

CARACTERÍSTICAS ELETROQUÍMICAS DA LIGA TI-6AL-4V EM MEIOS SALINOS*

*Breno Mendes Rabelo Avila¹
Jaqueline Polezi Mazin²
Dirceu da Silva Júnior³
Lucas de Almeida Quaresma⁴
André Itman Filho⁵
Pedro Vitor Morbach Dixini⁶*

Resumo

As ligas de titânio são empregadas desde os usos com água do mar a implantes ortopédicos. Desta forma, os ensaios eletroquímicos são usados para antever e até mitigar as consequências da corrosão nestes ambientes. Com esta proposta, foram feitos ensaios de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica (EIE) na liga de titânio mais comercializada no mundo, a Ti-6Al-4V, em soluções com cloreto de sódio que simulam a água do mar e os fluidos fisiológicos. A avaliação foi conduzida pela análise das curvas de polarização e dos aspectos elétricos, como a capacitância e resistência da camada passiva. Os resultados do ensaio de polarização mostram a ausência de corrosão por pite e a baixa densidade de corrente de passivação, corroborando para o entendimento da liga de titânio como material de alta resistência à corrosão; por outro lado, observa-se também uma diminuição no potencial de equilíbrio com o aumento da agressividade do meio. Pelos ensaios de EIE, é visto uma diminuição significativa da resistência do filme compacto na solução de maior salinidade devido à desestabilização da camada passiva causada pelo íon Cl⁻.

Palavras-chave: Camada passiva compacta; Impedância Eletroquímica; Liga Ti-6Al-4V; Polarização potenciodinâmica.

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE TI-6AL-4V ALLOY IN SALINE ENVIRONMENTS

Abstract

Titanium alloys are employed in many applications, from uses with seawater to orthopedic implants. In this way, electrochemical tests are being used to anticipate and even mitigate the consequences of corrosion. With this proposal, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance (EIS) tests were performed in the most commercialized titanium alloy in the world, the Ti-6Al-4V, in solutions with sodium chloride that simulate the seawater and the physiological fluids. The evaluation was conducted by the analysis of the polarization curves and the electrical aspects of the passive layer, such as its resistance and capacitance. The results of the polarization test show the absence of pitting corrosion and a low density of passivation current, endorsing the understanding of the titanium alloy as high corrosion resistant material; otherwise, there is also a decrease in the equilibrium potential with the increase of the solution aggressiveness. By the EIS tests, it is noticed a significant decrease in the resistance of the compact film in the solution of higher salinity due to the destabilization of the passive layer caused by the Cl⁻.

Keywords: Compact passive layer; Electrochemical impedance; Ti-6Al-4V alloy; Potentiodynamic polarization.

- ¹ *Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil.*
- ² *Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil.*
- ³ *Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil.*
- ⁴ *Graduando em Engenharia Metalúrgica, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil.*
- ⁵ *Doutor, Professor, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil.*
- ⁶ *Doutor, Professor, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Propemm), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil..*

1 INTRODUÇÃO

As ligas de titânio possuem propriedades mecânicas adequadas e elevada resistência à corrosão, quando comparadas às outras ligas, além de apresentarem excelente biocompatibilidade [1]. Desta forma, são utilizadas em aplicações offshore, em sistemas de gerenciamento de água do mar e trocadores de calor [2]. Atualmente, existem diversas ligas deste elemento com diferentes composições químicas, embora pouco mais de 20 ligas sejam comercializadas. Uma destas, a Ti-6Al-4V, grau 5, representa mais de 50% do mercado das ligas de titânio.

Esta liga foi desenvolvida em 1954 nos Estados Unidos [3] e até o presente momento, Ti-6Al-4V é um dos materiais mais utilizados para implantes ortodônticos e ortopédicos [4]. Neste material, o vanádio é o principal estabilizador da fase beta e alumínio, além de ser estabilizador da fase alfa, aumenta a resistência à tração, à fluência e o módulo de elasticidade. Nas aplicações que necessitam maiores resistências à corrosão, principalmente por frestas contra íons halogenetos, são utilizadas adições de paládio e rutênio. Estes elementos promovem a precipitação e dispersão fina de intermetálicos na liga, fornecendo locais catódicos de baixa tensão com a redução acelerada dos íons de hidrogênio [5, 6, 7, 8]. A elevada resistência à corrosão das ligas de titânio se deve a formação de um filme passivo de TiO₂ na superfície do material. Esta proteção é composta de duas camadas: uma mais externa e porosa e outra mais interna e compacta, a qual é a principal responsável pela resistência à corrosão [6].

Devido a presença do íon cloreto nas mais diversas aplicações da liga Ti-6Al-4V, a resistência à corrosão é uma das principais propriedades a serem estudadas. Em atmosfera marinha, a salinidade é de aproximadamente 3,5% em peso, e nos fluidos fisiológicos, aproximadamente 1% em peso [9, 10]. Neste caso, ensaios eletroquímicos são muito utilizados nas ligas de titânio, especialmente os de polarização potenciodinâmica e de impedância eletroquímica.

A determinação das curvas de polarização pode fornecer meios para obter os parâmetros eletroquímicos como os declives de Tafel, o cálculo da densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) e o potencial de equilíbrio (E_{corr}) [11].

Para obtenção da resistência e capacitância do filme é utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. O conceito de impedância foi introduzido por Oliver Heaviside pela primeira vez em 1872 e, desde a década de 1920, é aplicado em sistemas biológicos [12]. De acordo com a norma ISO 16773-1:2016 [13], a impedância é um fator de proporcionalidade ($\Delta U/\Delta I$) na forma de um número complexo, dependente da frequência, entre a tensão de corrente alternada aplicada (U) e a corrente de resposta (I) em uma célula eletroquímica. A perturbação e a resposta devem estar linearmente relacionadas. A partir da análise dos resultados de impedância, é possível construir circuitos elétricos que representem o sistema em estudo pela combinação das características resistivas, indutivas e capacitivas do material. Adicionalmente, uma impedância não-intuitiva do circuito elétrico, decorrente de um elemento de fase constante pode ser utilizada para representar uma variação do capacitor ideal. Neste caso, a impedância relacionada ao elemento de fase constante é definida pela Equação 1.

$$Z_{EFC} = [C(jw)^n]^{-1} \quad (1)$$

Em que C é a capacitância, w é a frequência angular, j corresponde à unidade imaginária e o valor de n está associado à distribuição não uniforme da corrente, como resultado da rugosidade e defeitos superficiais [8].

Neste contexto, o presente trabalho tem o objetivo de investigar e analisar as propriedades eletroquímicas do material Ti-6Al-4V, bem como as características da interface em solução salina.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Material e Métodos

Foram utilizadas três amostras da liga de titânio, Ti-6Al-4V, forjadas e solubilizadas, cujas composições estão em concordância com a norma ASTM F136-13 [14]. Elas foram preparadas seguindo a recomendação ASTM G1, desde a lixa 320 até 1000 mesh, e polidas em soluções de alumina de 1,0 μm e 0,3 μm [15]. Para cada ensaio, foi determinada uma área conhecida a ser exposta à variação de tensão ou frequência, com a temperatura do ambiente mantida a 25 °C. A célula eletroquímica foi composta por um eletrodo de referência (RE) de calomelano saturado, um contra eletrodo de platina (CE) e o material como eletrodo de trabalho.

Nos de corrosão via polarização catódica, as amostras foram submetidas à imersão total em soluções salinas des aeradas de cloreto de sódio, 3,5% e 1% em peso, semelhante à água do mar e aos fluidos fisiológicos respectivamente. Seguindo a recomendação ASTM G5, foi mantido um tempo de 3600 segundos para análise do potencial de circuito aberto (OCP), a fim de que todo oxigênio presente no meio salino pudesse ser eliminado e não interferisse nos resultados obtidos [16]. O intervalo de tensão aplicada para as análises foi de -1 V à +3 V, com taxa de 1 mV/s. Nas análises via impedância eletroquímica foram mantidas as mesmas condições. As amostras foram previamente polarizadas a uma tensão de 0 V com relação ao OCP para que os ensaios fossem realizados nas regiões de equilíbrio. A partir do potencial de circuito aberto, foi definido um intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com taxa de 5 pontos por década e tensão senoidal de 1,00 mV de amplitude. Os resultados dos ensaios foram tratados estatisticamente utilizando as recomendações presentes na ASTM G16 [17].

2.2 Resultados e Discussão

As curvas de polarização para a liga de titânio nas soluções salinas estão expostas nas Figuras 1 e 2. Na Tabela 1 encontram-se os dados obtidos com a extrapolação de Tafel.

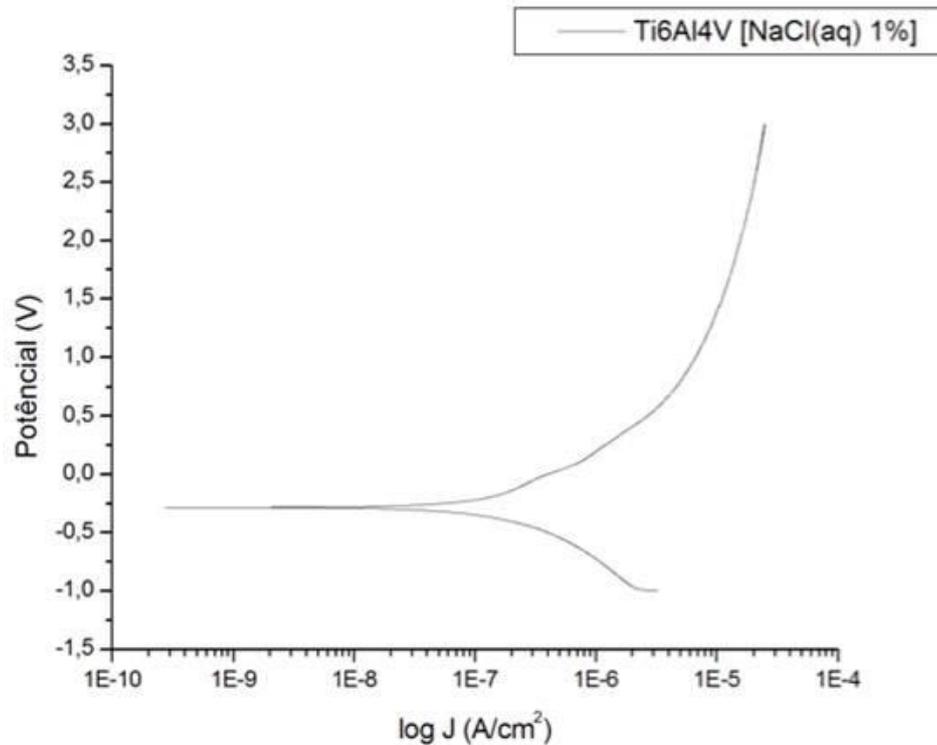


Figura 1. Curva de polarização da liga Ti6Al4V em solução aquosa 1% NaCl.

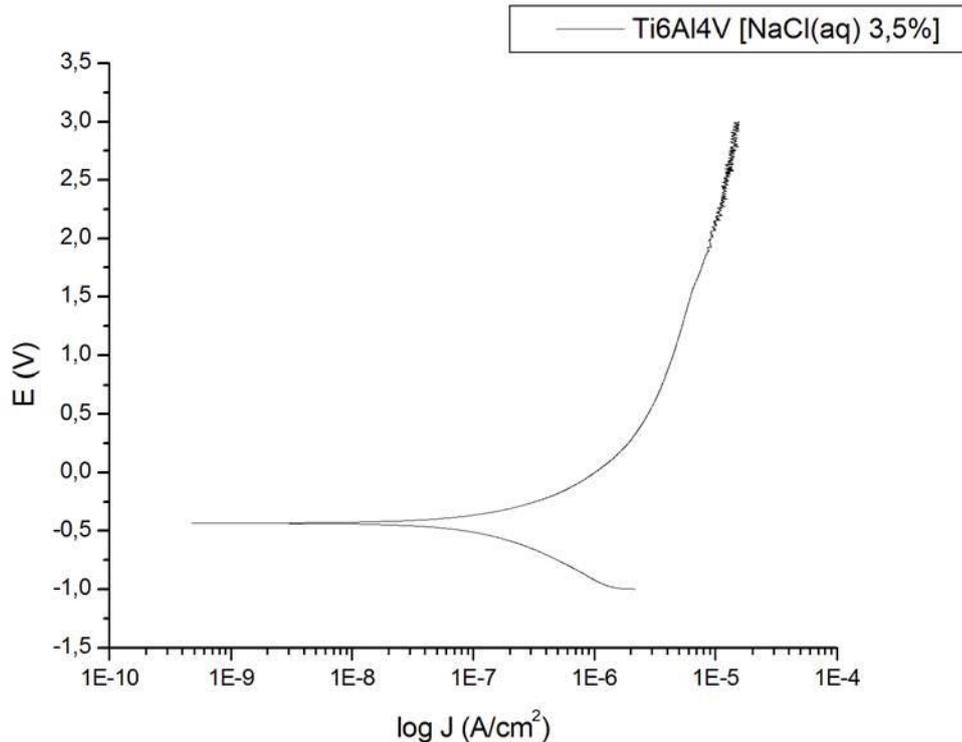


Figura 2. Curva de polarização da liga Ti6Al4V em solução aquosa 3,5% NaCl.

Tabela 1. Valores de E_{corr} e J_{corr} com a análise de Tafel.

Eletrólito	$E_{corr}(V)$	$J_{corr}(nA/cm^2)$
NaCl 1%	-0,274	12
NaCl 3,5%	-0,421	21

As Figuras 1 e 2 revelam um comportamento passivo. Não foi atingido o potencial de transpassivação durante os ensaios, desta forma, não houve corrosão por pite, o que está em concordância com a literatura que prevê altos valores para este potencial [6]. A partir do potencial de equilíbrio, encontra-se a região anódica que representa a oxidação do TiO e Ti₂O₃ ou o crescimento do filme TiO₂ [18].

Os valores relativamente baixos de densidade de corrente de corrosão apresentados na Tabela 1, comuns em materiais que formam filmes passivos, e da densidade de corrente de passivação, apresentada nas Figuras 1 e 2, são indicativos de uma camada compacta e resistente à corrosão por pite [18, 19].

O menor potencial de corrosão do Ti-6Al-4V na solução salina de maior concentração de NaCl ocorre pela maior presença de íons cloreto que intensificam o ataque corrosivo. Na solução com 1% em peso de cloreto de sódio, a formação do filme passivo acontece em potenciais maiores, assim, a região catódica também se estende por valores de tensão mais elevados [6].

Os diagramas de Nyquist obtidos estão representados nas Figuras 3 e 4. O circuito elétrico equivalente deste sistema, que contém filme passivo e poroso, é observado na Figura 5 [12, 20]. Os valores R_c , R_p e R_s correspondem às resistências da camada passiva compacta interior, da camada porosa e da própria solução, respectivamente. O comportamento capacitivo do filme compacto é dado por C_c e da camada porosa por C_p . Um elemento de fase constante representando um capacitor ideal é usado para simplificação do modelo.

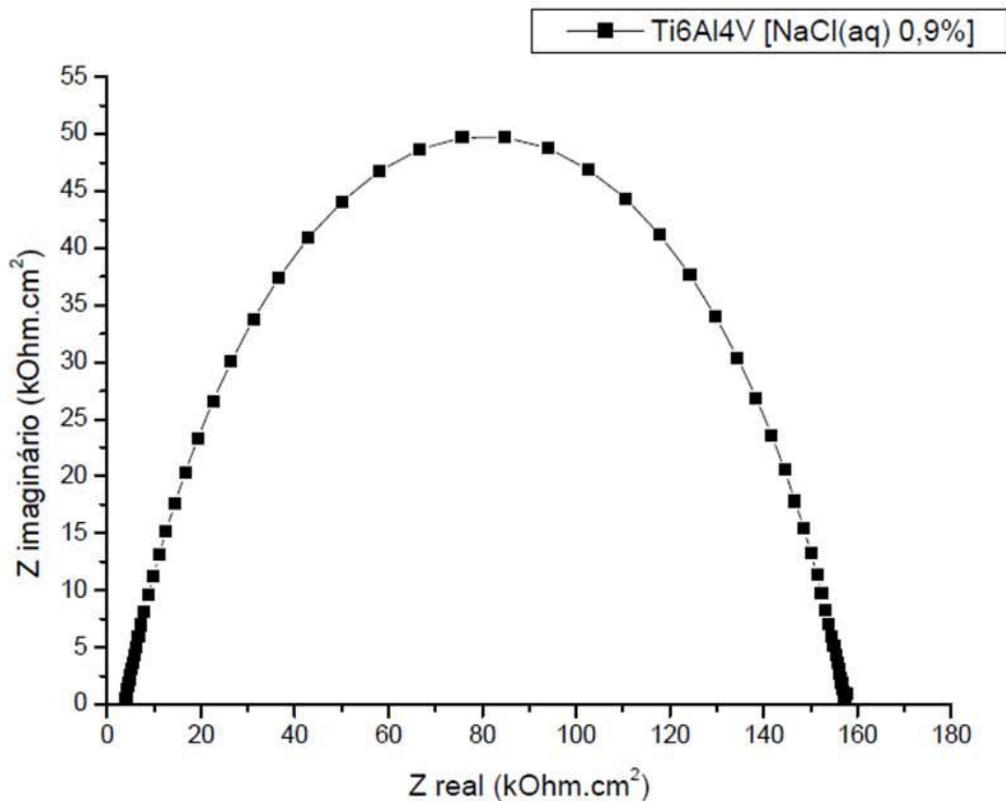


Figura 3. Diagrama de Nyquist da liga Ti-6Al-4V em solução aquosa 1% NaCl.

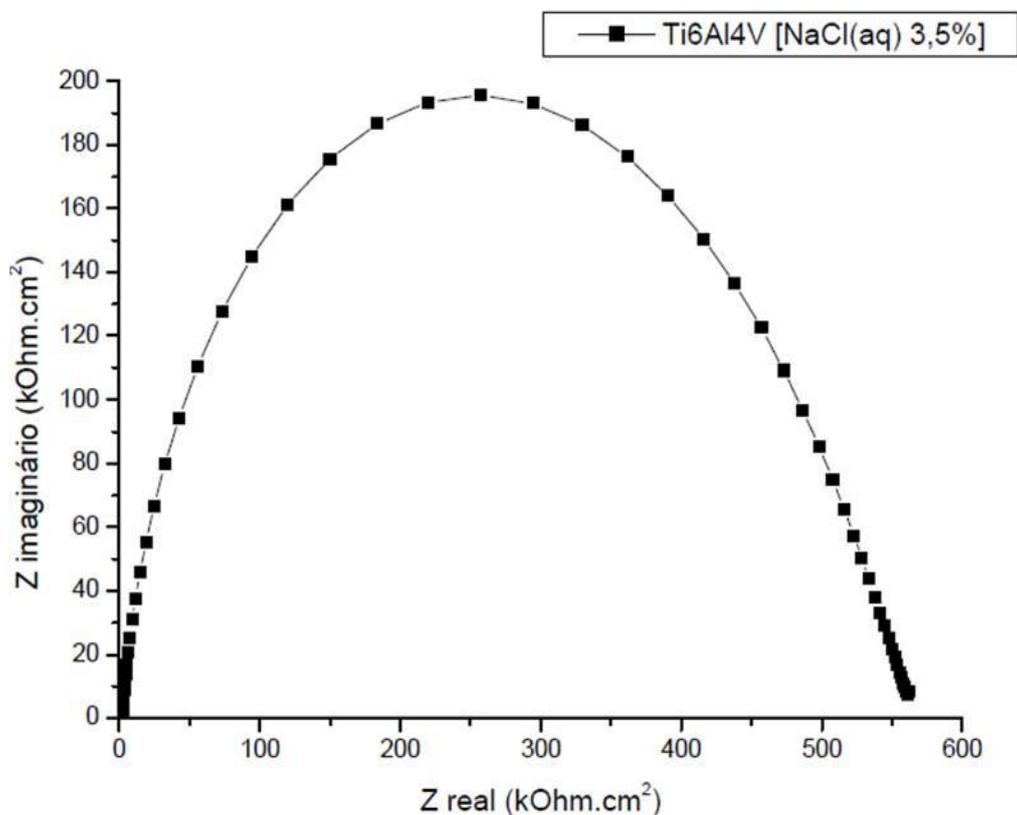


Figura 4. Diagrama de Nyquist da liga Ti-6Al-4V em solução aquosa 3,5% NaCl.

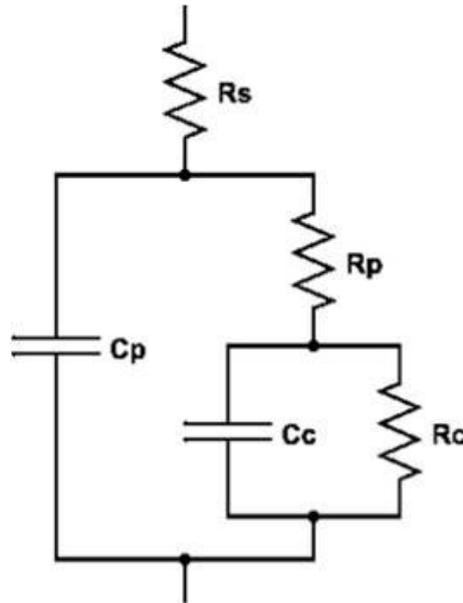


Figura 5. Circuito equivalente proposto para materiais com filme passivo e poroso.

Os valores de resistência, capacitância e n das camadas porosas e das compactas, além da qualidade do ajuste dos dados experimentais ao circuito equivalente ilustrado na Figura 4 (X^2) estão na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros elétricos do circuito obtido pelo ajuste dos resultados da EIE

Eletrólito	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_p ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	n	R_c ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_c ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	n	X^2
NaCl 1%	105	26	0,11	0,85	177	4,08	0,23	0,01
NaCl 3,5%	82	509	0,38	0,91	57,6	6,31	0,53	0,02

Os baixos valores de X^2 sugerem uma boa adequação dos resultados obtidos com o circuito equivalente proposto. Os diagramas de Nyquist, no geral, mostram semicírculos que indicam alta resistência à corrosão. A resistência da camada porosa é mais elevada na solução de 3,5%, no entanto, a resistência da camada compacta neste eletrólito possui menor valor do que quando em solução de 1%. Um possível mecanismo que explica este fenômeno é a migração aniônica do íon haleto para a interface entre a liga e o dióxido de titânio, formando uma camada intermediária do tipo Ti-X, onde X é a espécie agressiva, no caso, o íon Cl^- [21]. Assim, as tensões internas associadas a este composto favorecem à ruptura do filme de óxido de cobertura [6]. Esta situação pode representar um sério problema no caso de corrosão por fresta. Desta forma, pequenas adições de rutênio ou paládio nas ligas são benéficas para evitar este tipo de degradação [5, 6, 7, 8].

3 CONCLUSÃO

O potencial de corrosão da liga de titânio diminui com o aumento da salinidade;
 A resistência da camada porosa do Ti-6Al-4V é maior na solução mais salina;
 A resistência da camada interior mais compacta é maior na solução com 1% de NaCl.

REFERÊNCIAS

- 1 Wang K. The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering: A*. 1996; 213(1-2): 134-137.
- 2 Lunde L, Seiersten M. Offshore Applications for Titanium Alloys. In: Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH; 2005. 483-497.
- 3 Peters M, Hemptenmacher J, Kumpfert J, Leyens C. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH; 2005. 1-36.
- 4 Sitting C, Textor M, Spencer N, Wieland M, Vallotton P. Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1999(1); 10: 35-46.
- 5 Destefani J. Introduction to Titanium and Titanium Alloys. In: Lamet, Adams J, Ammons M, Avery H, Barnhurst R, Bean J, et al. *ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. Materials Park: ASM International, 1990.
- 6 Assis SL, Wolyneć S, Costa I. Corrosion Characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*. 2006; 51(8-9): 1815-1819
- 7 Schutz R. Ruthenium Enhanced Titanium Alloys: Minor Ruthenium Additions Produce Cost Effective Corrosion Resistant Commercial Titanium Alloys. *Platinum Metals*. 1996; 40(2): 54-61.
- 8 Stern M, & Wissenberg H. The Influence of Noble Metal Alloy Additions on the Electrochemical and Corrosion Behavior of Titanium. *Journal of the Electrochemical Society*. 1959; 106(9): 759-764.
- 9 Dexter S. Corrosion in Seawater. In: Cramer S, Covino, Jr. *ASM Handbook, Volume 13C: Corrosion: Environments and Industries*. Materials Park: ASM International, 2006. 27-41.
- 10 Bundy K. Corrosion Testing in In Vivo Environments. In: Baboian R. *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. 2. ed. West Conshohocken: ASTM International; 2005. 500-508.
- 11 Pourbaix M. *Lectures on Electrochemical Corrosion*. New York: Plenum Press; 1973.
- 12 Orazem M, Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: John Wiley and Sons, Inc; 2008.
- 13 International Organization for Standardization. ISO 16773-1:2016. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) on coated and uncoated metallic specimens - Part 1: Terms and definitions*. Bruxelles:ISO , 2016.
- 14 ASTM International. ASTM F136-13. *Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)*. West Conshohocken: ASTM International, 2013.
- 15 ASTM International. ASTM G1-03(20017)e1. *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. West Conshohocken: ASTM International, 2017.
- 16 ASTM International. ASTM G5-14e1. *Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*. West Conshohocken: ASTM International, 2014.
- 17 ASTM International. ASTM G16 – 13(2019). *Standard Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data*. West Conshohocken: ASTM International, 2019.
- 18 Ramires I, Guastaldi AC. Estudo do Biomaterial Ti-6Al-4V Empregando-se Técnicas Eletroquímicas e XPS. *Química Nova*. 2002; 25(1): 10-14.
- 19 Yu S. Corrosion Resistance of Titanium Alloys. In: Cramer S, Covino, Jr. *ASM Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, Vol 13A*. Materials Park: ASM International, 2003. 703-711.

- 20 Pen J, Thierry D, & Leygraf C. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of The Passive Oxide Film On Titanium For Implant Application. *Electrochimica Acta*. 1996; 41(7-8): 1143-1153.
- 21 Burstein GT, & Souto RM. Observations of Localised Instability of Passive Titanium in Chloride Solution. *Electrochimica Acta*. 1995; 40(12): 1881-1888.