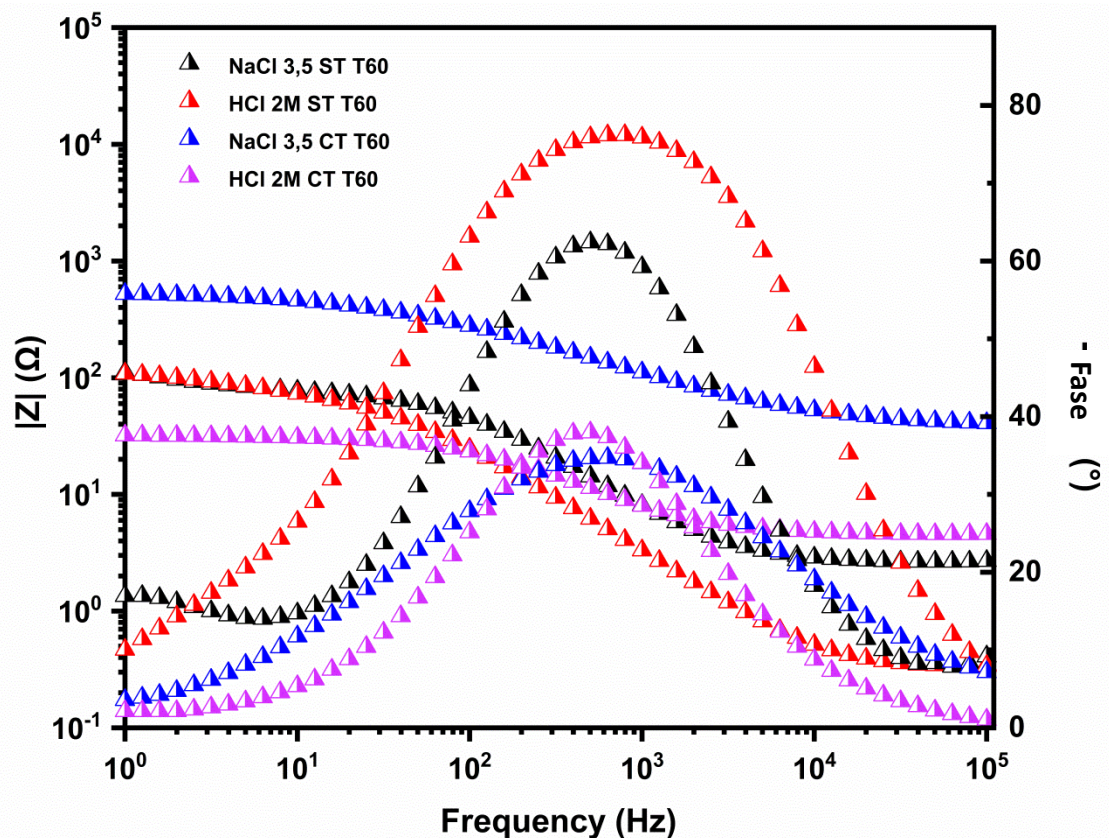
Fonte: Elaborado pela Autora.

O comportamento observado no diagrama de *Bode* para as duas condições do Ti-G2 sem tratamento de superfície, mostram comportamento pseudo-capacitivo nas regiões de média e baixa frequência ($10^0\sim 10^3$) com ângulo de fase superior a -80° , indicando que o filme passivo é denso e compacto, com grande efeito de proteção contra corrosão. Para as condições sob tratamento de nitretação, nota-se que o máximo do ângulo de fase diminuiu apresentando valores de -40° a -50° para HCl 2M TA CT e NaCl 3,5 TA CT, respectivamente. Esse comportamento sugere que o filme óxido foi completamente removido ou tornou-se poroso favorecendo a passagem de corrente. As respostas em altas frequências ($10^4\sim 10^5$ Hz) demonstram que a resistência da solução entre o eletrodo de referência e a superfície do material é maior nas condições nitretadas a laser, isso demonstra que a camada de nitretos oferece uma resistência momentânea a passagem de corrente, que

não é consolidada ao longo do experimento, pois a superfície tem áreas porosas e com micro trincas, característica que facilita a penetração dos íons de cloro e conseqüente redução da resistência à corrosão.

A Figura 37 mostra os resultados obtidos em EIS em diagramas de *Bode* para o Ti-G2 com tratamento e sem tratamento, nas soluções de HCl 2 mol/L e NaCl 3,5%, na temperatura de 60 °C.

Figura 37 - Diagramas de Bode para o Ti-G2 obtidos em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L em temperatura de 60 °C, com tratamento e sem tratamento.



Fonte: Elaborado pela Autora.

O comportamento se repete para o ensaio a 60 °C e em altas frequências ($10^4 \sim 10^5$ Hz) a solução continua apresentando maior resistência, efeito causado pela camada de nitretos que oferece resistência inicial. Os valores de máximos dos ângulos de fase alcançados para o Ti-G2 sem tratamento em ambas as condições se mostram menores -80° para HCl 2M ST T60 e próximo a -65° para NaCl 3,5% ST T60, isso mostra que o aumento de temperatura de 25 °C para 60 °C influi negativamente para o material sem tratamento somente com a proteção do óxido de titânio. Para as condições ensaiadas para o Ti-G2 com tratamento, os

valores de máximos dos ângulos de fase são menores em comparação com o Ti-G2 ST, ficando próximo a -40° para ambas as condições, NaCl 3,5% CT T60 e HCl 2M CT T60. No entanto com o aumento de temperatura do experimento de 25°C para 60°C o Ti-G2 com tratamento mostra desempenho semelhante no diagrama de *Bode* para todas as condições de ensaio, mostrando que o nitreto de titânio é estável quando há aumento de temperatura, diferentemente do óxido de titânio gerado naturalmente na superfície do material, onde este apresenta queda de desempenho quando há o aumento para 60°C como vimos na Figura 37. Os diagramas de *Nyquist* e *Bode* mostram a baixa efetividade do tratamento de nitretação a laser no Ti-G2 frente ao material sem tratamento.

Adiante em 4.3.2.2 Circuitos elétricos equivalentes, são listados os circuitos que foram selecionados para realizar um ajuste a fim de obter resultados quantitativos dos experimentos em EIS onde foram gerados os diagramas de *Nyquist* e *Bode*. A Tabela 10 mostra os valores para os elementos dos circuitos elétricos equivalentes obtidos a partir do ajuste das curvas de EIS para o Ti-G2 sem tratamento, nas duas soluções investigadas, em temperatura de 25°C .

Tabela 10 - Valores para os elementos de circuito elétrico equivalente, obtidos por meio de ajuste das curvas de EIS para o Ti-G2 ST, obtidos da Figura 34.

T 25°C	CPE_{por} ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n_{por}	CPE_{pass} ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n_{pass}	R_{por} ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	R_{pass} ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)
NaCl 3,5%	$2,024 \times 10^{-5}$	0,941	$2,9955 \times 10^{-5}$	0,637	11526	$3,3 \times 10^4$	4,927
HCl 2mol/L	$9,252 \times 10^{-5}$	0,919	$6,365 \times 10^{-5}$	0,781	2093	3×10^3	0,46592

Fonte: Elaborado pela Autora.

Na Tabela 11 os resultados correspondem ao material sem tratamento, mas na temperatura de 60°C , para o circuito elétrico equivalente que representa a condição de NaCl 3,5% sem produtos de corrosão aderidos a superfície, ou seja, condição passivante, e para a condição de HCl 2 mol/L onde houve a ocorrência de produtos de corrosão observados em análise por MEV.

Tabela 11 - Valores para os elementos de circuito elétrico equivalente, obtidos por meio de ajuste das curvas de EIS para o Ti-G2 ST, obtidos da Figura 35.

T 60°C	CPE_{por} (F.cm ⁻²)	n_{por}	CPE_{pass} (F.cm ⁻²)	n_{pass}	R_{por} (Ω.cm ²)	R_{pass} (Ω.cm ²)	R_s (Ω.cm ²)
NaCl 3,5%	4,584x10 ⁻⁵	0,91	4,139x10 ⁻³	0,742	73	1x10 ²	2,607

T 60°C	CPE₁ (F.cm ⁻²)	n₁	CPE_{dc} (F.cm ⁻²)	n_{dc}	R₁ (Ω.cm ²)	R_p (Ω.cm ²)	R_s (Ω.cm ²)
HCl 2mol/L	1,14x10 ⁻⁴	0,85	9x10 ⁻³	0,82	74	80	0,3094

Fonte: Elaborado pela Autora.

A Tabela 12 mostra os valores para os elementos de circuito elétrico equivalente, obtidos por meio de ajuste das curvas de EIS para o Ti-G2 com tratamento, nas duas soluções aquosas de interesse, em temperatura de 25 °C.

Tabela 12 - Valores para os elementos de circuito elétrico equivalente, obtidos por meio de ajuste das curvas de EIS para o Ti-G2 CT, obtidos da Figura 34.

T 25°C	CPE-N1 (F.cm ⁻²)	n₁	CPE-N2 (F.cm ⁻²)	n₂	R_{pN} (Ω.cm ²)	R_{passN} (Ω.cm ²)	R_{sN} (Ω.cm ²)
NaCl 3,5%	1,54x10 ⁻⁶	0,81	3,57x10 ⁻⁵	0,57	9x10 ²	4,3x10 ³	68,063
HCl 2mol/L	1,45x10 ⁻⁵	0,81	6,74x10 ⁻⁵	0,58	80,8	5,1x10 ²	7,5208

Fonte: Elaborado pela Autora.

A Tabela 13 mostra os valores para os elementos de circuito elétrico equivalente, obtidos por meio de ajuste das curvas de EIS para o Ti-G2 com tratamento, nas duas soluções aquosas de interesse, em temperatura de 60 °C. As denominações de cada elemento são as mesmas para ambas as tabelas, por conta de o ajuste ser feito pela mesma configuração de circuito para ambas as temperaturas desse estudo.

Tabela 13 - Valores para os elementos de circuito elétrico equivalente, obtidos por meio de ajuste das curvas de EIS para o Ti-G2 CT, obtidos da Figura 35.

T 60°C	CPE-N1 (F.cm ⁻²)	n₁	CPE-N2 (F.cm ⁻²)	n₂	R_{pN} (Ω.cm ²)	R_{passN} (Ω.cm ²)	R_{sN} (Ω.cm ²)
NaCl 3,5%	1,66 x10 ⁻⁶	0,9	4,12 x10 ⁻⁵	0,64	36,4	4,6x10 ²	39,572
HCl 2 mol/L	5,39x10 ⁻⁵	0,91	3,47x10 ⁻⁴	0,55	10,1	26,98	4,5817

Fonte: Elaborado pela Autora.

Yang *et al.* (2017) estudaram o comportamento eletroquímico do Ti-CP em solução de 10% H₂SO₄ recoberto de um óxido acrescido anodicamente. Os autores destacaram que os valores em Rs variam pouco com a mudança da condição de tratamento superficial, e os dados obtidos para o parâmetro n (denominados de n_{por} , n_{pass} , n_2 , n_1 e n_{dc} , nesse presente estudo) tem relação direta com a rugosidade da superfície do óxido e sua interface com o metal, portanto quanto maior sua magnitude, menores são as irregularidades da superfície em questão (YANG *et al.*, 2017; XAVIER, 2020), e quanto menor, evidencia irregularidades de superfície e distribuição não uniforme de corrente como consequência (ASSIS *et al.*, 2006). Isso justifica os baixos valores de n encontrados para o Ti-G2 com tratamento, pois devido ao tratamento, sua superfície apresentou aumento de rugosidade visível, observada em MEV e MO. Os menores valores de n foram encontrados para o denominado n_2 em ambas as soluções e temperaturas, a superfície gerada pelo laser, com porosidade, crateras e irregularidades, colaborou enfaticamente para redução desses valores, diferentemente dos valores de n observados para o material sem tratamento, onde só havia ação do óxido de titânio sem heterogeneidades.

Baszkiewicz *et al.* (2005) relatam para um circuito elétrico equivalente com duas constantes de tempo utilizado para representar resultados de Ti-CP tratado por PEO, que os parâmetros R e n tendem a diminuir quando a parte mais densa da camada (interna) é reconstruída ou substituída, e os valores de CPE tendem a aumentar. Isso é atribuído a possível mudança de composição química da camada, como um tratamento de nitretação, até mesmo mudança em sua morfologia (BASKIEWICZ *et al.*, 2005).

A condição de NaCl 3,5% TA ST possui o maior $R_{pass} = 3,3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ superior ao de todas as condições estudadas, com e sem tratamento e nas duas temperaturas, sendo esse valor próximo a de outros estudos que avaliaram o comportamento do titânio em solução de NaCl 3,5% a temperatura ambiente, como o destacado por Zhu *et al.* (2017) onde encontraram para resistência a polarização $5,93 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Delgado-Alvarado *et al.* (2007) por sua vez encontraram $2,47 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Nouicer *et al.* (2017) estudaram o comportamento da liga Ti-6Al-4V em SBF (fluido corporal simulado) e encontraram $5,7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, assim como Assis *et al.* (2006) para mesma liga em solução de HBSS (Solução Balanceada de Hank's) constaram uma de R_p de $6,4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$

Os valores de resistência das soluções aquosas R_{sN} submetidas ao Ti-G2 com tratamento, se mostram superiores, em ordem de grandeza 15 vezes maior para ambas as soluções e temperaturas, assim confirma-se o fenômeno constatado e discutido

anteriormente nos diagramas de *Bode* de 25 °C e 60 °C, demonstrando que o tratamento de nitretação a laser faz uma barreira inicial, porém ineficaz em longo prazo para conter a transferência de carga.

Pode-se quantificar a resistência à corrosão unindo os valores de resistência a polarização (resistência da camada externa porosa) e da resistência à transferência de carga (resistência da camada de maior densidade, interna) (ALJOHANI, 2021). A Tabela 12 e Tabela 13 correspondentes aos valores do Ti-G2 CT em EIS, confirmam a não adequação dos parâmetros de nitretação a laser selecionados para o material, pois exibem menores valores de resistência da camada porosa e interna, assim como n_2 abaixo de 0,7, mostrando alta rugosidade da superfície (YANG *et al.*, 2017).

4.3.2.2 CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES

Os dados obtidos nos diagramas de EIS podem ser simulados com circuito elétrico equivalente visando entendimento dos fenômenos que ocorrem na superfície do material

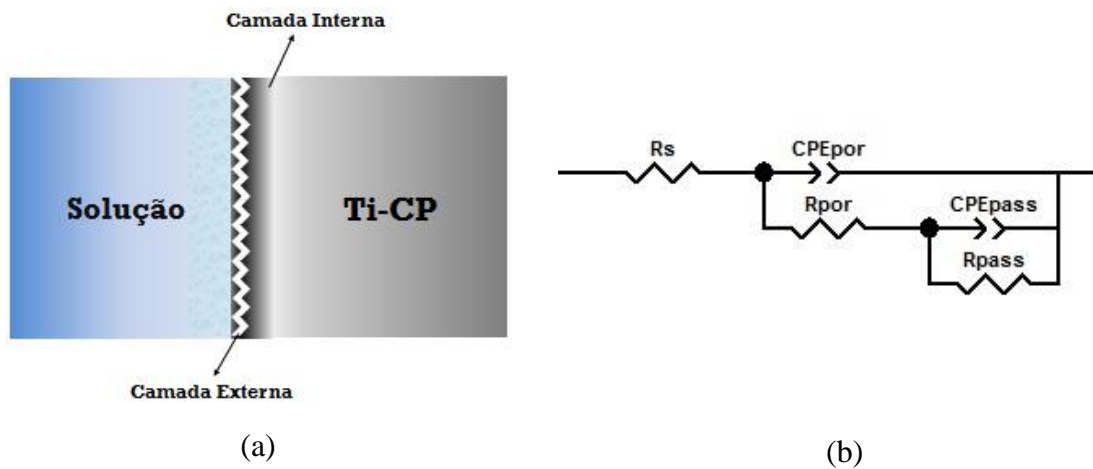
Para cada condição estudada utilizando o titânio grau 2, expostos em soluções de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L em temperaturas de 25 °C e 60 °C, foram ajustados circuitos elétricos equivalentes que representam de maneira mais adequada os fenômenos observados na interface eletrodo/solução.

Nas condições de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L, à 25 °C e em NaCl 3,5% a 60 °C foi constatado um comportamento resistivo-capacitivo do Ti-G2, relacionado a formação de um filme óxido protetor aderido a superfície em meio a solução eletrolítica. Este filme é caracterizado por deter uma dupla camada, onde internamente ela se faz homogênea e externamente é porosa e irregular (FEKRY *et al.*, 2009). Um modelo é proposto para a configuração da interface eletrodo/solução, onde na Figura 38 (a) observa-se uma imagem esquemática relacionando o meio e a camada passivadora de óxido de titânio.

Na Figura 38 (b) é exibido o circuito equivalente com duas constantes de tempo proposto para respectiva interface eletrodo/solução descrita anteriormente, onde R_s corresponde a resistência da solução a passagem de corrente, R_{por} a resistência da camada porosa do óxido de titânio com uma pseudo-capacitância (CPE) CPE_{por} , e sendo um circuito com duas constantes de tempo, R_{pass} e CPE_{pass} correspondem respectivamente a resistência e pseudo-capacitância da parte interna da camada (MOHAZZAB *et al.*, 2019;

MANHABOSCO *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2016; HIDA *et al.*, 2019, OLIVEIRA, 2014). A CPE é utilizada neste caso, pois corresponde a uma representação mais fiel quando se trata de superfícies com irregularidades, possível rugosidade ou variação da composição nas camadas superficiais, funcionando assim como um pseudo-capacitor (MOHAZZAB *et al.*, 2019).

Figura 38 - a) Desenho esquemático da interface eletrodo/solução proposta para Ti-G2 quando imerso em solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L a 25 °C e NaCl 3,5% a 60 °C. b) Circuito elétrico equivalente utilizado pra representar o processo eletroquímico.



Fonte: Elaborado pela Autora.

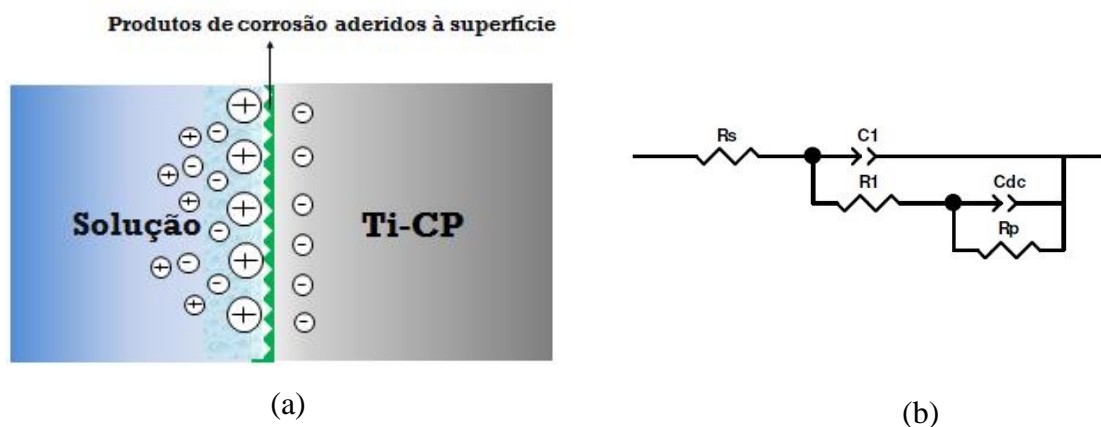
Zhu *et al.* (2017), propõem para o Ti-CP em meio a solução de NaCl 3,5% a temperatura ambiente, um circuito com duas constantes de tempo, levando em consideração a presença da dupla camada formada pelo óxido de titânio, onde atribui a formação da camada externa devido a movimentação de cátions oriundos da camada interna do material (ZHU *et al.*, 2017). Oliveira *et al.* (2014) investigaram o comportamento da liga Ti-6Al-4V em HCl 2 mol/L à 60 °C, e observaram um comportamento ativo do material, e o circuito elétrico equivalente utilizado é mostrado na Figura 39, onde se apresenta duas constantes de tempo (OLIVEIRA, *et al.*, 2014).

Neste presente estudo para a condição de HCl 2 mol/L à 60 °C foi constatada a aderência de produtos de corrosão na superfície após análise de imagem em MEV, onde esses têm característica insolúvel e de efeito não protetor. Mendoza-Canales (2008) e outros autores observaram que os produtos de corrosão gerados a partir da interação eletroquímica entre material e meio aquoso, não possuem efeito protetor, e produzem circuitos elétricos equivalentes com duas constantes de tempo, por possuírem propriedades eletroquímicas

diferentes das constatadas na camada superficial. Os autores Hida *et al.* (2019) e Wang *et al.* (2016) também observaram que para uma superfície que exhibe produtos de corrosão sendo esses protetivos ou não, o modelo de circuito equivalente que melhor se ajusta é o de duas constantes de tempo.

Na Figura 39, R_s corresponde a resistência da solução, $C1$ e $R1$ dizem respeito a CPE e resistência dos produtos de corrosão encontrados na superfície, e Cdc e Rp correspondem a CPE da dupla camada elétrica formada na interface metal-solução e sua resistência a polarização, respectivamente (MENDOZA-CANALES *et al.* 2008; ROSSI *et al.* 2003; OLIVEIRA, 2014).

Figura 39 – a) Desenho esquemático da interface eletrodo/solução proposta para Ti-G2 quando imerso em solução de HCl 2 mol/L a 60 °C. b) Circuito elétrico equivalente utilizado para representar o processo eletroquímico.

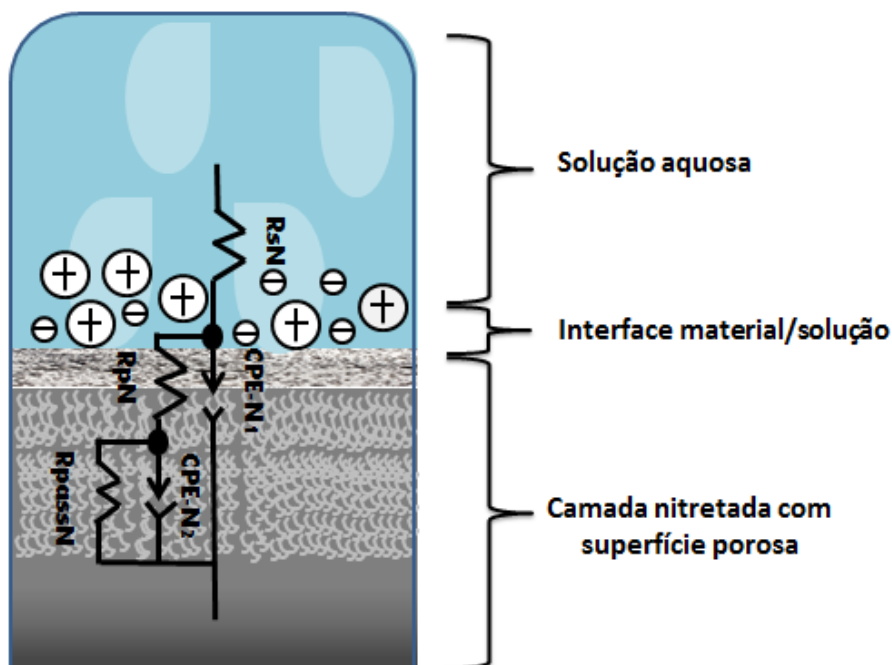


Fonte: Elaborado pela Autora.

Mohazzab *et al.* (2020) trataram a superfície do Ti-CP a laser, visando a geração de TiC com o objetivo de produzir endurecimento e melhorar a resistência ao desgaste sem perder em propriedades anticorrosivas. O material tratado foi avaliado em solução de Hanks a temperatura ambiente, em ensaios de polarização e impedância. O modelo de circuito utilizado para representar os fenômenos produzidos na camada superficial do Ti-CP é idêntico ao exibido na Figura 40, pois é o que se encaixa melhor para representar a natureza heterogênea da superfície tratada, onde R_{sN} corresponde a resistência da solução entre o eletrodo de referência e o substrato, $CPE-N1$ e R_{pN} respectivamente, tratam do elemento de fase constante da interface solução aquosa/camada externa porosa e sua resistência a transferência de carga, já $CPE-N2$ e R_{passN} tratam dos mesmos elementos descritos

anteriormente, mas correspondem aos valores da parte interna da camada de nitretos, ou seja, de maior densidade (MOHAZZAB *et al.*, 2020). Outros autores que estudaram o Ti-CP em ensaios de impedância visando avaliar variações de temperatura, concentração da solução ou tratamento superficial, também relatam a utilização de circuitos com duas constantes de tempo, como a melhor maneira de emular o comportamento eletroquímico do titânio (LI *et al.*, 2021; SU *et al.*; 2021; KASEEM *et al.*; 2021).

Figura 40 - Desenho esquemático exibindo o circuito elétrico equivalente utilizado para representar a superfície do Ti-G2 com tratamento, em interação com a solução aquosa.

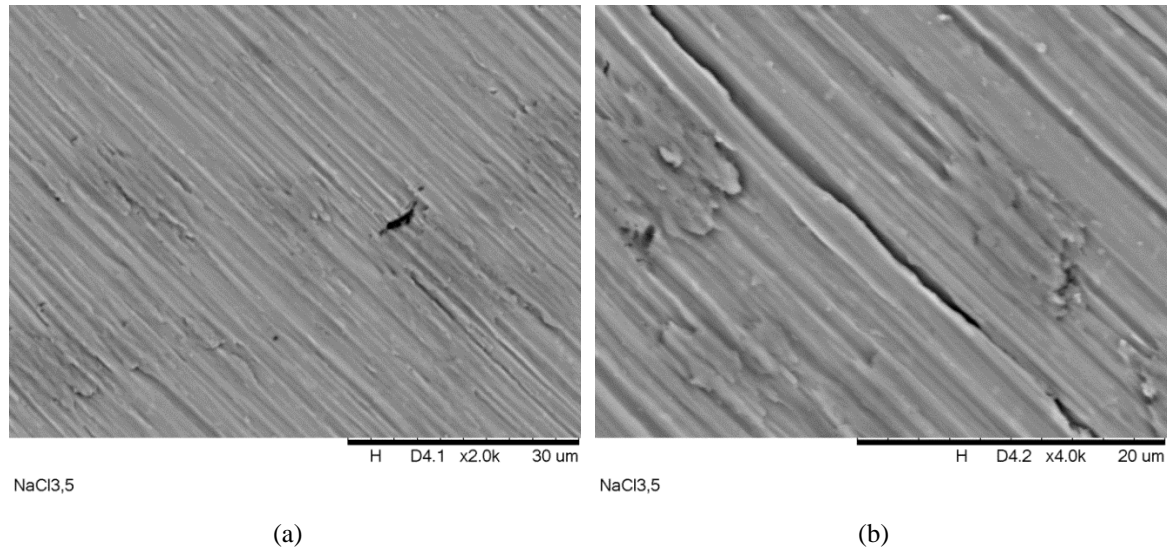


Fonte: Elaborado pela Autora

4.3.3 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE

Na Figura 41 e Figura 42 apresentam-se micrografias obtidas em MEV, após ensaio eletroquímico (imersão por 3h + EIS+ curva de polarização potenciodinâmica) nas soluções de NaCl 3,5% ST e HCl 2M ST, ambas em temperatura de 25 °C.

Figura 41 – Micrografias obtidas por MEV do Ti-G2 após ensaio eletroquímico (imersão por 3h + EIS+ curva de polarização potenciodinâmica) realizado em solução de NaCl 3,5% ST à 25 °C.

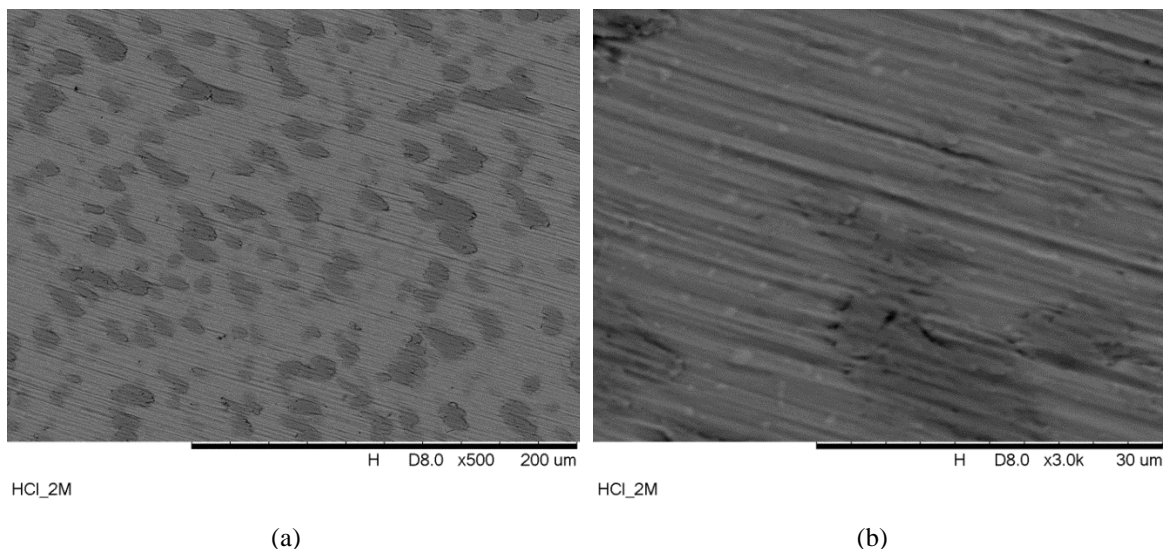


Fonte: Elaborado pela Autora.

Observa-se que não houve alteração significativa na superfície do Ti-G2 quando imersa em solução de NaCl 3,5% ST à 25 °C. Os riscos observados são devido ao preparo dos cps com lixas de #SiC, e alguns contornos de coloração mais escura, também estão relacionados ao preparo anterior ao ensaio.

Oliveira *et al.* (2014) observaram para a liga de Ti-6Al-4V apresenta superfície idêntica para condição de NaCl 3,5%, sem nenhuma alteração aparente pós ensaio eletroquímico, assim como a superfície observada nesse presente estudo. Os autores ainda destacam que para condição HCl 2 mol/L houve um ataque nas interfaces características de α e β , morfologia típica da liga Ti-6Al-4V, o mesmo não se observa para o Ti-G2 que como destacado no item 4.2, é predominantemente composto de fase α . Em morfologias distintas como α e β num mesmo material, invariavelmente as composições químicas para cada fase são diferentes, isto ajuda na fragilização quando a superfície é exposta a soluções corrosivas (OLIVEIRA, *et al.*, 2014; ATAPOUR *et al.*, 2011).

Figura 42 – Micrografia obtidas por MEV após ensaio eletroquímico (imersão por 3h + EIS+ curvas de polarização potenciodinâmica) da condição HCl 2M ST à 25 °C.

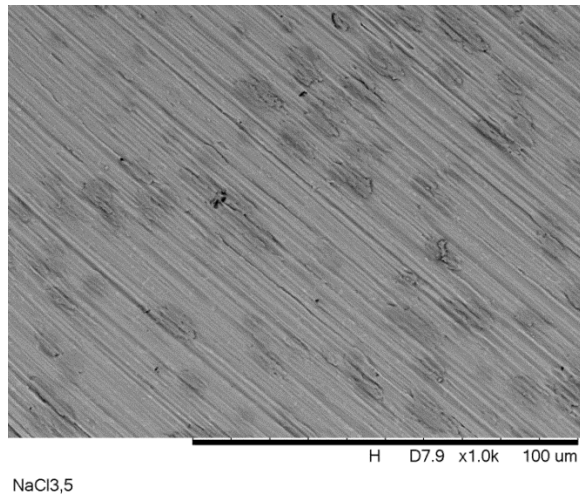


Fonte: Elaborado pela Autora.

A Figura 43 apresenta a micrografia obtida por MEV para condição de NaCl 3,5% ST à 60 °C para o Ti-G2. Seguindo o padrão do comportamento acompanhado nos experimentos realizados a 25 °C, a superfície do Ti-G2 também não apresentou nenhuma modificação pontual significativa, apenas as mesmas características vistas nas condições em 25 °C. Esta análise também vai de encontro com o que já foi discutido a partir das curvas obtidas no ensaio eletroquímico, e corrobora o modelo de circuito elétrico equivalente proposto no item 4.3.2.1 Figura 38. Fekry (2009) também observou superfícies inalteradas para o Ti-CP após a imersão em $C_2H_2O_4$ (ácido oxálico).

Zhong *et al.* (2017) destacam que existe uma enorme complexidade nos mecanismos de crescimento do filme óxido do titânio embora seja formado atingindo a espessura de nanômetros ainda no preparo metalográfico ou em um primeiro contato com soluções aquosas com quantidade apreciável de oxigênio. Os autores obtiveram resultados semelhantes de imagem, comparado a Figura 43, para a superfície testada em solução de NaCl 1% desoxigenada a 40 °C, mas quando houve adição de HCl ao NaCl a superfície apresentou modificações pontuais, a que os autores atribuíram a uma dissolução parcial da camada de óxido (ZHONG *et al.*, 2017).

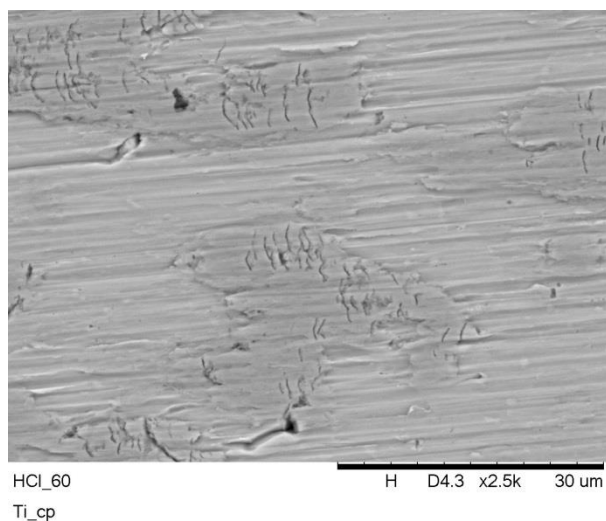
Figura 43 - Micrografia obtidas por MEV após ensaio eletroquímico (imersão por 3h + EIS+ curvas de polarização potenciodinâmica) da condição NaCl 3,5% ST à 60 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Observam-se pequenas fendas na Figura 44 para condição de HCl 2M ST à 60 °C, no sentido contrário aos sulcos provocados pelo lixamento. A adsorção de íons de OH⁻ ajudam na manutenção da camada de óxido, em contrapartida há uma adsorção pontual de íons de Cl⁻ na superfície que se alojam essencialmente em fendas ou ranhuras, fragilizando a camada de óxido de titânio e provocando fraturas localizadas no filme, como observadas na Figura 44 (GOJIC *et al.*, 2012).

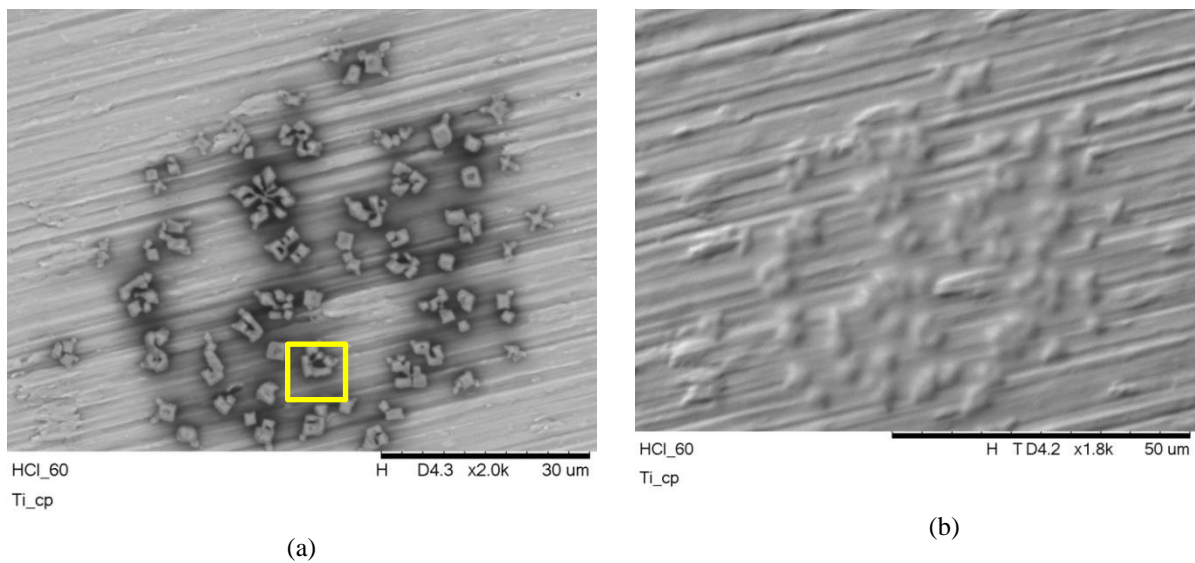
Figura 44 - Micrografia obtidas por MEV após ensaio eletroquímico (imersão por 3h + EIS+ curvas de polarização potenciodinâmica) da condição HCl 2M ST à 60 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora.

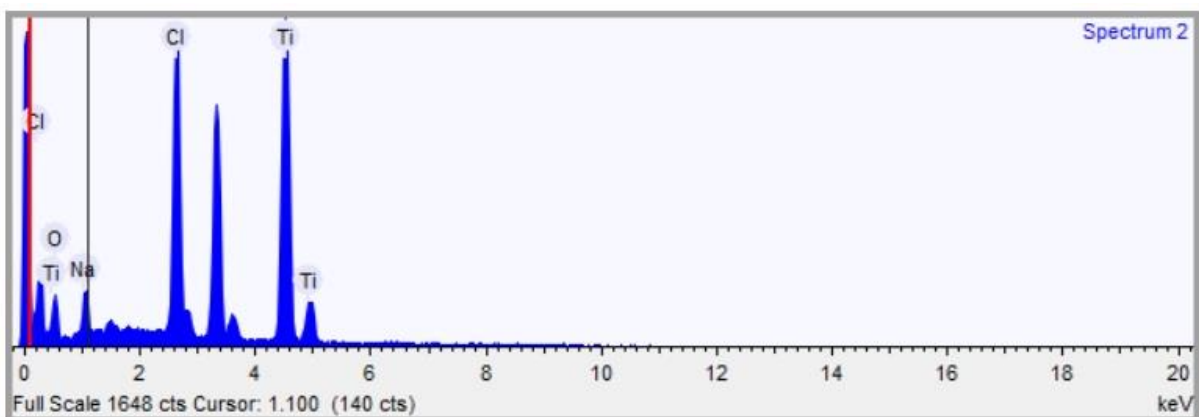
Na Figura 45 em (a) e (b) são observados produtos de corrosão aderidos à superfície do Ti-G2 quando exposto a solução de HCl 2M ST em 60 °C. Foi realizada uma varredura por EDS pontual nos produtos de corrosão encontrados, exibido na Figura 46, onde se constatou a presença de cloro.

Figura 45 - MEV após ensaio eletroquímico (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) da condição HCl 2M ST à 60 °C. Produtos de corrosão (a), imagem topográfica da superfície com os produtos (b).



Fonte: Elaborado pela Autora.

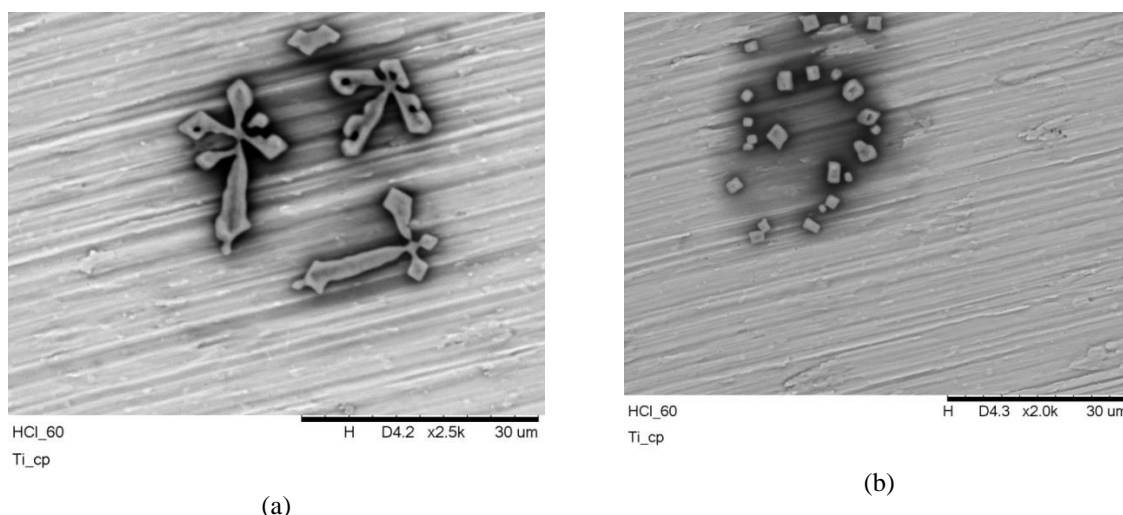
Figura 46 - EDS produtos de corrosão, HCl 2M ST à 60 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Os produtos de corrosão exibidos na Figura 47, não são de característica protetiva e sim causados por um possível comportamento ativo localizado, pois correspondem a uma composição com cloro e oxigênio. É sabido dos fenômenos competitivos que ocorrem em uma célula eletroquímica com a exposição de um material que é capaz de produzir uma camada passivadora quando exposto a soluções ácidas, a dissolução da camada e formação podem ocorrer de maneira simultânea, assim a interação da superfície com íons de Cl^- e OH^- podem gerar produtos de corrosão como observados na Figura 45 e Figura 47 (a) e (b).

Figura 47 - Produtos de corrosão (a) e (b), após (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição HCl 2M ST à 60 °C.

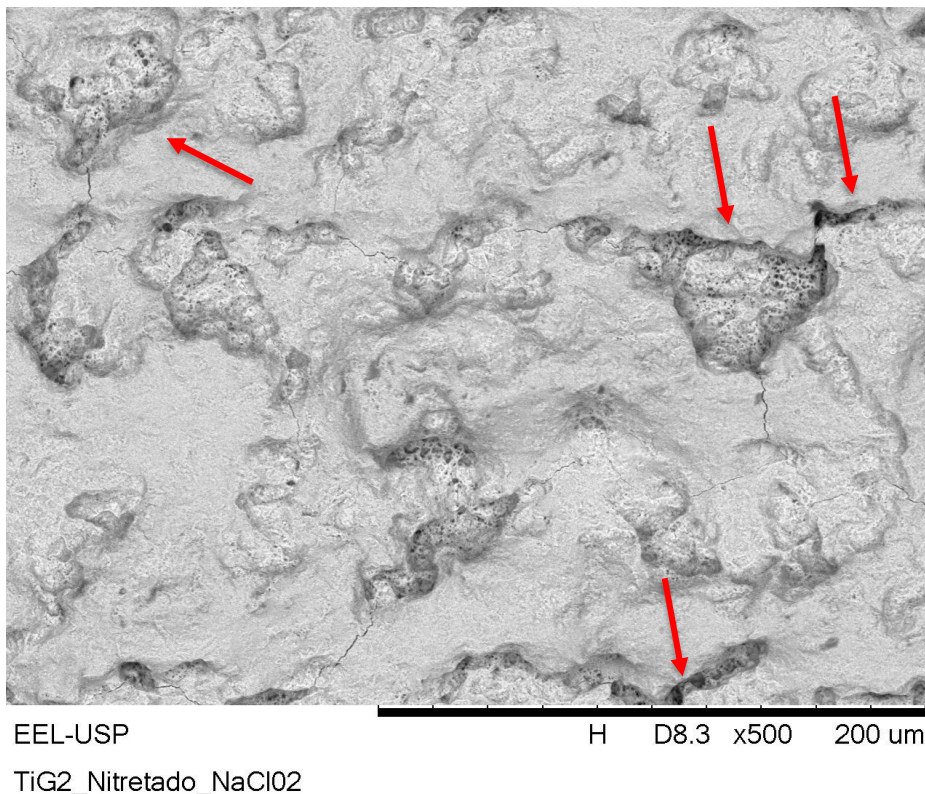


Fonte: Elaborado pela Autora.

É passível de confirmação a partir das imagens expostas que o circuito equivalente em duas constantes de tempo, adotado para simular o comportamento da superfície frente à solução ácida de HCl 2M ST à 60 °C se encaixou adequadamente, pois levou em consideração a interferência de produtos de corrosão aderidos ao Ti-G2. Os dados obtidos a partir da simulação confirmam a maneira pontual a qual esses produtos se distribuíram na superfície, pois em ambas as condições para 60 °C o Ti-G2 se comportou de maneira semelhante, destacando uma ligeira defasagem para condição HCl 2M ST à 60 °C.

A partir da Figura 48 são exibidas as micrografias obtidas em MEV, da superfície do Ti-G2 nitretado a laser de CO_2 . A Figura 48 mostra a superfície ensaiada na condição de NaCl 3,5% CT à 25 °C.

Figura 48 - Ti-G2 CT (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição NaCl 3,5 CT à 25 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora.

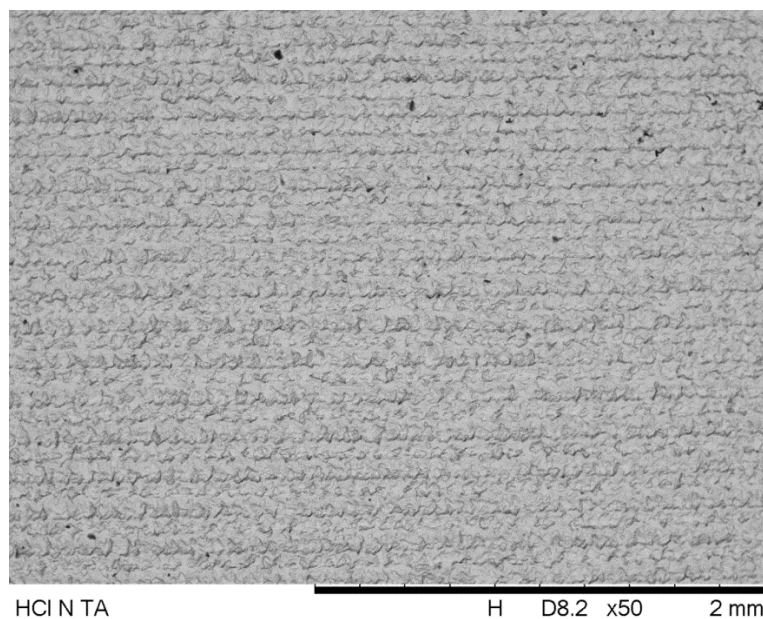
A superfície ensaiada na condição de NaCl 3,5% a 25 °C apresenta aspecto semelhante as observadas no item 4.1.1, com exceção de algumas crateras que aparentam maior dimensão e profundidade, por possível ação do cloro, indicada por setas na imagem. Os resultados obtidos em OCP, EIS e curvas de polarização, corroboram com a análise de superfície, confirmando a deterioração da camada nitretada.

Mohazzab *et al.* (2020) trataram a superfície do Ti-CP a laser a fim de gerar uma camada de TiC, em resultado conseguiram melhorar as propriedades mecânicas e de desgaste, mas os ensaios eletroquímicos em EIS e curvas de polarização, mostram desempenho semelhante com o do Ti-CP sem tratamento. Isso denota que embora o tratamento a laser proporcione benefícios superficiais e até mecânicos para o titânio, visando aumento da resistência à corrosão não se mostra rota interessante de tratamento por conta das heterogeneidades observadas na superfície gerada pelo laser (MOHAZZAB *et al.*, 2020).

Na Figura 49 observa-se de maneira ampla a superfície nitretada que foi exposta a condição de HCl 2 mol/L à 25 °C. Notam-se as linhas de demarcação do laser, e as crateras

provocadas pelo escape de gás nitrogênio, onde em detalhe na Figura 50, vê-se um visível aumento de profundidade, possível efeito da ação do cloro na camada nitretada, contido no HCl 2 mol/L.

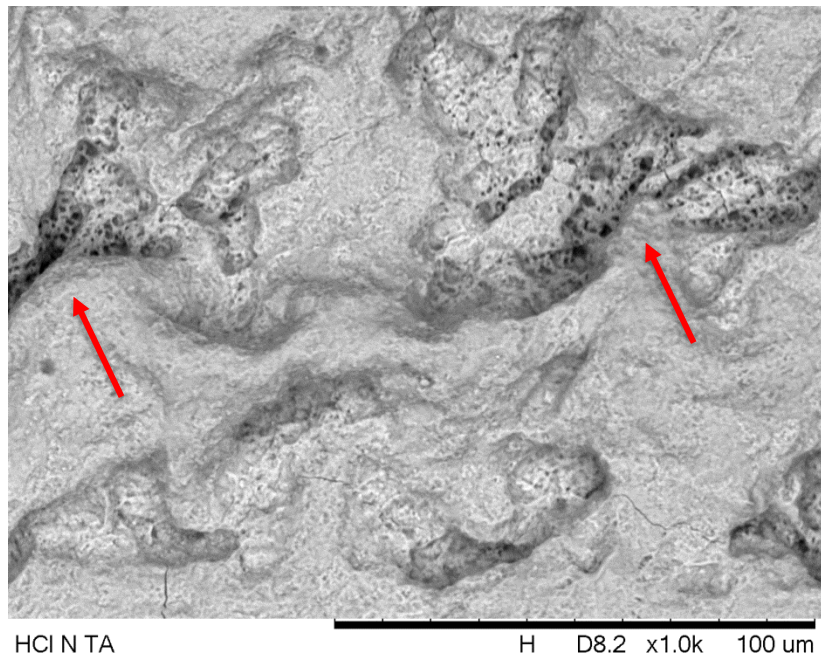
Figura 49 - Ti-G2 CT (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição HCl 2M CT à 25 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Donata *et al.* (2020) relatam melhoria da resistência à corrosão de amostras de Ti-G2 expostas a um tratamento de litografia de interferência a laser, que consiste em um tratamento de demarcação da superfície. Os autores relatam que superfícies mais lisas e com demarcações em padrão de longo alcance, tem maior propensão a aumentar a resistência à corrosão do Ti-G2 (DONATA *et al.*, 2020). Padrões irregulares, com heterogeneidades, fissuras, micro trincas, e poros, são prejudiciais quando se visa aumento de resistência em corrosão.

Figura 50 - Crateras de maior profundidade, Ti-G2 CT na condição HCl 2M à 25 °C.

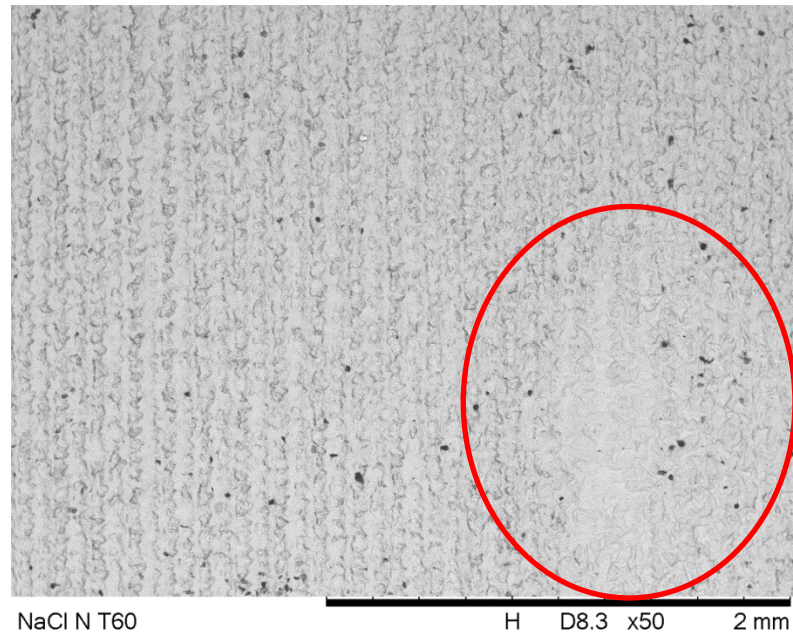


Fonte: Elaborado pela Autora.

As condições de NaCl 3,5% CT e HCl 2M CT expostas a temperatura de 60 °C, apresentam modificações expressivas na superfície do Ti-G2. Alguns autores como Ghoneim *et al.* (2012) e Mainier *et al.* (2013) relatam que o aumento de temperatura em ensaios eletroquímicos, facilita a dissolução das camadas protetivas, e a ação mais severa de meios contendo cloretos, como os observados nesse presente estudo. Embora em desempenho semelhante com a condição CT a temperatura de 25 °C, as condições CT à 60 °C apresentam superfícies deterioradas além da presença já constatada de crateras e micro trincas provenientes do tratamento a laser.

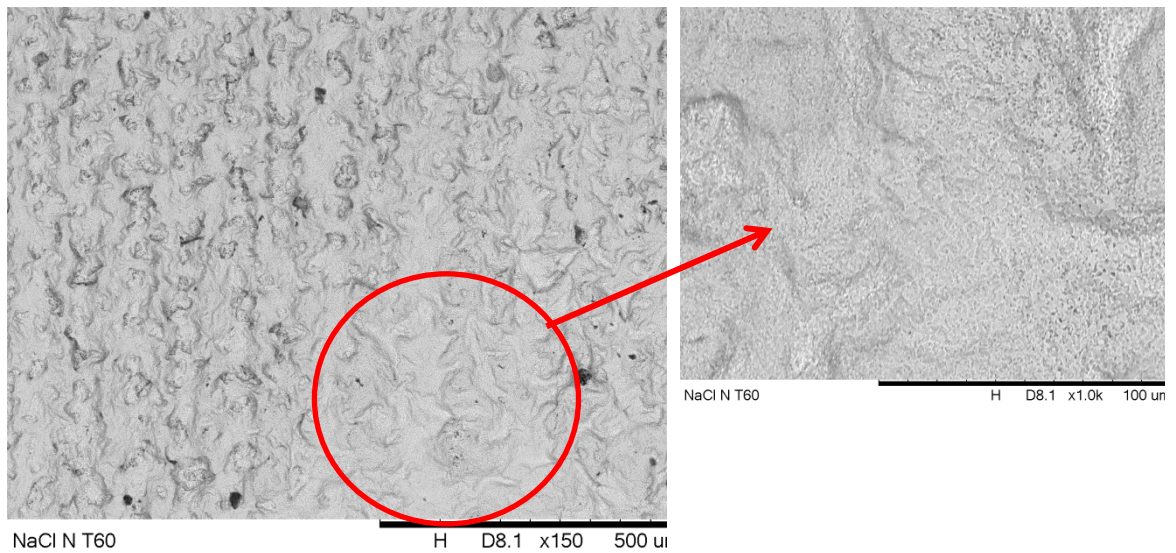
Na Figura 51 vê-se a superfície da condição de NaCl 3,5% CT à 60 °C, onde demarcado em vermelho observa-se uma porção de superfície com o aspecto mais liso que o seu entorno, as crateras quase não são mais vistas, assim é possível concluir que a solução de NaCl 3,5% consumiu parte da camada de nitreto de titânio, promovendo queda no desempenho em resistência a corrosão do material, resultados já discutidos e observados nas curvas de OCP, EIS e curvas de polarização.

Figura 51 - Ti-G2 CT (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição NaCl 3,5% CT à 60 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 52 - Ti-G2 CT, imagem em MEV da superfície corroída pelo NaCl 3,5% à 60 °C.



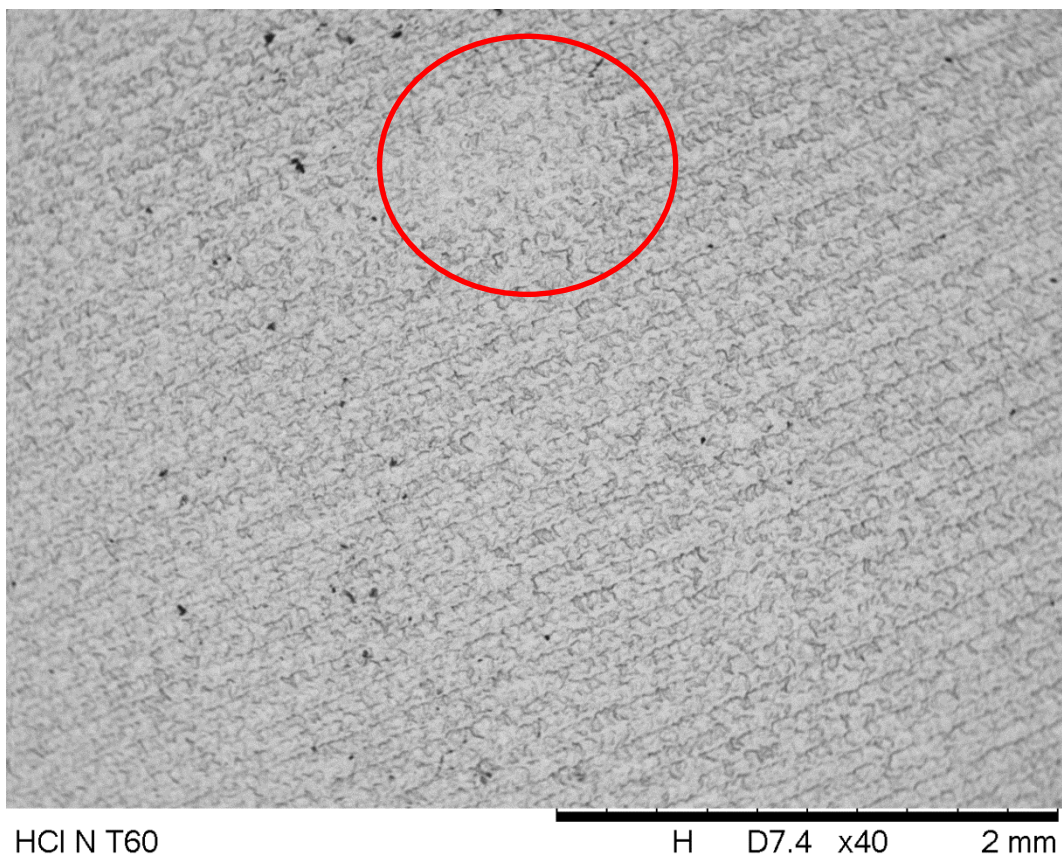
Fonte: Elaborado pela Autora.

Na Figura 52 observa-se com maior detalhe a parte lisa da superfície, que possivelmente foi consumida pela solução aquosa de NaCl 3,5%, tendo sua ação

potencializada pelo efeito do aumento de temperatura, assim acelerando efeitos corrosivos como a dissolução da camada nitretada.

Para a condição de HCl 2M CT à 60 °C observa-se regiões com aspecto liso na micrografia, como evidenciado na Figura 53, com um círculo vermelho. Isso sugere que o aumento de temperatura de fato facilita a ação dos íons de cloro no consumo da camada nitretada, já que esses fenômenos não foram observados nas condições a 25 °C.

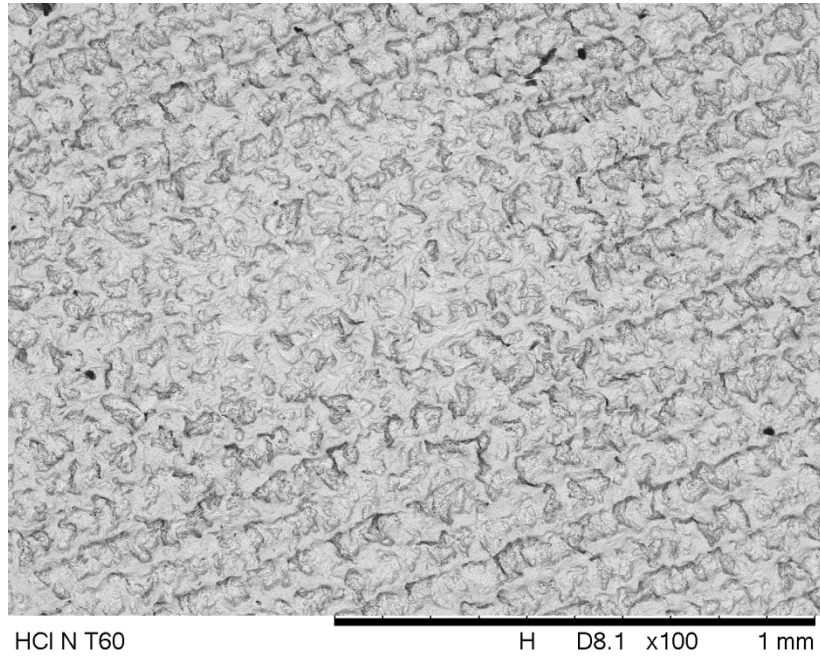
Figura 53 - Ti-G2 CT (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição HCl 2M CT à 60 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora.

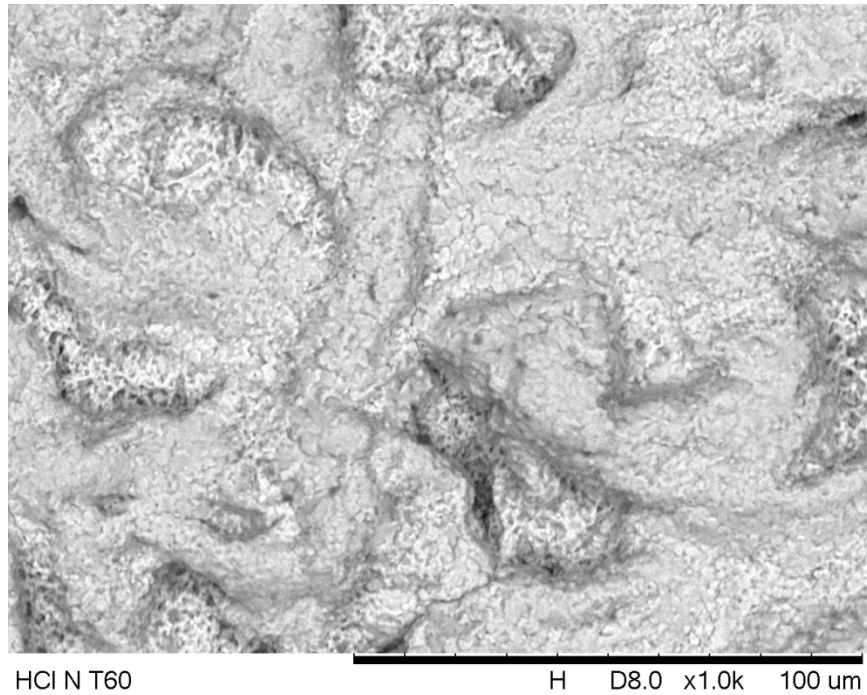
Na Figura 54 observa-se com maior detalhe uma região consumida pelo efeito do HCl 2 mol/L, e na Figura 55 nota-se o diferente aspecto gerado pela ação da solução ácida. A superfície apresenta-se mais homogênea se comparada a superfície somente nitretada, e com aspecto descamado, fenômeno não observado na ação do NaCl 3,5% a 60 °C.

Figura 54 - Ti-G2 CT (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição HCl 2M CT à 60 °C, em detalhe.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Figura 55 - Ti-G2 CT com aspecto descamado (imersão por 3h + EIS + Polarização Potenciodinâmica) na condição HCl 2M CT à 60 °C.



Fonte: Elaborado pela Autora.

5 CONCLUSÕES

O estudo sobre o titânio grau 2 com tratamento de nitretação a laser e sem tratamento, submetido a ensaios eletroquímicos nas soluções de NaCl 3,5% em massa e HCl 2 mol/L, em temperaturas de 25 °C e 60 °C, levou as seguintes conclusões:

O Ti-G2 apresenta microestrutura Ti- α , e esta permaneceu inalterada para todas as condições após os ensaios de corrosão, apresentando apenas acréscimo de óxidos, segundo os resultados por análise em DRX.

Após tratamento de nitretação com laser de CO₂ o Ti-G2 apresenta em sua camada superficial o TiN, segundo análise por DRX.

A espessura da camada nitretada (zona fundida) mediu $14,99 \pm 3,90 \mu\text{m}$.

A superfície nitretada apresentou crateras (vales) de padrão irregular com aspecto poroso e micro trincas entre os vales. Análise pontual por EDS mostrou que o teor de nitrogênio é menor dentro das crateras geradas pelo laser.

Os resultados em ensaio de polarização mostram boa resistência a corrosão do Ti-G2 ST em meio de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L a 25 °C, com *icorr* da ordem de $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, respectivamente. Quando houve aumento de temperatura para 60 °C, em ambas as condições *icorr* aumentou para 10^{-4} A/cm^2 .

Para o Ti-G2 CT a 25 °C, em NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L *icorr* aumentou para ordem de $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, respectivamente. Isso demonstrou baixo desempenho do tratamento de superfície aplicado no material em relação a essa temperatura de ensaio.

Em 60 °C em polarização, o Ti-G2 CT apresenta *icorr* da ordem 10^{-4} A/cm^2 para ambas as soluções, atingindo um percentual de eficiência de 77,78% para solução de HCl 2 mol/L.

Em EIS o melhor desempenho foi para Ti-G2 ST na solução de NaCl 3,5% a 25 °C, onde constatou-se maior diâmetro do semicírculo de *Nyquist* e valores de *R_{por}* e *R_{pass}* (resistência da camada porosa e da camada de maior densidade) da ordem de $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente.

O mais baixo desempenho em EIS foi na solução de HCl 2 mol/L a 60 °C com o Ti-G2 CT. Com valores de *R_{pN}* e *R_{passN}* (resistência da camada porosa e da camada de maior densidade) sendo 10,01 e 26,98 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente.

Os valores da resistência da solução aquosa R_s/N aumentaram em ordem de 15 vezes para ambas as soluções quando testado no Ti-G2 CT.

Nas análises em MEV não foram constatadas alterações na superfície do Ti-G2 ST nas temperaturas de 25 °C para ambas as soluções, e em 60 °C para condição de NaCl 3,5% em massa. Foram observados produtos de corrosão aderidos a superfície na condição de HCl 2M ST T60. Análise pontual por EDS mostrou a presença de cloro e oxigênio.

Nas duas soluções em temperatura de 25 °C, as superfícies do Ti-G2 CT em MEV mostraram-se visualmente com crateras maiores e de maior profundidade, atestando a deterioração provocada pelas soluções e corroborando o comportamento visto em ensaio de OCP, EIS e polarização.

Foi constatado para solução de NaCl 3,5% e HCl 2 mol/L 60° C, consumo parcial da camada de TiN, em regiões pontuais, observadas em MEV.

Conclui-se que os parâmetros utilizados na nitretação com laser de CO₂ para o Ti-G2, geraram uma superfície com heterogeneidades que reduziram o desempenho do material ao longo dos ensaios para os meios estudados em corrosão. Embora os fenômenos corrosivos sejam adiados pela camada de nitretos gerada, as heterogeneidades prejudicam o desempenho em longo prazo. Portanto é fundamental avaliar outros conjuntos de parâmetros e também outras fontes de laser.

REFERÊNCIAS

ABBOUD, J.H. Effect of processing parameters on titanium nitrided surface layers produced by laser gas nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 214 p. 19-29, 2013.

ABBOUD, J.H.; FIDEL, A, F.; BENYOUNIS, K, Y. Surface nitriding of Ti-6Al-4V with a high power CO₂ Laser. **Optics & Laser Technology**, v.40, p. 405-414, 2008.

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

ALVES, P, H, O, M.; LIMA, M, S, F.; RAABE, D.; SANDIM, H, R, Z. Laser Beam Welding of Dual-Phase DP1000 Steel. **Journal of Materials Processing Tech**, v.252, p.498-510, 2018.

ALJOHANI, T, A.; ALBELADI, M, I.; ALSHAMMARI, A. Improving pitting corrosion resistance of the commercial titanium through graphene oxide-titanium oxide composite. **Helyion**, v.7, 2021.

ANIOLEK, K.; KUPKA, M.; BARYLSKI, A.; MIESZCZAK, Ł. Characteristic of oxide layers obtained on titanium in the process of thermal oxidation. **Arch. Metall. Mater**, v. 61, n.2, p. 853–856, 2016.

ANIOLEK, K. The influence of thermal oxidation parameters on the growth of oxide layers on titanium. **Vacuum**, v.144, p. 94-100, 2017.

ASSIS, S.L.; WOLYNEC, S.; COSTA, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v.51, p. 1815–1819, 2006.

ASTM - American Society for Testing and Materials, ASTM F67: 13: Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications. 2017.

ASTM - American Society for Testing and Materials, ASTM E112-13: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. 2013.

ATAPOUR, M.; PILCHAK, A, L.; SHAMANIAN, M.; FATHI, M, H. Corrosion behavior of Ti-8Al-1Mo-1V alloy compared to Ti-6Al-4V. **Materials and Design**, v.32, p.1692-1696, 2011.

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

BASZKIEWICZ, J.; KUPRA, D.; MIZERA, J.; SOBEZAK, J, W.; BILINSKI, A. Corrosion resistance of the surface layers formed on titanium by plasma electrolytic and hydrothermal treatment. **Vacuum**, v.78, p.143-147, 2005.

BECK, T, R. Reactions and kinetics of newly generated titanium surfaces and relevance to stress corrosion cracking. **Corrosion – Nace**, v.30, n.11, 1974.

BRIGUENTE, L. A. N. S. et al. The Influence of Laser Nitriding on Creep Behavior of Ti-4Al-4V Alloy with Widmanstätten Microstructure. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 9, p. 236-10, 2019.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, R. A.; BUENO, P. A. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quím. Nova**, v.29, n.4, 2006.

CARVALHO, G. A.; LOPES, J.C.; VICENTE, F. B. Estudo da influência do tratamento térmico na microestrutura no Ti (Titânio) grau 2. **Revista Ciência e Tecnologia, Campinas**, v. 20, n. 36, p. 67-74, 2017.

CHAN, C-W.; LEE, S.; SMITH, G.; SARRI, G.; NG, C-H.; SHARBA, A.; MAN, H-C. Enhancement of wear and corrosion resistance of beta titanium allow by laser gas alloying with nitrogen. **Applied Surface Science**, v. 367, p.80-90, 2016.

CHAN, C-W.; CARSON, L.; SMITH, G.; MORELLI, A.; LEE, S. Enhancing the antibacterial performance of orthopaedic implant materials by fibre laser surface engineering. **Applied Surface Science**, v. 404, p.67-81, 2017.

COLLINGS, E.W. The Physical Metallurgy of Titanium Alloys. Ohio: ASM, 1984.

DAHMANI, A, B.H.; ET- TOUHAMI, S.; DEYAB, S. Corrosion Inhibition of C38 Steel in 1 M HCl: A Comparative Study of Black Pepper Extract and Its Isolated Piperine. **Int J Electrochem Sci**, v.5, n.1060, 2010.

DELGADO-ALVARADO, C.; SUNDARAM, P, A. A study of the corrosion behavior of gamma titanium aluminide in 3.5 wt% NaCl solution and seawater. **Corrosion Science**, v.49, p.3732-3741, 2007.

DONATA, K-Z.; AGATA, S.; PISAREK, M.; CHLANDA, A.; GARBACZ, H. Corrosion behavior of titanium modified by direct laser interference lithography. **Surface & Coatings Technology**, v.418, 2021.

FEKRY, A, M. The influence of chloride and sulphate ions on the corrosion behavior of Ti and Ti-6Al-4V alloy in oxalic acid. **Electrochimica Acta**, v.54, p.3480-3489, 2009.

FLEMINGS, M, C. Solidification Processing. The 1974 Howe Memorial Lecture-Iron and Steel Division, The Metallurgical Society of AIME. Metallurgical Transactions. v.5, p.2124, 1974.

FOUL, A.; ARANAS JR, C.; GUO, B.; JONAS, J.J. Dynamic transformation of $\alpha \rightarrow \beta$ titanium at temperatures below the β transus in commercially pure titanium. (Thesis) McGill University, College of Engineering, Mining and Materials Engineering. Montreal, Canada, 2018.

FROES, F.H. Titanium: physical metallurgy, processing, and applications. **ASM International**, v.1, 2015.

GALLO, P.; BERTO, F, P. High temperature fatigue tests of notched specimens made of titanium Grade 2. (Thesis) Lazzarin University of Padua, Department of Management and Engineering, Stradella San Nicola 3, 36100 Vicenza, Italy, 2015.

GHONEIM, A, A.; MOGODA, A, S.; AWAD, F.; EL-TAIB, H. Electrochemical Studies of Titanium and its Ti-6Al-4V Alloy in Phosphoric Acid Solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, v.7, p 6539 – 6554, 2012.

GIL, F, J.; DELGADO, L.; ESPINAR, E.; LIAMAS, J, M. Corrosion and Corrosion-fatigue behavior of Cp-Ti and Ti-6Al-4V laser-marked biomaterials. **Mater Med.**, v.23, p.885-890, 2012.

GLOBAL Titanium alloys market is expected to reach USD 6.67 billion by 2025: Fior Markets. GLOBE NEWSWIRE. New Jersey, September 04 2019.

GOJIĆ, M.; VRŠALOVIĆ, L.; KOŽUH, S.; ČUBELA, D.; GUDIĆ, A. Microstructure and corrosion properties Ni-Ti alloy after electrochemical testing in 0.9 % NaCl solution. **Zastita Materijala**, v.53, p.345-351, 2012.

HIDA, Y.; CHAIEB, E.; DERKAOUI, A.; TAHANIC, A.; ELFARHC, L. Pure Titanium Corrosion inhibition by heat treatment in 3M HCl solution: An Electrochemical Impedance Spectroscopy (E.I.S) study. **Materials Today: Proceedings**, v.13, p.899–908, 2019.

KASEEM, M.; CHOE, H. Simultaneous improvement of corrosion resistance and bioactivity of a titanium alloy via wet and dry plasma treatments. **Jornal of Alloy and Compounds**, v. 851, 2021.

KAMAT, A. M.; COPLEY, S. M.; TODD, J. A. Effect of CO₂ laser-sustained nitrogen plasma on heat and mass transfer during laser-nitriding of commercially-pure titanium. In: WORLD CONFERENCE ON TITANIUM, 13. Proceedings. cap 153, p 893 – 898, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2016.

KUMAR, S.; NARAYANAN, T, S.; RAMAN, S, G, S.; SESHADRI, S, K.; Therman oxidation of Ti-6Al-4V Alloy: Microstructural and electrochemical characterization. **Materials Chemistry and Physics**. v.119, p.337-346, 2010.

LEYENS, C.; PETERS, M. Corrosion Books: Titanium Und Titanium Alloys. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. p.496

LI, X.; WANG, L.; FAN, L.; ZONG, M.; CHENG, L.; CUI, Z. Understanding the effect of fluoride on corrosion behavior of pure titanium in different acids. **Corrosion Science**, v.192, 2021.

LIU, X.; CHU, P, K.; CHUANXIAN, D. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering R**, v.47, p. 49-121, 2004.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. Titanium. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 2003. p. 449

MAINIER, F, B.; MONTEIRO, L, P, C.; TAVARES, S, S, M.; LETA, F, R.; PARDAL, J, M. Evaluation of titanium in hydrochloric acid solutions containing, corrosion inhibitors. **Journal of Mechanical and Civil Engineering**, v.10, p.66-69, 2013.

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.

MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v.47, p.3202-3215, 2005.

MCELLIGOT, J.; SHI, Z.; LI, Z.; WEN, C.; ATRENS, A. Corrosion of Ti35Zr28Nb in Hanks Solution and 3,5 wt% NaCl solution. **Materials and Corrosion**, v.69, p 197-206, 2018.

MENDOZA-CANALES, J.; MARÍN-CRUZ, J. Corrosion Behavior of Titanium and Nickel-based Alloys in HCl and HCl + H₂S Environments. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v.3, p.346 – 355, 2008.

MORONA, T, M. Ensaio 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.

MOHAZZAB, B, F.; JALEH, B.; KAKUCTED, O.; ARASH, F-T. Formation of titanium carbide on the titanium surface using laser ablation in n-heptane and investigating its corrosion resistance. **Applied Surface Science**, v.478, p.623-635, 2019.

MOISEL, M.; MELE, A, F.; MULLER, W. Biomaterial interface investigated by electromechanical impedance spectroscopy. **Advanced Engineering Materials**, v.10, n.10, p. B33-B46, 2008.

NOUICER, E.; BENLAHRECHE, F, Z.; NOUICER, A. Spectroscopic Characterization of Titanium Alloy Surface in a Biological Medium. **Acta Physica Polonica A**, v.137, n.1, 2017.

NUNES, W. G. Desenvolvimento de capacitores eletroquímicos para armazenamento de Energia. 2019. Dissertação (Mestrado) UNICAMP, Campinas, 2019.

OLIVEIRA, H.S.; REIS, D.A. P; MOURA NETO, C.; PEREIRA NETO, F. Caracterização mecânica e microestrutural da liga Ti-6Al-4V após tratamento superficial com laser pulsado Nd: YAG. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS- GRADUAÇÃO DO ITA- XV ENCITA, 15., 2009, São José dos Campos. Anais do 15º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XV ENCITA. p. 1-8.

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.34, n.2, p.325-329, 2011.

OLIVEIRA, V. M. C. A.; AGUIAR, C.; VAZQUEZ, A.M.; ROBIN, A.; BARBOZA, M. J. R. Improving corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy through plasma-assisted PVD deposited nitride coatings, **Corrosion Science**, v. 88, p. 317-327, 2014.

OLIVEIRA, V.M.C.A.; VAZQUEZ, A.M.; AGUIAR, C.; ROBIN, A.; BARBOZA, M.J.R. Nitride Coatings Improve Ti-6Al-4V Alloy Behavior in Creep Tests. **Materials Science & Engineering, A**, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, v. 670, p. 357-368, 2016.

PADILHA, A, F. Materiais de Engenharia. (Microestrutura e Propriedades). São Paulo: HEMUS Editora, 2000.

PALIT, G, C.; ELAYPERUMAL, K. Passivity and Pitting of corrosion resistance pure metals Ta, Nb, Ti, Zr, Cr and Al in chloride solutions. **Corrosion Science**, v.18, p.169-179, 1978.

PALMA, C, O. Corrosão localizada do aço duplex UNS S32750 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.

PALMA, K.M.S. Estudo do efeito da nitretação na resistência a fluência do Titânio Grau 2. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

PIRES, A, L, R.; BIERHALZ, A, C, K.; MORAES, A, M. Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, n.7, p. 957-971, 2015.

PJESCIC, J.; MENTUS, S.; BLAGOJEVIC, N. Investigation of titanium corrosion in concentrated NaOH solutions. **Materials and Corrosion**, v.53, p.44-50, 2002.

PRANDO, D.; BRENNA, A.; DIAMANTI, V, M.; BERETTA, S.; BOLZONI, F.; ORMELLESE, M.; PEDEFERRI, M. Corrosion of titanium: Part 1 and 2: Effects of surface treatments. **Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials**, v.16, p.3-13, 2018.

QIAO, Y.; XU, D.; WANG, S.; MA, Y.; CHEN, J.; WANG, Y.; ZHOU, H. Corrosion and Tensile Behaviors of Ti-4Al-2V-1Mo-1Fe and Ti-6Al-4V Titanium Alloys. **MDPI Metals**, v.9, p.1-11, 2019.

READY, J. F. Industrial Applications of Lasers. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1997. p. 599

REIS, A. G. D.; R. D. A. P.; N. C. D. M.; B. M. J. R.; O. J. Creep behavior and surface characterization of a laser surface nitrided Ti-6Al-4V alloy. **Materials Science and Engineering**, v. 577, p. 48-53, 2013.

RIBEIRO, D.V.; SOUZA, C.A.C.; ABRANTES, J.C.C. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **Rev. IBRACON**, Estrut. Mater. v.8 n.4, 2015.

RIBEIRO, N. L. Titânio e suas ligas como biomateriais em substituições de tecidos duros. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014. p.79

ROSSI, S.; FEDRIZZI, L.; BACCI, T.; PRADELLI, G. Corrosion behavior of glow discharge nitride titanium alloys. **Corrosion Science**, v.45, p.511-529, 2003.

ROSALBINO, F.; DELSANTE, S.; BORZONE G.; SCAVINO, G. Influence of noble metals alloying additions on the corrosion behaviour of titanium in a fluoride-containing environment. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.23, p.1129–1137, 2012.

SATHISH, S.; GEETHA, M.; PANDEY, N.D.; RICHARD, C.; ASOKAMANI, R. Studies on the corrosion and wear behavior of the laser nitrated biomedical titanium and its alloys. **Materials Science and Engineering**, v.30, p. 376-382, 2010.

SANTOS, G. S. Efeito da nitretação a laser na resistência a fadiga de alto ciclo do titânio grau 2. 2021. 110p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

SAVONOV, G, S.; CAMARINHA, M, G, G.; ROCHA, L, O.; BARBOZA, M, R, J.; MARTINS, G, V.; REIS, D, A, P.; Study of the influence of the RRA thermal treatment and plasma nitriding on corrosion behavior of 7075-T6 aluminum alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 374, p. 736-744, 2019.

SEAMAN, F.D. Laser heat-treating. In: BELFORT, D. and LEVITT, M. eds **The Industrial Laser Annual Handbook**, Tulsa: Penn Well Books, 1986. p. 147–157

SEMIATIN, S, L.; SEETHARAMAN, V.; WEISS, I. The thermomechanical processing of alpha/beta titanium alloys. **JOM**, v. 49, p.33–39, 1997.

SENTHILSELVAN, J.; GUNASEELAN, M.; MONISHA, K.; YAMINI, S. et al. High-power diode laser nitriding of titanium in nitrogen gas filled simple acrylic box container: Microstructure, phase formation, hardness, dendrite and martensite solidification analyses. **Materials Characterization**, v. 160, p.100-118, 2020.

SHEN, H.; WANG, L. Formation, tribological and corrosion properties of thicker Ti-N layer produced by plasma nitriding of titanium in a N₂-NH₃ mixture gas. **Surface & Coatings Technology**, v. 393, 2020.

SHIRAZI, H, A.; CHAN, C-H.; LEE, S. Elastic-Plastic properties of titanium and its alloys modified by fiber laser surface nitriding for orthopedic implant applications. **Journal of the mechanical behavior biomedical materials**. v.224, 2021.

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.

SOUZA, G.B. Estudo das propriedades mecânicas e tribológicas do titânio nitretado por plasma. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos materiais) - PIPE, UFPR, 2010.

STEEN, W. M. *Laser Material Processing*. 3rd ed. New York: Springer-Verlag. 1998. p. 12-15, p. 259-260

SITTIG, C.; TEXTOR, M.; SPENCER, N. D.; WIELAND, M.; VALLOTTON, P.H. Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments. **J. Mater. Sci: Mater. Med**, n. 10, p. 35-46, 1999.

SUBRAMANIAN, C.; PARAMESWARI, K.; REKHA.; KAYALVIZHY, E. Study on the inhibition of mild steel corrosion by benzoisoxazole and benzopyrazole derivatives in H₂SO₄ medium. **Portugaliae Electrochimica**, v.28, n.3, p.189-201, 2010.

SU, B.; WANG, B.; LUO, L.; WANG, L.; SU, Y.; WANG, F.; XU, Y.; HAN, B.; GUO, J.; FU, H. The corrosion behavior of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo alloy: Effects of HCl concentration and temperature. **Journal of Materials Science & Technology**, v.74, p.143-154, 2021.

TARNOWSKI, M.; BOROWSKI, T.; SKEZYPEK, S.; KULIKOWSKI, K.; WIERZCHON, T. Shaping the structure and properties of titanium and Ti6Al7Nb titanium alloy in low-temperature plasma nitriding processes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 864, 2021.

TEIXEIRA, K.C.M. Estudo do Comportamento Mecânico e Microestrutural de Ti-6Al-4V nitretado com laser de CO₂. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia, 2019.

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

TRIBOLLET, B.; ORAZEN, M, E. **Electromechanical impedance spectroscopy**, New Jersey: John Wiley, 2008.

WANG, Z-B.; HU, H-X.; LIU, C-B.; CHEN, H-N.; ZHENG, Y-G. Corrosion Behaviors of Pure Titanium and Its Weldment in Simulated Desulfurized Flue Gas Condensates in Thermal Power Plant Chimney. **Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)**, v. 28, p.477-486, 2015.

WANG, Z, B. HU, H, X.; ZHENG, G, Y.; KE, W.; QIAO, X, Y. Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid. **Corrosion Science**, v. 103, p.50-65, 2016.

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

XAVIER, J.R. Galvanic corrosion of copper/titanium in aircraft structures using a cyclic wet/dry corrosion test in marine environment by EIS and SECM techniques. **SN Appl. Sci**, v.2, p.1341, 2020.

YANG, D.; LIU, C.; LIU, X.; QI, M.; LIN, G. EIS diagnosis on the corrosion behavior of TiN coated NiTi surgical alloy. **Current Applied Physics**, v.5, p.417-421, 2005.

YANG, G.; MA, D.; LIU, L.; RONG, J.; YU, X. Electrochemical Behavior Analyses of Anodic Oxide Film Obtained on TA2 Pure Titanium in Sulfuric Acid Electrolyte. **Chemical Engineering Transactions**, v. 59, p.157-162, 2017.

ZHECHEVA, A.; SHA, W.; MALINOV, S.; LONG, A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. **Surface and Coatings Technology**, v.200, p.2192-2207, 2005.

ZHU, M.; WANG, R.; CHEN, C.; ZHANG, H.; ZHANG, G. Electrochemical study on the corrosion behavior of Ti₃SiC₂ in 3.5% NaCl solution. **Rsc Advances**, v.7, p.12534, 2017.