

# RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA Ti-6Al-4V REVESTIDA POR TiAlN/CrN DEPOSITADO PELA TÉCNICA DE PVD A PLASMA EM MEIO HCl 2M<sup>1</sup>

Verônica Mara Cortez Alves de Oliveira<sup>2</sup>

Amira Muci Vazquez<sup>3</sup>

Alain Robin<sup>4</sup>

Miguel Justino Ribeiro Barboza<sup>4</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho foi comparar o comportamento da liga Ti-6Al-4V sem revestimento e revestida por TiAlN/CrN depositado pela técnica de PVD assistida por plasma. O comportamento eletroquímico da liga Ti-6Al-4V com e sem revestimento foi avaliado no meio HCl 2M nas temperaturas de 25°C e 60°C através de medidas de potencial em circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A liga Ti-6Al-4V sem revestimento comportou-se ativamente com transição ativo-passiva na solução de HCl e o aumento da temperatura diminuiu a resistência à corrosão da liga. A liga recoberta por TiAlN/CrN apresentou, em todas as condições experimentais, comportamento passivo, nobreza (potenciais de corrosão mais positivos) e resistência à corrosão maiores do que o material sem revestimento, comprovadas pelos menores valores de densidade de corrente e maiores valores de impedância. Entretanto, o aumento brusco da densidade de corrente anódica, indicativo de corrosão localizada por pite, causou desprendimento do revestimento da amostra.

**Palavras-chave:** Corrosão; Ti-6Al-4V; PVD assistido por plasma; Técnicas eletroquímicas.

## CORROSION RESISTANCE OF TiAlN/CrN COATED Ti-6Al-4V ALLOY BY PLASMA-ASSISTED PVD TECHNIQUE IN HCL 2M

### Abstract

The aim of this study was to compare the corrosion behaviour of the uncoated Ti-6Al-4V alloy and coated by TiAlN/CrN. The corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy with and without coating was evaluated in HCl 2M solution at 25°C and 60°C, using open-circuit potential (OCP) versus time measurements, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) The uncoated Ti-6Al-4V alloy showed an active behavior with an active-passive transition in HCl solutions at both temperatures. The TiAlN/CrN coated Ti-6Al-4V alloy showed, in all experimental conditions, a superior corrosion resistance that was evidenced by lower corrosion current densities and higher impedance values. However, the sudden increase of the anodic current density around  $E = 1$  V/SCE, indicating pitting corrosion, caused spallation of the coating.

**Key words:** Corrosion; Ti-6Al-4V; Plasma-assisted PVD; Electrochemical techniques.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Aluna, programa de pós-graduação, Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Aluna, Engenharia de Química, Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP, SP, Brasil.

<sup>4</sup> Professor/Pesquisador, Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Ti-6Al-4V é uma liga do tipo  $\alpha+\beta$  de grande aplicabilidade, sendo assim, vários são os esforços em se caracterizar, entender e melhorar as propriedades mecânicas e físico-químicas desta liga.<sup>(1-4)</sup>

O titânio e suas ligas apresentam excelente resistência à corrosão em vários ambientes, especialmente oxidantes e neutros. A resistência à corrosão do titânio é devida à formação de um filme óxido protetor e fortemente aderente, composto principalmente por  $TiO_2$ , que se forma instantaneamente na presença de oxigênio.<sup>(3)</sup> No entanto, este filme não é estável em meios redutores contendo, por exemplo, fluoretos, ácido sulfúrico e ácido clorídrico, resultando em dissolução da camada superficial passivadora e posterior exposição do substrato ao meio. Esses efeitos são mais severos na medida em que a concentração e temperatura do meio aumentam.<sup>(2,5)</sup> Neste contexto, a técnica de deposição física em fase vapor de materiais mais nobres sobre a superfície de materiais metálicos tem satisfeito as exigências do melhor desempenho em corrosão de diversas ligas metálicas. Krishnan e colaboradores<sup>(6)</sup> desenvolveram dois revestimentos a base de TiAlN e WC/C, ambos produzidos pela técnica de PVD, em uma liga  $\beta$  titânio aplicada na confecção de fios ortodônticos e submetida a corrosão por fluoreto. O revestimento a base de TiAlN demonstrou-se mais estável e resistente à corrosão em meio fluoreto. Segundo Chung et al.,<sup>(7)</sup> os bons resultados divulgados para o uso de revestimentos a base de nitretos metálicos são devido a mecanismos de redução da corrente anódica na região passiva e aumento positivo do potencial de corrosão.

A adição de elementos ligantes nos nitretos binários de metais de transição, tais como Al e C, controla o tamanho e a densidade dos microporos, melhora a dureza e a tenacidade à fratura resultando em maior resistência à corrosão e ao desgaste quando comparado com os nitretos simples. Um revestimento multicamada pode melhorar o comportamento em corrosão quando comparado com um revestimento simples. O aumento da espessura do revestimento leva a uma diminuição estatística da possibilidade de defeitos (poros); ao aparecimento de contornos cristalinos descontínuos na estrutura colunar e à formação de camadas alternadas de composição diferentes. Todos estes aspectos podem redirecionar o fluxo de corrente entre revestimento e substrato. Se um revestimento é composto por fases de estruturas diferentes, o potencial eletroquímico das fases será diferente. Adicionalmente, a penetração da corrosão em direção ao substrato será reduzida devido ao fluxo de corrente no corpo do revestimento. Portanto, revestimentos multicamadas podem melhorar a resistência à corrosão de metais revestidos por PVD se as fases e as estruturas forem apropriadas.<sup>(8,9)</sup>

Já existem alguns estudos sobre o comportamento eletroquímico da liga Ti-6Al-4V em meio HCl, todos com o objetivo de entender e, em alguns casos, melhorar, o desempenho desta liga em aplicações diversas como na indústria química (trocadores de calor e válvulas de pressão), petroquímica (colunas de destilação e sistemas de condensação), biomédica (em casos de obstrução celular na região do implante) e aeronáutica. A faixa de concentração do ácido aplicada nestes trabalhos varia entre 0,05M a 5M de HCl.<sup>(10-15)</sup> Contudo, nenhum estudo foi feito sobre o comportamento da liga Ti-6Al-4V e dos efeitos de proteção do recobrimento TiAlN/CrN em meio HCl.

Este trabalho tem como objetivo comparar o comportamento eletroquímico da liga Ti-6Al-4V recoberta por TiAlN/CrN e sem recobrimento em solução HCl 2M nas temperaturas de 25°C e 60°C.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foi utilizada a liga Ti-6Al-4V de microestrutura tipo *basket wave*, conhecida como Widmanstätten. O revestimento a base de TiAlN/CrN foi depositado sobre um total de 6 corpos-de-prova. Os revestimentos foram depositados pela técnica de deposição física a vapor (PVD) por arco catódico assistida por plasma na empresa Bodycote Brasimet Processamento Térmico S. A., situada em Jundiaí – SP.

A preparação de todas as amostras seguiram os padrões usuais de metalografia, envolvendo embutimento à quente, seguido de lixamento manual com lixas à base de SiC, na sequência de granas 200, 600, 800 e 1200 #. O polimento foi feito com uma suspensão de sílica coloidal (OP-S). O ataque foi realizado à base de HF, 1%, HNO<sub>3</sub>, 4%, e água (ataque Kroll). Para a aquisição e captura das imagens foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, de bancada, da marca Hifachi, modelo TM 3000, instalado na Escola de Engenharia de Lorena – USP.

As amostras foram caracterizadas pela técnica de difratometria de raios-X para a identificação das fases presentes na liga. Os experimentos foram realizados em um equipamento da marca Panalytical, modelo Empyrean, instalado na Escola de Engenharia de Lorena - USP. As condições de teste foram as seguintes: radiação CuK $\alpha$  com filtro de níquel, tensão 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo (2 $\theta$ ) variando de 10,02 a 90°; passo angular de 0,02°, tempo de contagem 8,67 s. Os compostos formados foram identificados com o uso dos dados contidos nos registros JCPDS-ICDD<sup>(16)</sup> e Villars e Calvert.<sup>(17)</sup> As fases presentes nas amostras foram determinadas com o auxílio do programa PowderCell for Windows.

Amostras de 8 mm de diâmetro e 17 mm de comprimento foram embutidas a quente em um suporte de PTFE (teflon) e sua seção transversal, de área aproximadamente igual a 0,5 cm<sup>2</sup>, foi lixada mecanicamente com lixas a base de SiC. Depois de lixadas, as amostras são lavadas com água destilada, secas e transferidas rapidamente para a solução corrosiva. As amostras revestidas por PVD não sofrem nenhum tipo de preparação superficial a fim de se manter a integridade dos revestimentos. O contato elétrico foi feito através de uma haste de tântalo recoberta com cobre, posicionada verticalmente, passada através de um furo no suporte e rosqueada na amostra cilíndrica.

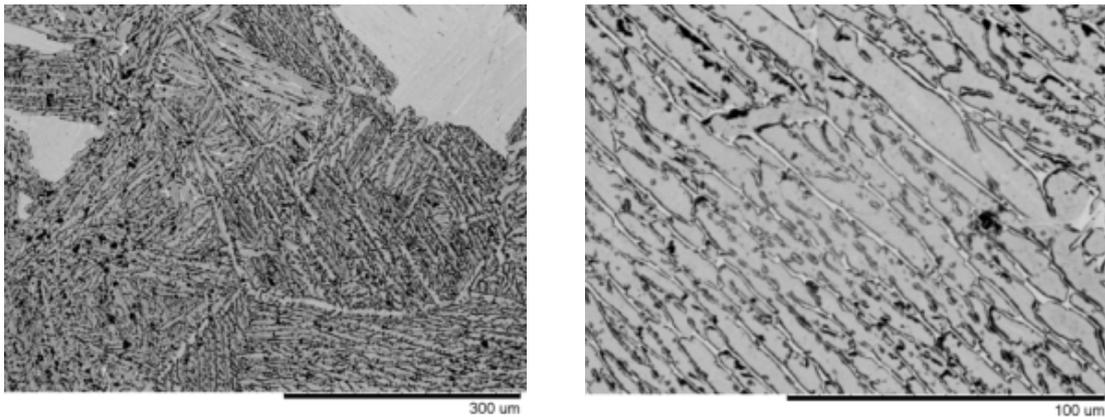
A solução de HCl 2M foi preparada com reagente P. A. e água destilada. Os testes foram conduzidos a 25°C e a 60°C, este último fazendo uso de *banho maria* com temperatura controlada (Fisatom mod. 550). Uma folha de platina (Pt), recortada na forma de um quadrado, de área igual à 18 cm<sup>2</sup>, trabalha como o contra-eletrodo. Todos os potenciais tem como referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS),  $E_{ECS} = + 0,242 \text{ V/ ENH}$ .

O estudo do comportamento eletroquímico, para todas as condições experimentais, foi feito pelas seguintes técnicas: Medida do potencial em circuito aberto versus tempo; polarização potenciodinâmica com baixa velocidade de varredura do potencial (1 mV/s) e impedância eletroquímica no potencial de corrosão com amplitude do sinal de 10 mV e frequências de 0,1 Hz a 100 kHz. Os aparelhos utilizados foram Interface Eletroquímica Solartron mod. 1287 A e o Analisador de Resposta em Frequência Solartron mod. 1260 A, controlados pelo programa Ecorr/Zplot Solartron mod. 125587S, a aquisição de dados foi feita pelo mesmo programa. As análises foram feitas em função do tratamento por PVD, da solução e da temperatura de trabalho.

### 3 RESULTADOS

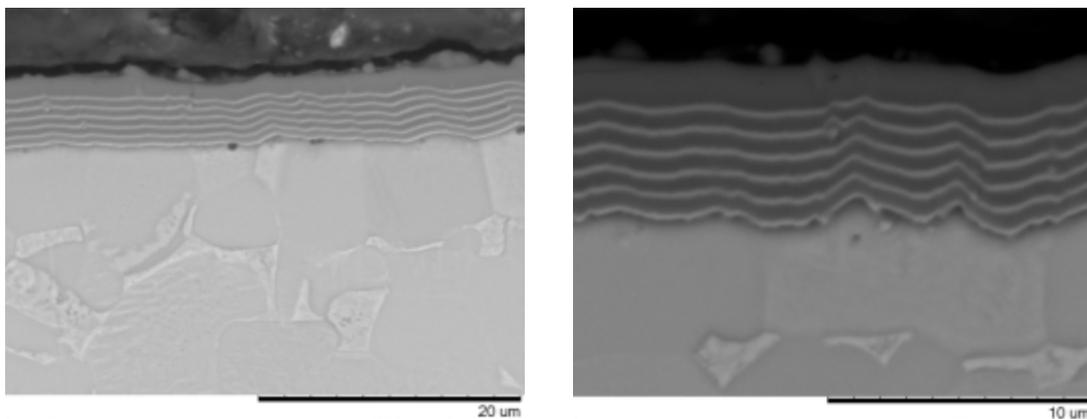
#### 3.1 Análise Microestrutural

A Figura 1 apresenta a microestrutura da liga Ti-6Al-4V com uma microestrutura do tipo Widmanstätten, cuja configuração é estável em altas temperaturas.



**Figura 1.** Liga Ti-6Al-4V, tratada termicamente com morfologia Widmanstätten.

A Figura 2 ilustra o corte transversal de uma típica *multilayer* ou revestimento multicamada formado por camadas a base CrN (coloração clara) e TiAlN (coloração escura).



**Figura 2.** Ti-6Al-4V recoberto por PVD – TiAlN/CrN.

#### 3.2 Difractometria de Raios-X

A Figura 3 mostra a análise de DRX feita para a liga Ti-6Al-4V sem revestimento e recoberta por TiAlN/CrN.

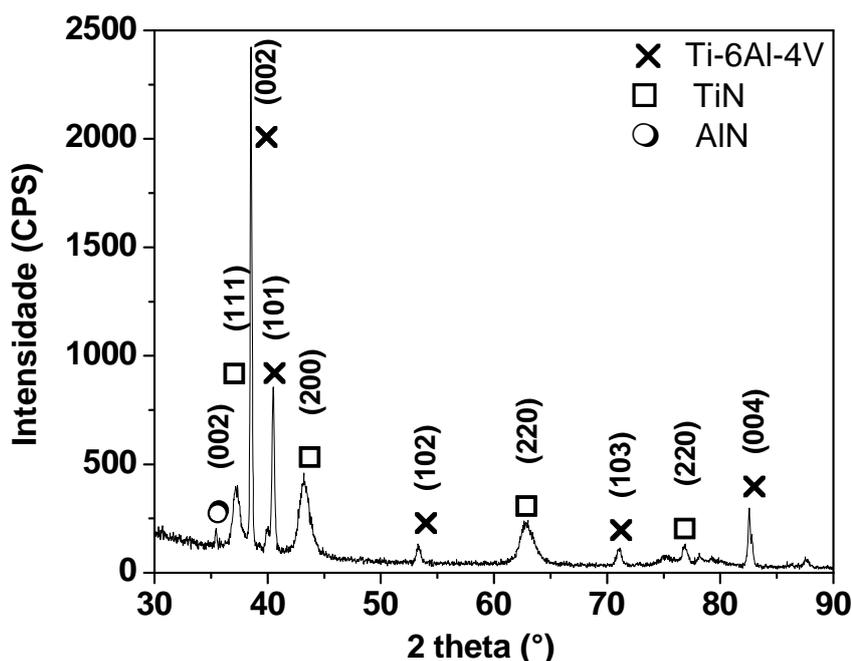


Figura 3. Difratomogramas de raios-X (DRX) da liga Ti-6Al-4V recoberta com TiAlN/CrN.

### 3.3 Ensaios de Corrosão

A Figura 4 apresenta as curvas de potencial em circuito aberto *versus* tempo, obtidas à temperatura ambiente (25°C) e a 60 °C, no meio HCl 2M.

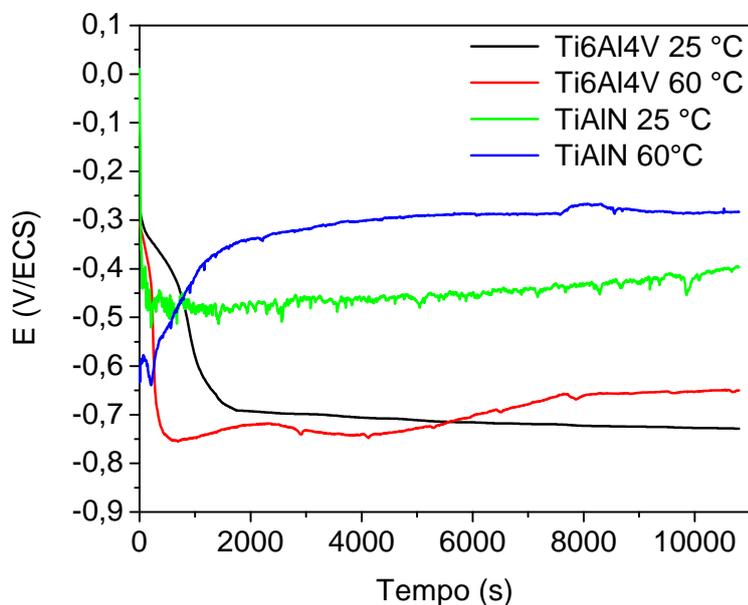


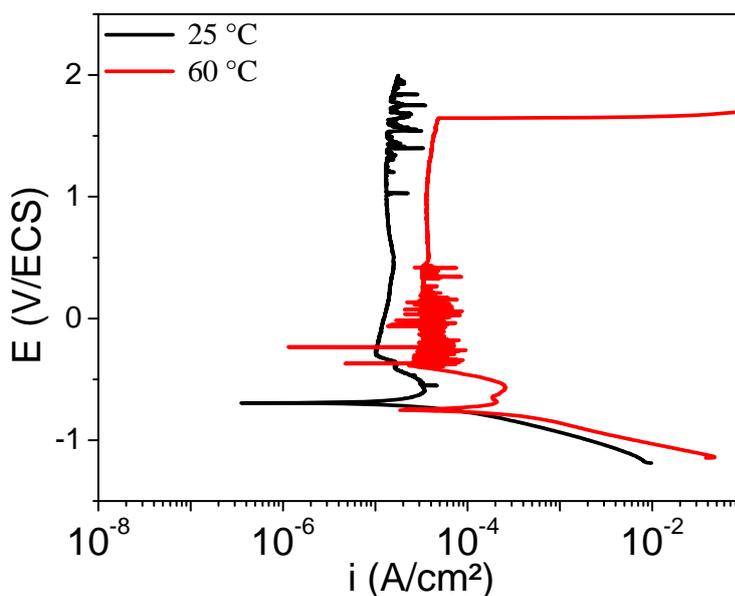
Figura 4. Potencial em circuito aberto versus tempo no meio HCl 2M a 25 °C e 60 °C para a liga Ti6Al4V com e sem recobrimento.

Os valores de  $E_{corr}$ , potencial em circuito aberto medido após 3 horas, são apresentados na Tabela 1.

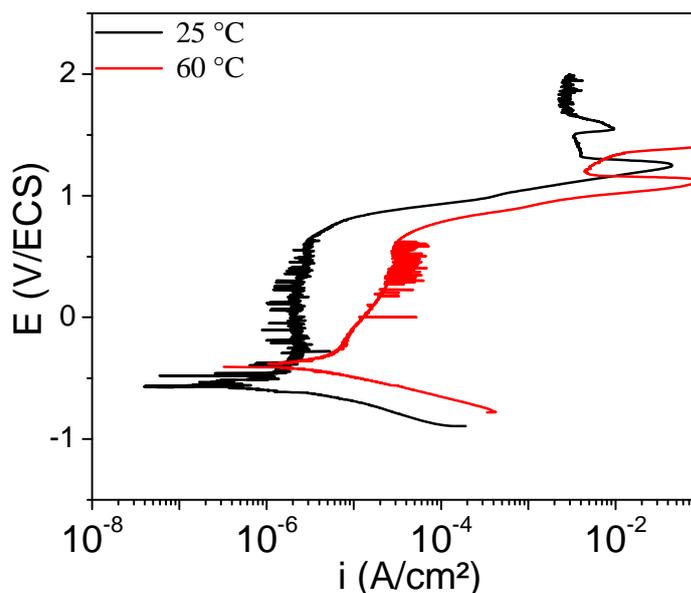
**Tabela 1.** Parâmetros eletroquímicos da liga Ti-6Al-4V sem recobrimento e recoberta por TiAlN, a 25°C e 60°C, em HCl 2M

Amostras		Parâmetros				
		$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{crit}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{pass}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{i=0}$ (V)	$E_{corr}$ (V)
Ti6Al4V	25°C	$5,37 \times 10^{-5}$	$3,42 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-5}$	-0,70	-0,69
	60°C	$1,85 \times 10^{-4}$	$2,44 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-5}$	-0,76	-0,65
TiAlN/CrN	25°C	$2,41 \times 10^{-6}$		$2,15 \times 10^{-6}$	-0,58	-0,39
	60°C	$2,78 \times 10^{-6}$		$1,28 \times 10^{-5}$	-0,40	-0,28

As curvas de polarização potenciodinâmica estão representadas nas Figuras 5 e 6, a 25°C e a 60°C, para o meio HCl 2M nas condições sem recobrimento e recoberta por TiAlN/CrN, respectivamente.

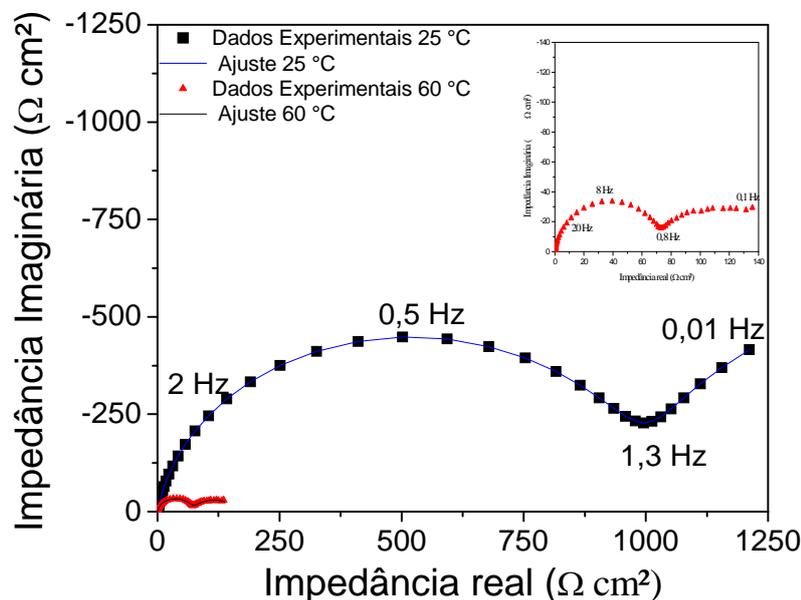


**Figura 5.** Curva de polarização potenciodinâmica da liga Ti-6Al-4V em solução de HCl 2M, nas temperaturas de 25°C e 60°C.

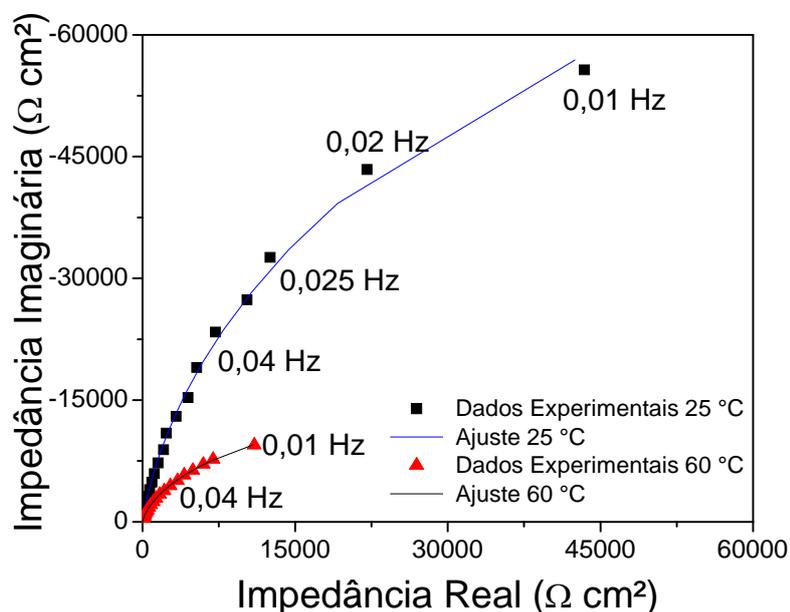


**Figura 6.** Curva de polarização potenciodinâmica da liga Ti-6Al-4V recoberta com TiAlN/CrN em solução de HCl 2M, nas temperaturas de 25°C e 60°C.

As Figuras 7 e 8 apresentam os diagramas de Nyquist para a liga de Ti-6Al-4V com e sem recobrimento, respectivamente, na solução HCl 2M, a 25°C e a 60°C. São mostrados os dados experimentais e os ajustes obtidos usando o modelo de circuito equivalente com duas constantes de tempo.



**Figura 7.** Diagrama de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V sem recobrimento, em solução HCl 2M, a 25°C e 60°C.



**Figura 8.** Diagrama de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V recoberta com TiAlN, em solução HCl 2M, a 25°C e 60°C.

#### 4 DISCUSSÃO

A microestrutura da liga Ti-6Al-4V apresentada na Figura 1 é constituída pelas fases  $\alpha$  (HC) e  $\beta$  (CCC). A Figura 2 ilustra o corte transversal de uma típica *multilayer* ou revestimento multicamada formado por camadas a base CrN (mais claro) e TiAlN (mais escuro). A espessura total da multicamada foi estimada em torno de 4,5  $\mu\text{m}$ . A

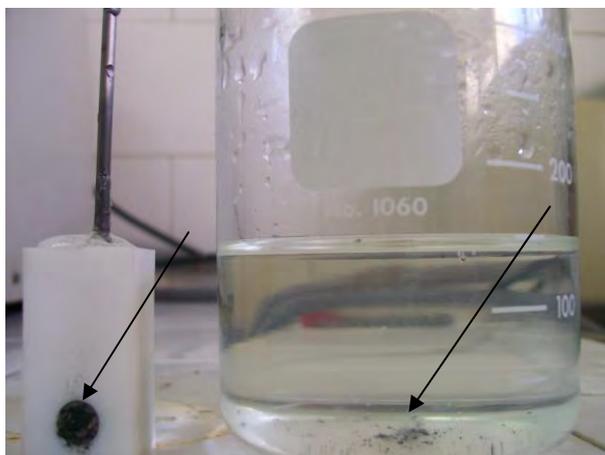
camada superficial de TiAlN (última camada depositada) ficou em torno de 1,22  $\mu\text{m}$ . As intercamadas de CrN apresentaram espessura aproximada de 185 nm e as de TiAlN 445 nm. O número de interfaces N é igual a 11. A composição da camada obtida por análises de EDS na superfície dos corpos-de-prova é igual a 53,44 at. % de nitrogênio, 35,80 at. % de alumínio, 17,63 at. % de titânio, as quantidades de cromo identificadas foram muito pequena ( $> 0,5$  at. %) para serem confiáveis. Considerando apenas a composição do titânio, alumínio e nitrogênio obtém-se a fórmula  $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$ .

Através das análises de DRX, pode-se observar a presença das orientações cristalográficas (111), (200), (220) ligadas à presença do nitreto TiN e (002), (101), (102), (103) e (004) pertencentes à fase  $\alpha$  Ti. Os picos mais largos relacionados com a fase TiN são, provavelmente, resultado de redução da cristalização pelo aparecimento de defeitos induzidos pela incorporação do alumínio. Yoo et al.<sup>(18)</sup> atribuíram essa modificação do pico (111) à diminuição do tamanho do grão e da tensão residual devido ao alumínio. O nitreto ternário TiAlN trata-se de uma solução sólida substitucional onde átomos do soluto Al é incorporado pela matriz de TiN, substituindo alguns átomos de titânio na matriz cúbica. Por este motivo o parâmetro de rede tende a diminuir já que o raio covalente do alumínio (1,18 Å) é menor do que o raio covalente do titânio (1,32 Å). A estrutura cristalina do composto  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  depende da quantidade de alumínio: para  $x < 0,6$  TiAlN apresenta uma estrutura cúbica típica de NaCl, entre  $0,6 \leq x < 0,7$  duas fases coexistem uma do tipo NaCl e outra hexagonal relacionada com a presença do composto AlN, para  $x > 0,7$  apenas AlN se forma.<sup>(18-21)</sup> A análise de DRX do composto TiAlN está de acordo com os estudos conduzidos por Miau Du et al.<sup>(19)</sup> que investigaram as propriedades do composto  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ . A presença da intercamada a base de CrN não pode ser identificada pela técnica de DRX, pois os nitratos TiN e CrN apresentam picos em posições muito similares.<sup>(22)</sup>

Com base na Figura 4, observa-se que para a liga sem revestimento, nas duas temperaturas, o potencial diminui com o tempo de exposição e tende a se estabilizar. Este comportamento é considerado espontaneamente ativo neste meio. A variação no potencial de corrosão durante os testes em circuito aberto vs. tempo do revestimento TiAlN/CrN é diferente da encontrada para a liga Ti-6Al-4V sem nenhum recobrimento. Pode-se observar que com o passar do tempo o potencial dos revestimentos apresentam variações e então voltam a ser estáveis. Quando o potencial da amostra revestida diminui rapidamente indica que a solução corrosiva passa através do revestimento para estabelecer no sistema uma microbateria, e então o substrato é atingido pelo processo de corrosão. A reta que se forma com o tempo indica uma situação de corrosão estacionária.<sup>(23)</sup> Os valores apresentados na Tabela 1 foram calculados das Figuras 5 e 6. Os valores de  $i_{\text{crit}}$ ,  $3,42 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> a 25°C e de  $2,44 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> a 60°C demonstraram que o aumento da temperatura dificulta a passivação, pois aumenta o valor de  $i_{\text{crit}}$  tornando mais difícil atingir a corrente mínima necessária para a passivação da liga Ti-6Al-4V. Atapour et al.<sup>(2)</sup> observaram uma transição ativo-passiva no comportamento em corrosão da liga Ti-6Al-4V em solução 5% HCl. Foi observada corrosão por pites a 60°C, forma de corrosão localizada, devida à presença de íons cloreto (Cl<sup>-</sup>).

O recobrimento multicamadas apresentou comportamento espontaneamente passivo, deslocou os valores de  $E_{\text{corr}}$  para valores mais positivos e diminui a densidade de corrente de corrosão. Segundo Grips et al.<sup>(8)</sup> a formação das multicamadas impede que se forme um caminho direto entre a solução corrosiva e o substrato, pois uma intercamada serve como bloqueio para os defeitos (microporos)

da anterior. Contudo, observou-se durante a polarização anódica a partir dos potenciais  $E_{\text{pite}} = 0,75$  (25°C) e 0,65 V/ECS (60°C) descamação e exposição completa da superfície metálica ao meio corrosivo. Portanto, o efeito de proteção esperado pela formação das multicamadas não foi o suficiente para impedir o contato da solução com o substrato. A Figura 9 ilustra o aspecto da superfície depois de sofrer corrosão por pite e o revestimento depositado no fundo do béquer.



**Figura 9.** Aspecto da superfície do material após o teste de corrosão.

Observa-se nas Figuras 7 e 8 que o aumento da temperatura diminui o diâmetro dos semicírculos o que indica uma diminuição da resistência à corrosão. Portanto, os resultados de impedância, para todas as condições experimentais, estão de acordo com os da polarização potenciodinâmica, ou seja, houve aumento da densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e diminuição da resistência à polarização com o aumento da temperatura.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentado um estudo comparativo do comportamento em corrosão da liga Ti-6Al-4V, de morfologia Widmantätten, com e sem recobrimento a base de TiAlN/CrN depositado pela técnica de PVD assistido por plasma. O recobrimento depositado sobre a liga apresentou-se na forma de um recobrimento multicamada (*multilayer*) de espessura igual a 4,5  $\mu\text{m}$  e composição química estimada por EDS igual a  $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$ . As intercamadas de CrN, identificadas via MEV, não foram identificadas nem por DRX, nem por EDS, devido a pequena quantidade dessa fase na constituição da camada TiAlN/CrN quando comparada com as outras fases. A liga Ti-6Al-4V sem tratamento superficial apresentou um comportamento ativo com transição ativo/passiva e a liga recoberta por TiAlN/CrN apresentou comportamento passivo. Com base nas análises do potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e impedância pode-se concluir que o tratamento de deposição por PVD melhorou o desempenho da liga Ti-6Al-4V em meio HCl. Contudo, devido a ocorrência de corrosão por pite a camada cerâmica despreendeu-se do substrato no final da polarização anódica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho (Nº do processo Fapesp 2011/00511-0).

## REFERÊNCIAS

- 1 LEYENS, C.; PETERS, M. *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.
- 2 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.
- 3 EYLON, D.; FUJISHIRO, S.; POSTANS, P. J.; FROES, F. H. High-temperature titanium alloys – A review. *Journal of Metals*, v. 36, p.55–62, 1984.
- 4 ES-SOUNI, M. Creep deformation behavior of three high-temperature near  $\alpha$ -Ti alloys: IMI 834, IMI 829, and IMI 685. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.32a, p. 285-293, 2001.
- 5 KRISHNAN, V.; KRISHNAN, A.; REMYA, R.; RAVIKUMAR, K. K.; NAIR, S. A.; SHIBLI, S. M. A.; SUKUMARAN, K.; KUMAR, K. J. Development and evaluation of two PVD-coated  $\beta$ -titanium orthodontic archwires for fluoride-induced corrosion protection. *Acta Biomaterialia*, v. 7, p. 1913-1927, 2011.
- 6 KRISHNAN, V.; KRISHNAN, A.; REMYA, R.; RAVIKUMAR, K. K.; NAIR, S. A.; SHIBLI, S. M. A.; SUKUMARAN, K.; KUMAR, K. J. Development and evaluation of two PVD-coated  $\beta$ -titanium orthodontic archwires for fluoride-induced corrosion protection. *Acta Biomaterialia*, v. 7, p. 1913-1927, 2011.
- 7 CHUNG, K. H.; LIU, G. T.; DUH, J. G.; WANG, J. H. Biocompatibility of a titanium-aluminum nitride film coating on a dental alloy. *Surface and Coating Technology*, v. 188-189, p. 745-749, 2004.
- 8 GRIPS, V.K.W.; BARSHILIA, H.C.; SELVI, V.E.; KALAVATI, RAJAM, K.S. Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 514, p. 204-211, 2006.
- 9 LIU, C.; LEYLAND, A.; BI, Q.; MATTHEWS, A. Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 141, p. 164-173, 2001.
- 10 RAZAVI, R. S.; SALEHI, M.; MOZAFARINIA, R. Effect of laser gas nitriding on the microstructure and corrosion properties of Ti-6Al-4V alloy. *ISIJ International*, v. 47, n. 5, p. 709-714, 2007.
- 11 BERMÚDEZ, M.; CARRIÓN, F. J.; MARTÍNEZ-NICOLÁS, G.; LÓPEZ, R. Erosion-corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium. *Wear*, v. 258, p. 693-700, 2005.
- 12 ROSSI, S.; FEDRIZZI, L.; BACCI, T.; PRADELLI, G. Corrosion behaviour of glow discharge nitrided titanium alloys. *Corrosion Science*, v. 45, p. 511-529, 2003.
- 13 MENDOZA-CANALES, J.; MARÍN-CRUZ, J. EIS characterization of corrosion processes of titanium and alloy UNS N102276 in sour environments. *J Solid State Electrochem.*, v. 12, p. 1637-1644, 2008.
- 14 ATAPOUR, M.; PILCHAK, A. L.; FRANKEL, G. S.; WILLIAMS, J. C. Corrosion behavior of  $\beta$  titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, v. 31, p. 885-891, 2011.
- 15 GARCÍA, I.; DAMBORENEA, J. J. Corrosion properties of TiN prepared by laser gas alloying of Ti and Ti-6Al-4V. *Corrosion Science*, v. 40, n. 8, p. 1411-1419, 1998.
- 16 JCPDS – ICDD *Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys*, 1<sup>st</sup> ed. Swarthmore: JCPDS, 1988.
- 17 VILLARS, P.; CALVERT, L. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. 2.ed., American Society for Metals: Materials Park, 1991.
- 18 YOO, Y.; LE, D.; KIM, J.; KIM, S.; VINH, P. Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3,5 wt% NaCl solution. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 3544-3548, 2008.

- 19 MIAU DU, L. H.; LIU, X.; JIANG, L.; WANG, S.; LV, F.; LI, Z.; MI, J. Microstructure and thermal stability of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering. *Physics Procedia*, v.18, p. 222-226, 2011.
- 20 PANJAN, M.; STURM, S.; PANJAN, P.; CEKADA, M. TEM investigation of TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, p. 815-819, 2007.
- 21 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.
- 22 KEUNECKE, M.; STEIN, C.; BEWILOGUA, K.; KOELKER, W.; KASSEL, D.; van den BERG, H. Modified TiAlN coatings prepared by d.c. pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, p. 1273-1278, 2010.
- 23 ZHAO, X.; YAN, D.; LI, S.; CHENGUANG, L. The effect of heat treatment on the electrochemical corrosion behavior of reactive plasma-sprayed TiN coatings. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 10078-10083, 2011.
- 24 LEYENS, C.; PETERS, M. *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.
- 25 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.
- 26 EYLON, D.; FUJISHIRO, S.; POSTANS, P. J.; FROES, F. H. High-temperature titanium alloys – A review. *Journal of Metals*, v. 36, p.55–62, 1984.
- 27 ES-SOUNI, M. Creep deformation behavior of three high-temperature near  $\alpha$ -Ti alloys: IMI 834, IMI 829, and IMI 685. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.32a, p. 285-293, 2001.
- 28 KRISHNAN, V.; KRISHNAN, A.; REMYA, R.; RAVIKUMAR, K. K.; NAIR, S. A.; SHIBLI, S. M. A.; SUKUMARAN, K.; KUMAR, K. J. Development and evaluation of two PVD-coated  $\beta$ -titanium orthodontic archwires for fluoride-induced corrosion protection. *Acta Biomaterialia*, v. 7, p. 1913-1927, 2011.
- 29 KRISHNAN, V.; KRISHNAN, A.; REMYA, R.; RAVIKUMAR, K. K.; NAIR, S. A.; SHIBLI, S. M. A.; SUKUMARAN, K.; KUMAR, K. J. Development and evaluation of two PVD-coated  $\beta$ -titanium orthodontic archwires for fluoride-induced corrosion protection. *Acta Biomaterialia*, v. 7, p. 1913-1927, 2011.
- 30 CHUNG, K. H.; LIU, G. T.; DUH, J. G.; WANG, J. H. Biocompatibility of a titanium-aluminum nitride film coating on a dental alloy. *Surface and Coating Technology*, v. 188-189, p. 745-749, 2004.
- 31 GRIPS, V.K.W.; BARSHILIA, H.C.; SELVI, V.E.; KALAVATI, RAJAM, K.S. Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v. 514, p. 204-211, 2006.
- 32 LIU, C.; LEYLAND, A.; BI, Q.; MATTHEWS, A. Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 141, p. 164-173, 2001.
- 33 RAZAVI, R. S.; SALEHI, M.; MOZAFARINIA, R. Effect of laser gas nitriding on the microstructure and corrosion properties of Ti-6Al-4V alloy. *ISIJ International*, v. 47, n. 5, p. 709-714, 2007.
- 34 BERMÚDEZ, M.; CARRIÓN, F. J.; MARTÍNEZ-NICOLÁS, G.; LÓPEZ, R. Erosion-corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium. *Wear*, v. 258, p. 693-700, 2005.
- 35 ROSSI, S.; FEDRIZZI, L.; BACCI, T.; PRADELLI, G. Corrosion behaviour of glow discharge nitrided titanium alloys. *Corrosion Science*, v. 45, p. 511-529, 2003.
- 36 13. MENDOZA-CANALES, J.; MARÍN-CRUZ, J. EIS characterization of corrosion processes of titanium and alloy UNS N102276 in sour environments. *J Solid State Electrochem.*, v. 12, p. 1637-1644, 2008.

- 37 ATAPOUR, M.; PILCHAK, A. L.; FRANKEL, G. S.; WILLIAMS, J. C. Corrosion behavior of  $\beta$  titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, v. 31, p. 885-891, 2011.
- 38 GARCÍA, I.; DAMBORENEA, J. J. Corrosion properties of TiN prepared by laser gas alloying of Ti and Ti-6Al-4V. *Corrosion Science*, v. 40, n. 8, p. 1411-1419, 1998.
- 39 JCPDS – ICDD *Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys*, 1<sup>st</sup> ed. Swarthmore: JCPDS, 1988.
- 40 VILLARS, P.; CALVERT, L. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. 2.ed., American Society for Metals: Materials Park, 1991.
- 41 YOO, Y.; LE, D.; KIM, J.; KIM, S.; VINH, P. Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3,5 wt% NaCl solution. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 3544-3548, 2008.
- 42 MIAU DU, L. H.; LIU, X.; JIANG, L.; WANG, S.; LV, F.; LI, Z.; MI, J. Microstructure and thermal stability of  $Ti_{1-x}Al_xN$  coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering. *Physics Procedia*, v.18, p. 222-226, 2011.
- 43 PANJAN, M.; STURM, S.; PANJAN, P.; CEKADA, M. TEM investigation of TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, p. 815-819, 2007.
- 44 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.
- 45 KEUNECKE, M.; STEIN, C.; BEWILOGUA, K.; KOELKER, W.; KASSEL, D.; van den BERG, H. Modified TiAlN coatings prepared by d.c. pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, p. 1273-1278, 2010.
- 46 ZHAO, X.; YAN, D.; LI, S.; CHENGUANG, L. The effect of heat treatment on the electrochemical corrosion behavior of reactive plasma-sprayed TiN coatings. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 10078-10083, 2011.