



## CORROSÃO DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Sn FUNDIDAS EM ARCO-ELÉTRICO<sup>1</sup>

Carlos Alberto Plcon<sup>2</sup>  
Frederico Augusto Pires Fernandes<sup>3</sup>  
Marcelo Falcão de Oliveira<sup>4</sup>  
Luiz Carlos Casteletti<sup>5</sup>  
Germano Tremilosi Filho<sup>6</sup>

### Resumo

Neste trabalho, ligas fundidas em arco elétrico com, composições em peso de 22%Sn-78%Ti, 50%Sn-Ti e 58%Sn-42Ti, 64%Sn-36%Ti, juntamente com os materiais originais, titânio e estanho, comercialmente puros, foram submetidos a ensaios de corrosão, por meio do levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas, obtendo-se seus parâmetros de corrosão: potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, resistência de polarização e taxa de corrosão. A resistência à corrosão das ligas (Ti-Sn) e do material puro em água do mar natural foi observada analisando-se separadamente os potenciais anódicos e catódicos. Os resultados das tangentes de Tafel indicam que a densidade de corrente de corrosão para a maioria desses materiais tem magnitude menor do que  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . A amostra cuja composição era de 64%Sn-36%Ti, mostrou-se muito frágil após fundição. A liga com 22%Sn-78%Ti exibiu comportamento superior em relação à resistência à corrosão quando comparada com as demais ligas obtidas e aos materiais dos quais procedem. Ao ser empregada a velocidade de varredura de 1mV/s, em célula eletroquímica convencional, utilizando-se como eletrodo auxiliar – Pt, essa liga apresentou potencial de corrosão de -117 mV (ECS), e densidade de corrente de corrosão de  $2.01 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ , com uma taxa de corrosão aproximada de  $3 \times 10^{-3} \text{ mm}/\text{ano}$ .

**Palavras-chave:** Fundição em arco-elétrico; Ligas Ti-Sn; Corrosão; Água do mar.

### CORROSION OF ARC-MELTED Ti-Sn ALLOYS

#### Abstract

In this work, alloys with the compositions 22% Sn-78% Ti, 50% Sn-Ti and 42Ti-58% Sn, 64% Sn-36% Ti (wt%), and commercially pure titanium and tin, were processed using an vacuum electric furnace. Samples of that materials were subjected to corrosion tests, for obtain the potentiodynamic polarization curves, resulting their corrosion parameters: corrosion potential, current density, corrosion resistance, polarization and corrosion rates. The corrosion resistance of alloys (Ti-Sn) and of the pure material in natural sea water were obtained analyzing separately the anodic and cathodic potentials. The results of the tangents of Tafel indicate that the current density of corrosion for most of these materials has a magnitude smaller than  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . The sample whose composition was 64% Sn-36% Ti, was very brittle. The alloy with 22% Sn-78% Ti exhibited superior behavior with respect to corrosion resistance, when compared with other alloys and the pure materials. Using a scanning speed of 1 mV/s in conventional electrochemical cell, using as auxiliary electrode - Pt, this alloy presented a corrosion potential of -117 mV (SCE) and corrosion current density of  $2.01 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ , with a corrosion rate of about  $3 \times 10^{-3} \text{ mm}/\text{year}$ .

**Key words:** Arc melting; Ti-Sn alloys; Corrosion; Sea-water

<sup>1</sup> Technical contribution to 66<sup>th</sup> ABM Annual Congress, July, 18<sup>th</sup> to 22<sup>nd</sup>, 2011, São Paulo, SP, Brazil.

<sup>2</sup> Prof. Dr. - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – FEIS/UNESP – Ilha Solteira – SP – Brasil.

<sup>3</sup> Doutorando- Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP – São Carlos – SP – Brasil.

<sup>4</sup> Prof. Dr - Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP – São Carlos – SP – Brasil.

<sup>5</sup> Prof. Dr.- Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP – São Carlos – SP – Brasil.

<sup>6</sup> Prof. Dr. Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP – São Carlos – SP – Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O estanho é um metal abundante e de custo acessível, utilizado em diversos processos industriais. Suas características tornam-no bastante importante no emprego para a engenharia, seja para galvanização de outros metais como o aço (tornando-os resistentes à corrosão), seja na confecção das ligas de solda ou como elemento em ligas metálicas. As ligas de estanho mais comuns são o bronze (cobre-estanho), a solda (estanho-chumbo), e estanho-chumbo-antimônio (metal patente). Também é usado em liga com o titânio na indústria aeroespacial e como ingrediente em alguns inseticidas.<sup>(1)</sup>

Quanto ao comportamento em relação à corrosão do estanho, seu diagrama de Pourbaix, exibe um amplo campo de estabilidade dos dois filmes de óxidos ( $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}$ ) que se formam sobre sua superfície, e cuja estabilidade se estende abaixo do campo de estabilidade da água, indicando passivação fácil através de uma ampla faixa de pH, embora, em soluções fortemente ácidas ou alcalinas o estanho possa ser dissolvido.<sup>(2)</sup>

A estabilidade do estanho sobre a ampla faixa de intervalo de pH do meio (aproximadamente 3,5-9), a sua solubilidade em ácidos e álcalis (modificada pelo alto sobrepotencial de hidrogênio), e a formação de íons complexos são a base de seu comportamento geral sob corrosão. Outras propriedades que têm influenciado a seleção de estanho para fins específicos são a não-toxicidade dos sais de estanho e a ausência de promoção catalítica dos processos de oxidação que poderiam provocar alterações nos óleos ou outros meios neutros, afetando a sua qualidade ou produzindo ácidos corrosivos.<sup>(3)</sup>

As ligas de Cu-10Sn-2Zn, são empregadas na proteção contra a corrosão em ambientes salinos, e essa associação com o Cu e Zn também é empregada em amálgamas dentários. A adição de 1% de estanho pode reduzir significativamente a taxa de dezincificação e o bronze naval (61Cu-38Zn-1Sn) é atacado consideravelmente mais lentamente do que o bronze (60/40) em água do mar, embora possa não haver praticamente diferença na maioria das águas doces.<sup>(4)</sup>

A resistência à corrosão da liga Ti-Nb-Sn em 0,9% de NaCl e solução de Hank's com diferentes valores de pH (2,4; 5,4; 7,4) à 37°C foi investigada por meio de potencial de circuito aberto, Tafel e técnicas de polarização anódica. A composição dos filmes passivos foi analisada por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). O OCP permaneceu estável dentro de várias horas para a liga em solução de Hank's, porém continuava aumentando em 0,9% de NaCl. Os resultados das tangentes de Tafel indicam que a densidade de corrente de corrosão tem magnitude da ordem de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . As curvas de polarização anódicas mostraram uma larga região passiva. A análise dos resultados por XPS, revelou que os filmes passivos consistiam principalmente de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{SnO}_2$ . Essas observações sugerem que a liga Ti-Nb-Sn tem um grande potencial para aplicações biomédicas.<sup>(5)</sup>

Neste trabalho, foram estudadas algumas composições das ligas de Ti-Sn, em relação às suas resistências à corrosão, em ambiente salino. A análise das regiões das curvas de polarização anódicas e catódicas resultou em informações importantes sobre o comportamento dos materiais e a comparação dos parâmetros eletroquímicos, obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas, mostraram as características inerentes à longevidade dos materiais.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

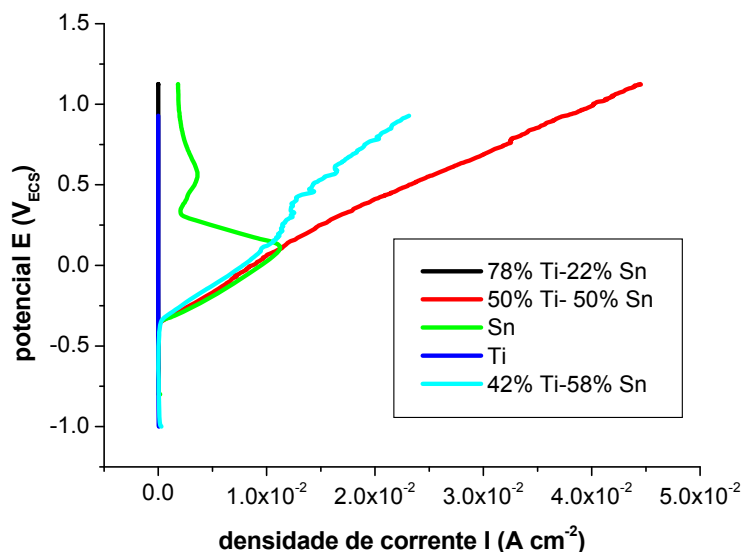
Ligas com composições em % em peso de 22%Sn-78%Ti, 50%Sn-Ti e 58%Sn-42Ti, 64%Sn-36%Ti, foram fundidas em arco-elétrico a vácuo especial. Após lixamento e polimento as amostras foram submetidas, juntamente com os materiais originais, titânio e estanho comercialmente puro, aos ensaios de corrosão. Esses ensaios foram realizados por meio do levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas, empregando-se um potenciostato modelo Autolab-VGSTAT – 302. A célula eletroquímica utilizada, mostrada na Figura 1 consta de três eletrodos, sendo o eletrodo auxiliar uma placa de Pt, o de referência Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) e o de trabalho as amostras do material. A velocidade de varredura foi de  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . O eletrólito utilizado foi água do mar natural da praia de Paiúba – São Sebastião-SP, com valor de  $\text{pH}=8.00$  ( $T=26,2^{\circ}\text{C}$ ).



Figura 1. Célula Eletroquímica para os ensaios de corrosão.

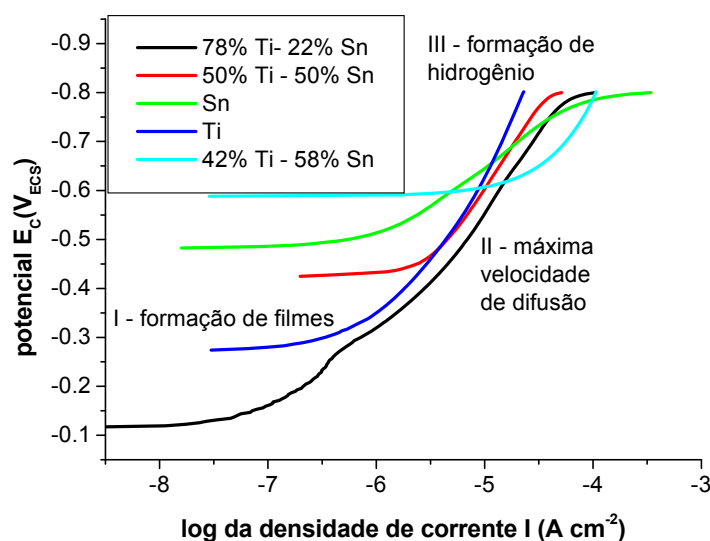
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os aspectos das curvas de potencial x densidade de corrente, que foram obtidas pela varredura de uma área circular de  $0,5 \text{ cm}^2$  para o estanho e titânio comercialmente puros e as três ligas com composições de 78%Ti-22%Sn, 50%Ti-Sn e 48%Ti - 58%Sn estão ilustradas na Figura 2. Pode ser observado que o estanho, embora seja inicialmente atacado pelo meio, sua corrente se aproxima de zero e então sofre passivação, causada provavelmente pela formação de filmes de óxidos protetores. Na superfície do titânio e da liga com composição de 78%Ti-22%Sn, ocorre a formação de filme com maior poder de proteção, o que acarreta a posição da corrente em zero, durante todo o experimento. As outras ligas, com composições de 50%Ti-Sn e 42%Ti-58Sn, mostram aumento pronunciado de corrente, indicando que os materiais estão sujeitos a uma corrosão intensa.



**Figura 2.** Curvas de potencial versus densidade de corrente.

Podem-se separar as correntes provenientes da região catódica e anódica. No caso da região catódica, podemos observar da Figura 3, que essas curvas, fornecem informações valiosas sobre o processo que ocorreu sobre a superfície dos materiais.

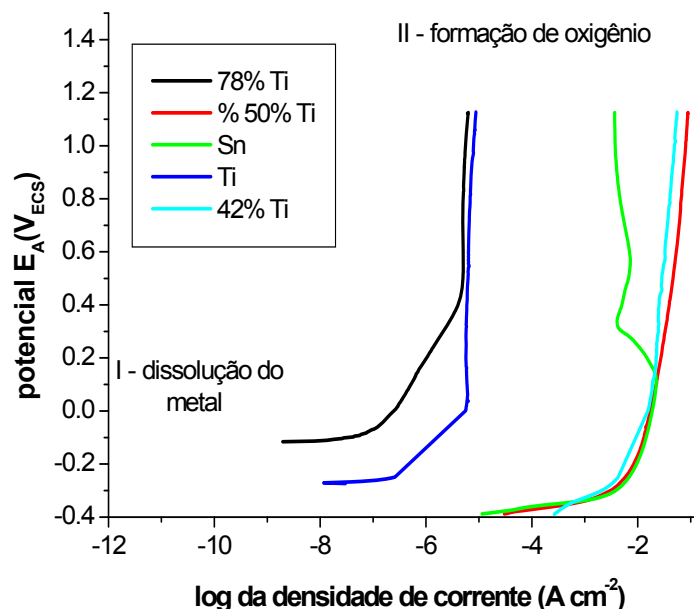


**Figure 3.** Curvas de polarização catódicas.

A região I (formação de filmes) pode estar relacionada à reação de redução do oxigênio (ionização), ou ainda corresponder ao depósito de algum cátion metálico, existente no eletrólito. Pode-se observar que a liga 78%Ti-22%Sn, possui uma região maior em comparação com as outras curvas. A redução imediata de todos os íons ou compostos que chegam por difusão ao eletrodo, corresponde à região II (máxima velocidade de difusão), em que a tangente muda em alguns casos abruptamente.

Conforme é verificado na região III ocorre o início de formação de hidrogênio para alguns materiais. Para a liga composta de 42% Ti-58% Sn, o potencial aplicado é suficiente para que haja formação de hidrogênio anterior aos outros materiais e esse fato acarreta um afastamento maior da curva para a direita na região anódica, consequência de maior dissolução do metal.

Em relação às curvas de polarização anódicas, embora atualmente não seja comum, podemos representar a escala de potencial crescente para cima no gráfico<sup>6</sup>, conforme é mostrado na Figura 4. Para densidades de correntes suficientemente baixas, a reação anódica promove a dissolução do metal, porém ao aumentar a densidade de corrente, é alcançado um ponto em que o metal se passiva, perdendo total ou parcialmente sua facilidade de dissolução, efeito esse mais acentuado para a liga 78% Ti e Ti e um pouco menos acentuado para o Sn, enquanto as outras duas ligas estão sendo dissolvidas ainda.



**Figura 4.** Curvas de polarização anódicas.

Na corrente crítica, ocorre um salto brusco, na curva corrente-potencial, até que seja encontrado um potencial, no qual ocorra uma nova reação anódica. E finalmente, sobrevém (não é observado nessas curvas) a formação de oxigênio, em maiores potenciais.<sup>(6)</sup>

A análise das curvas de polarização potenciodinâmicas, conforme mostrado na Figura 5 abaixo, obtidas do tratamento realizado com as curvas de potencial x densidade de corrente, indicam que o titânio e a liga 78%Ti-22%Sn, possuem potenciais de corrosão próximos e mais anódicos, enquanto que o estanho, a liga 42%Ti - 58%Sn e a liga de 50%Ti-Sn, também possuem maior proximidade entre os potenciais de corrosão e as correntes de corrosão, embora estejam afastados, para o lado catódico. Os parâmetros eletroquímicos obtidos para os materiais ensaiados estão indicados na Tabela 1.

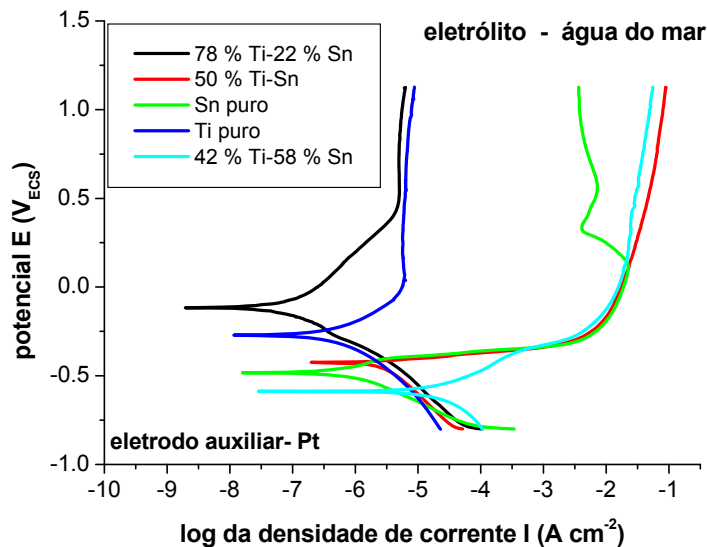


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmicas.

A Tabela 1 mostra o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), a densidade de corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ), a resistência de polarização  $R_p$  e a velocidade (taxa) de corrosão  $V_{\text{corr}}$ , aproximada dos materiais.

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização

	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ (nA)	$R_p$ ( $\Omega$ ) $\times 10^5$	$V_{\text{corr}}$ (mm/ano)
<b>Estanho</b>	-483	15,93	0,73	$1,5 \times 10^{-2}$
<b>Titânio</b>	-273	11,60	1,74	$10,0 \times 10^{-3}$
<b>78%Ti-22%Sn</b>	-117	197,75	8,18	$3,0 \times 10^{-3}$
<b>50%Ti-Sn</b>	-425	7,69	0,09	$6,0 \times 10^{-2}$
<b>42%Ti-58%Sn</b>	-588	28,69	0,04	$7,0 \times 10^{-1}$

Utilizando cálculos aproximados,<sup>(7)</sup> podemos obter a velocidade de corrosão dos materiais, que está inserida na Tabela 1, notando-se que exceto a liga 42%Ti-58%Sn, todos os outros são resistentes ao meio ensaiado (ordem de grandeza  $10^{-2}$  mm/ano).<sup>(8)</sup> É claro que estamos considerando que as reações que se processam nesse meio, ocorram com certa uniformidade e que num tempo infinito, esse comportamento ainda suceda.

Um aspecto importante que podemos observar da Tabela 1, é que a influência exercida pelo meio sobre o material está vinculada à resistência de polarização e que quanto maior seu valor, menor a ação destrutiva do meio sobre o material, sendo este um parâmetro indicativo da resistência do material em relação à corrosão,<sup>(9)</sup> que pode ser causada pela sua maior homogeneidade e formação de filmes contínuos, sobre sua superfície. Desse modo, a ordem decrescente de ataque nesse meio salino ocorre na liga 42%Ti-58%Sn seguida pela liga 50%Ti-Sn, estanho, titânio e finalmente a liga 48%Ti-22%Sn, que é menos susceptível ao meio. Podemos verificar ainda que embora o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) seja menor para essa liga, o que indica o início posterior



do ataque, em relação aos outros materiais, a corrente de corrosão é muito maior, o que poderá acarretar uma deterioração expressiva posteriormente, não obstante, o fato de o potencial de corrosão ser menor não esteja diretamente relacionado com uma velocidade maior ou menor de corrosão e sim aos fatores relacionados com a influência do meio sobre os elementos de liga que compõem a microestrutura de cada material. Outro aspecto que pode ser lembrado é que materiais com curvas anódicas próximas, podem ter velocidades de corrosão muito distintas.<sup>(10)</sup>

## 4 CONCLUSÕES

Todos os materiais ensaiados possuem boa resistência à corrosão em água do mar natural, exceto a liga 42%Ti-58%Sn.

A liga composta de 48%Ti-22%Sn é menos susceptível à influência do meio salino e apresenta potencial de corrosão de -117 mV (ECS), e densidade de corrente de corrosão de  $2,01 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>, com uma taxa de corrosão aproximada de  $3 \times 10^{-3}$  mm/ano.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes pela bolsa concedida a F.A.P. Fernandes, CNPq e Fapesp.

## REFERÊNCIAS

- 1 WINSTON REVIE, R. Uhlig's Corrosion Handbook. John Wiley & Sons, Inc., 2ed. 2000.
- 2 POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria. CEBELCOR, Brussels, 1974.
- 3 SHREIR, L.L., JARMAN, R.A., BURSTEIN, G.T. Corrosion: Metal/Environment Reactions. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
- 4 Y.F. Zheng, B.L. Wang, J.G. Wang, C. Li and L.C. Zhao. Corrosion behaviour of Ti-Nb-Sn shape memory alloys in different simulated body solutions *Materials Science and Engineering: A*, V. 438-440, Pages 891-895, 25 November 2006.
- 5 GUASTALDI, A.C. Engenharia de superfície do Ti para aplicações biomédicas. *Rev. Metal. & Mater.*, 2003, v.59, n. 535, p442-444
- 6 FELIU, S. Princípios de corrosion electroquímica y tipos de ataque. In GONZÁLEZ FERNANDEZ, J.A. Grafimad, S.A Teoria Y pratica de La lucha contra La corrosion; Madrid-Espanha: CNIM, 1984. cap. 1, p.22-32.
- 7 BABOIAN, R. et al. Corrosion Engineer's Reference Book -.NACE Houston, Texas, 2002.
- 8 PEREZ, N. Electrochemistry and Corrosion Science. Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
- 9 WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. EDUSP, São Paulo, 2003.
- 10 ROBERGE, P.R. Corrosion Basics: An Introduction. NACE International 2nd ed. Houston, Texas, USA, 2006.