

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**Escola de Engenharia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,**  
**Metalúrgica e de Materiais - PPGEM**

**“FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS  
CRESCIDOS ANODICAMENTE SOBRE Ti E Ti6Al4V”**

**Pedro Juarez Melo**

**Tese para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia**

**Porto Alegre**  
**2003**

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM

“FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS  
CRESCIDOS ANODICAMENTE SOBRE Ti E Ti6Al4V”

Pedro Juarez Melo  
Engenheiro Químico

Este trabalho foi realizado no LAPEC (Laboratório de Pesquisa em Corrosão), Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre  
2003

Esta TESE foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, Área de Concentração: Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Iduvirges Lourdes Müller  
PPGEM – UFRGS

BANCA EXAMINADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Iduvirges Lourdes Müller  
PPGEM – UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise Schermann Azambuja  
Instituto de Química – UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lisete Cristine Scienza  
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prf<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ester Schmidt Rieder  
Universidade Luterana do Brasil – ULBRA

Prf<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gelsa Edith Englert  
UFRGS

COORDENADOR DO PPGEM: Prof. Dr. Calos Arthur Ferreira

À minha filha Rafaela e  
À memória de minha mãe Maria Antônia

## **AGRADECIMENTOS**

À profa. Dra. I. Lourdes Müller pela orientação, dedicação, paciência e incentivo, os quais foram fundamentais e importantes para a realização e conclusão deste trabalho.

Ao prof. Dr. Luis Frederico Dick (ELETROCOR), pelo incentivo para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Telmo Strohaecker (LAMEF) pela colaboração no uso do MEV.

Aos amigos do LAPEC, em especial ao Roberto e a Gelsa, pela amizade e companheirismo.

Aos funcionários da Biblioteca da Escola de Engenharia da UFRGS, pelo auxílio e orientação nos trabalhos de revisão bibliográfica.

À CAPES pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de Mestrado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro recebido através da bolsa de Doutorado e verbas de bancada.

A todos que, de forma direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

|  |      |
|--|------|
| LISTA DE FIGURAS.....                                | VIII |
| LISTA DE TABELAS.....                                | XII  |
| RESUMO.....  | XIII |
| ABSTRACT.....  | XIV  |
| <br>   |      |
| 1 INTRODUÇÃO.....                                    | 15   |
| <br>   |      |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA.....                         | 16   |
| 2.1 Introdução.....                                  | 16   |
| 2.2 Estrutura e Propriedades do Titânio e Ligas..... | 18   |
| 2.3 Comportamento do Titânio Frente à Corrosão.....  | 21   |
| 2.4 Estado da Arte.....                              | 26   |
| 2.4.1 Uso do Titânio como Biomateriais.....          | 26   |
| 2.4.2 Anodização do Titânio.....                     | 27   |
| 2.4.3 Técnicas Eletroquímicas de Caracterização..... | 32   |
| <br>   |      |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS .....                          | 35   |
| 3.1 Eletrodo de Trabalho.....                        | 35   |
| 3.2 Soluções.....                                    | 36   |
| 3.3 Equipamentos.....                                | 36   |
| 3.4 Métodos.....                                     | 37   |

|   |    |
|---|----|
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....  | 38 |
| 4.1 Análise Visual e por Microscopia Eletrônica dos Filmes  |    |
| Crescidos Sobre Titânio Comercialmente Puro.....  | 38 |
| 4.2 Microscopia do Filme Crescido Sobre a Liga Ti-6Al-4V.....                                     | 43 |
| 4.3 Espectro EDS do Titânio Puro Anodizado.....   | 46 |
| 4.4 Espectros EDS da Liga Ti-6Al-4V não Anodizada e após Anodização.....                          | 47 |
| 4.5 Espectroscopia Raman de Ti Puro e da Liga Ti-6Al-4V Anodizados.....                           | 50 |
| 4.6 Voltametria Cíclica do Titânio Puro e da Liga Ti-6Al-4V,<br>em Ácido Sulfúrico.....           | 52 |
| 4.7 Voltametria Cíclica do Titânio Puro e da Liga Ti-6Al-4V,<br>em Solução-Tampão de Fosfato..... | 57 |
| 4.8 Impedância Eletroquímica do Titânio Puro e da Liga Ti-6Al-4V.....                             | 60 |
| 4.8.1 Impedância Eletroquímica do Titânio Puro em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....            | 61 |
| 4.8.2 Impedância Eletroquímica do Titânio Puro em<br>Solução Tampão de Fosfato (PBS).....         | 63 |
| 4.8.3 Impedância Eletroquímica da Liga Ti-6Al-4V em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....          | 66 |
| 4.8.4 Impedância Eletroquímica da Liga Ti-6Al-4V em<br>Solução Tampão de Fosfato.....             | 68 |
| 5 CONCLUSÕES.....   | 70 |
| 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....   | 73 |
| BIBLIOGRAFIA.....   | 74 |

## LISTA DE FIGURAS

|          |  |    |
|----------|--|----|
| FIGURA 1 | Diagrama de Pourbaix para o titânio em meio aquoso.....  | 22 |
| FIGURA 2 | Curvas de Polarização do Ti em HCl 12 N, em potenciais catódicos, mostrando a reação de hidrogênio.....  | 25 |
| FIGURA 3 | Microscopia de varredura e fotografia do Ti puro anodizado a 5 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M.....   | 38 |
| FIGURA 4 | Microscopia de varredura e fotografia do Ti puro anodizado a 10 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M.....  | 39 |
| FIGUR 5  | Microscopia de varredura e fotografia do Ti puro anodizado a 20 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M.....  | 40 |
| FIGURA 6 | Microscopia de varredura e fotografia do Ti puro anodizado a 40 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M.....  | 41 |
| FIGURA 7 | Microscopia de varredura e fotografia do Ti puro anodizado a 60 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M.....  | 41 |
| FIGURA 8 | Fotografia do Ti puro anodizado a 5, 10, 20, 40 e 60 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M, mostrando a diferença de cores para os óxidos crescidos nestes potenciais ..... | 42 |
| FIGURA 9 | Microscopia de varredura da liga Ti-6Al-4V anodizada a 2 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M, aumento de 500 e 2000 x .....   | 43 |

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| FIGURA 10 | Microscopia de varredura da liga Ti-6Al-4V anodizada a 6 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M, aumento de 500 e 2000 x.....                          | 44 |
| FIGURA 11 | Microscopia de varredura da liga Ti-6Al-4V anodizada a 8 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M aumento de 500 e 2000 x.....                           | 44 |
| FIGURA 12 | Espectro de EDS do titânio puro anodizado em solução de ácido sulfúrico 1 M durante 1 h sob um potencial de 10 V.....                                | 46 |
| FIGURA 13 | Espectro de EDS da liga Ti-6Al-4V não anodizada.....   | 47 |
| FIGURA 14 | Espectro de EDS da liga Ti-6Al-4V anodizada em solução de ácido sulfúrico 1 M durante 1 h sob um potencial de 10 V.....                              | 48 |
| FIGURA 15 | Espectroscopia Raman do óxido sobre o Ti CP formado em solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M durante 1 h sob potenciais de 10 V.....            | 50 |
| FIGURA 16 | Espectroscopia Raman do óxido sobre a liga Ti-6Al-4V formado em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M durante 1 h sob potenciais de 6 V..... | 51 |
| FIGURA 17 | Voltamograma cíclico do Ti puro em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M, com velocidade de varredura de 50 mV/s <sup>2</sup> .....          | 53 |
| FIGURA 18 | Voltamograma cíclico da liga Ti-6Al-4V em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M, com velocidade de varredura de 50 mV/s <sup>2</sup> .....   | 55 |
| FIGURA 19 | Voltamograma cíclico do Ti puro em solução tampão de fosfato, com velocidade de varredura de 50 mV/s <sup>2</sup> .....                              | 57 |
| FIGURA 20 | Voltamograma cíclico da liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato, com velocidade de varredura de 50 mV/s <sup>2</sup> .....                       | 58 |
| FIGURA 21 | Modelos de filmes de óxidos de titânio, (a) monocamada e (b) dupla camada, com os respectivos circuitos equivalentes.....                            | 60 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| FIGURA 22 | Espectro de EIE do Ti puro, no potencial de circuito aberto $-0,13 V_{ECS}$ , em ácido sulfúrico 1 M.....                           | 61 |
| FIGURA 23 | Espectro de EIE realizado a $1 V_{ECS}$ do Ti puro anodizado em $H_2SO_4$ 1 M durante 30 minutos, no potencial de $1 V_{ECS}$ ..... | 62 |
| FIGURA 24 | Espectro de EIE realizado a $2 V_{ECS}$ do Ti puro anodizado em $H_2SO_4$ 1 M durante 30 minutos, no potencial de $2 V_{ECS}$ ..... | 62 |
| FIGURA 25 | Espectro de EIE realizado a $3 V_{ECS}$ do Ti puro anodizado em $H_2SO_4$ 1 M durante 30 minutos, no potencial de $3 V_{ECS}$ ..... | 62 |
| FIGURA 26 | Espectro de EIE realizado a $4 V_{ECS}$ do Ti puro anodizado em $H_2SO_4$ 1 M durante 30 minutos, no potencial de $4 V_{ECS}$ ..... | 62 |
| FIGURA 27 | Nyquist do Ti puro não anodizado em solução fosfática, no potencial de corrosão $E_{corr} = -0,1 V_{ECS}$ .....                     | 64 |
| FIGURA 28 | Espectro de EIE do Ti puro a 1 V, em solução fosfática, após 30 minutos no potencial de $1 V_{ECS}$ .....                           | 64 |
| FIGURA 29 | Espectro de EIE do Ti puro a 2 V, em solução fosfática, após 30 minutos no potencial de $2 V_{ECS}$ .....                           | 64 |
| FIGURA 30 | Espectro de EIE do Ti puro a 3 V, em solução fosfática, após 30 minutos no potencial de $3 V_{ECS}$ .....                           | 65 |
| FIGURA 31 | Espectro de EIE do Ti puro a 4 V, em solução fosfática, após 30 minutos no potencial de $4 V_{ECS}$ .....                           | 65 |
| FIGURA 32 | Nyquist do Ti puro em solução fosfática no $E_{corr} = 0,22 V_{ECS}$ , após 30 minutos de anodização em $H_2SO_4$ a 2 V.....        | 65 |
| FIGURA 33 | Nyquist da liga Ti-6Al-4V em solução $H_2SO_4$ 1 M, no potencial de corrosão $E_{corr} = -0,104 V_{ECS}$ .....                      | 66 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| FIGURA 34 | Espectro de EIE da liga Ti-6Al-4V a 1 V, em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M, após 30 minutos no potencial de 1 V <sub>ECS</sub> ..... | 66 |
| FIGURA 35 | Espectro de EIE da liga Ti-6Al-4V a 2 V, em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M, após 30 minutos no potencial de 2 V <sub>ECS</sub> ..... | 66 |
| FIGURA 36 | Espectro de EIE da liga Ti-6Al-4V a 3 V, em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M, após 30 minutos no potencial de 3 V <sub>ECS</sub> ..... | 67 |
| FIGURA 37 | Espectro de EIE da liga Ti-6Al-4V a 4 V, em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M, após 30 minutos no potencial de 4 V <sub>ECS</sub> ..... | 67 |
| FIGURA 38 | Espectro de EIE da liga Ti-6Al-4V em solução fosfática, no potencial de corrosão E <sub>corr</sub> = -0,104 V <sub>ECS</sub> .....                  | 68 |
| FIGURA 39 | Espectro de EIE da liga Ti-6Al-4V a 1 V, em solução fosfática, após 30 minutos no potencial de 1 V <sub>ECS</sub> .....                             | 68 |
| FIGURA 40 | Espectro de EIE da liga Ti-6Al-4V a 2 V, em solução fosfática, após 30 minutos no potencial de 2 V <sub>ECS</sub> .....                             | 68 |
| FIGURA 41 | Espectro de EIE da liga Ti-6Al-4V a 3 V, em solução fosfática, após 30 minutos no potencial de 3 V <sub>ECS</sub> .....                             | 69 |
| FIGURA 42 | Espectro de EIE da liga Ti-6Al-4V a 4 V, em solução fosfática, após 30 minutos no potencial de 4 V <sub>ECS</sub> .....                             | 69 |

## LISTA DE TABELAS

|          |   |    |
|----------|---|----|
| TABELA 1 | Classificação das ligas de Titânio, segundo a ASTM..... | 20 |
| TABELA 2 | Composição química do Ti puro e da liga Ti-6Al-4V.....  | 35 |
| TABELA 3 | Composição da solução tampão de fosfato (PBS).....      | 36 |

## RESUMO

Foi estudada a formação e a caracterização de filmes de óxidos passivantes sobre o titânio puro e a liga Ti-6Al-4V em solução 1 M de ácido sulfúrico e em solução tampão de fosfato utilizando os métodos eletroquímicos potencioestáticos e potenciodinâmicos. Os filmes formados foram analisados via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia Raman, Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que o óxido formado pode apresentar variações significativas quanto à textura e a porosidade do filme. As análises de EDS, embora não tenham mostrado a presença do oxigênio presente na composição dos óxidos, indicaram outros picos de elementos oriundos do eletrólito ou do processo de polimento e limpeza do material, além dos elementos de liga. A espectroscopia Raman não se mostrou muito adequada, para este caso, por apresentar pouca definição dos picos correspondentes aos óxidos. Os voltamogramas cíclicos, obtidos em meio ácido e em solução fosfática, apresentaram comportamentos similares onde a formação do óxido ocorre fundamentalmente durante o primeiro ciclo, enquanto que nos ciclos subseqüentes aparecem os picos catódicos de dissolução do óxido e o da reação de formação de H<sub>2</sub>, uma região de passivação e o pico anódico da reação de formação do O<sub>2</sub>. A presença de dois patamares de corrente durante o ciclo inicial sugere a formação de um filme do tipo bi-camada. Os ensaios de EIE mostraram que tanto o titânio puro como a liga de titânio tem um comportamento resistivo / capacitivo pela presença do filme de óxido na interface metal / solução, sendo que a resistência de polarização aumenta significativamente após o processo de anodização e, na maioria dos ensaios, sua ordem de grandeza foi maior que 10<sup>4</sup> kΩ.cm<sup>2</sup> sugerindo que houve aumento proporcional da espessura e das características protetoras do filme formado.

## ABSTRACT

The aim of this work was to study the formation and the characterization of passive films oxide formed on pure titanium and Ti-6Al-4V alloy obtained in sulfuric acid solution 1 M and in phosphate buffer solution (PBS) by using the potentiostatics and potentiodynamic electrochemical methods. The oxides films were analyzed by scanning electronic microscopic (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The analysis by SEM showed that the formed oxides present significant variations of the film texture and its porosity. The EDS analysis, did not show the oxygen in the composition of the oxides, but they other peaks of chemical elements originalities the electrolyte and /or from the polishing and cleaning process of the material. In this work the Raman spectroscopy was not a suitable method of analysis, resulting in very poor definition of the peaks related to titanium oxides. The cyclic voltammograms of the two materials, obtained in acid solution and in phosphate buffer solutions (PBS), presented similar behavior where the oxide formation occurs fundamentally during the first sweep. In the subsequent sweeps appear cathodic peaks related to oxide dissolution and H<sub>2</sub> evolution. In the anodic sweep a passivation zone followed by the anodic peak of O<sub>2</sub> evolution were found. The presence of two current plateaus during the first sweep suggests the formation of a bi-layer film. The EIS analysis showed for both pure titanium as well as the titanium alloy a resistive / capacitive behavior due to presence of the oxide film on the metal / solution interface and the polarization resistance increases significantly after the anodization process. The polarization resistance grows to values higher than 10<sup>4</sup> kΩ.cm<sup>2</sup> for higher anodization potentials, suggesting a proportional increase of the thickness and / or protecting characteristics of the formed film.

## 1 - INTRODUÇÃO

O crescimento de filmes de óxido sobre um metal base, através de técnicas eletroquímicas, bem como a caracterização dos mesmos por técnicas de análise de superfícies e técnicas eletroquímicas, tem sido objeto de muitos estudos. Entretanto o modelo cinético de crescimento destes óxidos, sua composição química, espessura, microestrutura e morfologia ainda não estão completamente elucidados, como pode ser verificado pelas inúmeras publicações feitas nos últimos anos [21, 24, 27, 31, 41, 46, 52, 53].

A formação de filmes de óxido sobre eletrodos de titânio e ligas de titânio visa, principalmente, melhorar o desempenho destes materiais frente à corrosão e a erosão, ou ainda obter camadas compostas de óxidos com propriedades definidas para determinadas aplicações tecnológicas como em indústrias de soda - cloro; eletro-síntese orgânica e inorgânica; eletrólise da água (produção de hidrogênio); conversão fotoeletroquímica de energia; acumuladores (células de combustível); eletrocromismo e passivação metálica [8, 33, 39, 59, 72].

Neste trabalho filmes de óxido foram crescidos na superfície do titânio e da liga Ti6Al4V em meio ácido e em solução-tampão de fosfato (PBS) por diferentes técnicas de crescimento de filmes e foi realizado sua posterior caracterização, com o objetivo de melhorar o desempenho destes materiais frente à corrosão, em aplicações tais como materiais cirúrgicos e de implantes cirúrgicos.

## 2 – REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 - Introdução

Historicamente, o titânio foi descoberto em 1790 quando um sacerdote e mineralogista inglês, chamado William Gregor, descobriu uma areia magnética preta (*ilmenita*) composta de um elemento metálico desconhecido. Ele denominou esta areia descoberta com o nome de "*menaccanite*". Inicialmente, esta descoberta despertou pouco interesse até quando, em 1795, o químico alemão Martin Klaproth encontrou um mineral (*rutilo*), na Hungria, constituído de óxido de um novo elemento químico o qual ele denominou com o nome místico "*Titan*", que simbolizava o poder e a força para os gregos antigos. Posteriormente foi estabelecido que "*menaccanite*" e "*rutilo*" eram minerais do mesmo elemento metálico desconhecido, e o nome de *Titanium* foi adotado para o novo elemento químico [14].

O titânio é o nono elemento mais abundante do planeta, contribuindo com aproximadamente 0,6 % da crosta terrestre. Ele ocorre na natureza somente combinado, geralmente, com oxigênio e com o ferro. Seus dois minerais mais importantes são o *rutilo* ( $\text{TiO}_2$ ), com 93 - 96% de  $\text{TiO}_2$ , e a *ilmenita*  $(\text{Fe,Mg,Mn})\text{TiO}_3$ , com 44 - 70% de  $\text{TiO}_2$  [65].

Somente cem anos após sua descoberta é que o titânio passou a ter importância comercial quando foi usado, nos Estados Unidos, como aditivo para ferro e aço. Em 1918, começaram a ser comercializados, no mercado americano, pigmentos a base de dióxido de titânio e, a partir de 1935, surgiram os eletrodos de solda com revestimento de óxido titânio e de ferro.

Após 1930 surgiram vários estudos para produção de titânio metálico a partir de dióxido de titânio mas, devido ao alto custo de redução deste óxido e a baixa qualidade dos produtos obtidos, a maioria deles não obteve êxito. Entretanto, os trabalhos realizados por Wilhelm J. Kroll, entre 1932 e 1940, mostraram que era possível a obtenção de um material dúctil e de boa qualidade reduzindo-se o tetracloreto de titânio com magnésio em um sistema fechado.

Por volta de 1950 o *U. S. Bureau of Mines*, através de estudos técnicos e econômicos, demonstrou a viabilidade do processo *Kroll* o qual poderia produzir titânio com custos relativamente baixos e de boa qualidade. Desde então o titânio metálico passou a ser produzido em escala industrial pelo processo *Kroll* [14].

A produção mundial do titânio metálico e de ligas de titânio foi sempre crescente a partir da década de 50, quando estes materiais começaram a ser utilizados em importantes segmentos industriais como na indústria aeronáutica, para a produção de componentes de aviões civis (*Boeing e Airbus*) e militares (*SR - 71 Blackbird*), na indústria aeroespacial, em peças de satélites e de foguetes, na produção de equipamentos para as indústrias de processamento químico (celulose e papel, petróleo, petroquímica, alimentos e outras), na engenharia marítima (na construção de navios, plataformas de extração de petróleo e equipamentos de mergulho) e engenharia biomédica (em implantes e equipamentos cirúrgicos) [8, 65].

O uso do titânio e das ligas de titânio em diferentes ramos da indústria, deve-se a vários fatores, entre os quais podemos destacar:

- Baixa densidade (aproximadamente 60% em relação ao aço);
- Custo de produção (apenas em torno de 1,3 vezes a do aço inoxidável);
- O módulo de elasticidade (corresponde a 55% a do aço);
- Excepcional resistência à corrosão (superior a do aço inoxidável na maioria dos meios, incluindo o corpo humano);
- É forjável pelas técnicas convencionais;
- Pode ser moldado por processo de fusão;
- Pode ser obtido através da tecnologia da metalurgia do pó;
- Pode ser soldado;
- É um material de fácil usinabilidade;

## 2.2 - Estrutura e Propriedades do Titânio e Ligas

O titânio metálico, do ponto de vista microestrutural, apresenta duas formas cristalográficas. À temperatura ambiente, o titânio não ligado (comercialmente puro) apresenta uma microestrutura cristalográfica hexagonal compacta, denominada de fase alfa ( $\alpha$ ), que se transforma em outra microestrutura cúbica de corpo centrado, a 883 °C, denominada de fase beta ( $\beta$ ). Conforme a predominância destas fases nas ligas de titânio o material é classificado em ligas  $\alpha$ , ligas  $\beta$  e ligas  $\alpha+\beta$ .

As ligas de titânio  $\alpha$  contêm elementos de liga tais como alumínio e estanho que são estabilizadores da fase  $\alpha$ . Estas ligas apresentam resistência à fluência (escoamento sob carregamento constante a temperaturas elevadas) superior às ligas  $\beta$ , pois não apresentam uma transição dúctil-frágil, sendo por este motivo indicadas para serviços criogênicos. Elas apresentam satisfatória dureza, resistência mecânica, soldabilidade mas baixa forjabilidade quando comparadas com as ligas  $\beta$  [8].

As ligas  $\beta$  contêm elementos de transição como vanádio, nióbio e molibdênio os quais reduzem a temperatura de transição  $\alpha/\beta$  favorecendo o surgimento da fase  $\beta$ . Este tipo de liga tem excelente forjabilidade e dureza e responde prontamente a tratamentos térmicos do qual pode resultar uma fase  $\alpha$  finamente dividida e dispersa em uma matriz da fase  $\beta$ .

As ligas  $\alpha+\beta$  têm uma composição que suporta uma mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$  e podem conter entre 10 e 50% da fase  $\beta$ , à temperatura ambiente. As propriedades destas ligas podem ser controladas através de tratamentos térmicos, que são usados para ajustar a quantidade e o tipo de fase  $\beta$  presente.

A adição de elementos de liga específicos pode favorecer a formação preferencial de uma ou de outra fase, mais estável. Aumentando a quantidade dos elementos estabilizadores da fase alfa (como por exemplo alumínio, oxigênio e

nitrogênio) promovem-se a formação desta, e/ou aumentando as quantidades estabilizadores da fase beta (como por exemplo, molibdênio, ferro, vanádio, cromo e magnésio) promove-se a formação da fase  $\beta$ .

A manipulação das formas cristalográficas, a adição de elementos de liga e os processamentos térmicos e/ou mecânicos são as bases para obtenção de inúmeras ligas com as mais variadas propriedades, as quais podem ser utilizadas em inúmeros segmentos industriais.

O titânio comercialmente puro (CP) e as ligas de titânio são classificados, segundo a ASTM, em função dos limites de impurezas e dos elementos de ligas usados na sua fabricação, como mostra a tabela abaixo [8, 65].

**Tabela 1 - Classificação ASTM do Titânio e Ligas de Titânio**

| Designação   | Resistência à Tração (MPa) | Tensão de Escoam. (0,2%) (MPa) | Limite de Impurezas Máx. (% em Peso) |      |       |      |      | Composição Nominal. (% em Peso) |      |     |      |               |
|--|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|------|-------|------|------|---------------------------------|------|-----|------|---------------|
|  |                            |                                | N                                    | C    | H     | Fe   | O    | Al                              | Sn   | Zr  | Mo   | Outros        |
| <b>Não Ligado</b>  |                            |                                |                                      |      |       |      |      |                                 |      |     |      |               |
| ASTM Grau 1  | 240                        | 170                            | 0,03                                 | 0,10 | 0,015 | 0,20 | 0,18 | ...                             | ...  | ... | ...  | ...           |
| ASTM Grau 2  | 340                        | 280                            | 0,03                                 | 0,10 | 0,015 | 0,30 | 0,25 | ...                             | ...  | ... | ...  | ...           |
| ASTM Grau 3  | 450                        | 380                            | 0,05                                 | 0,10 | 0,015 | 0,30 | 0,35 | ...                             | ...  | ... | ...  | ...           |
| ASTM Grau 4  | 550                        | 480                            | 0,05                                 | 0,10 | 0,015 | 0,50 | 0,40 | ...                             | ...  | ... | ...  | ...           |
| ASTM Grau 7  | 340                        | 280                            | 0,03                                 | 0,10 | 0,015 | 0,30 | 0,25 | ...                             | ...  | ... | ...  | 0,2 Pd        |
| <b>Ligas <math>\alpha</math> e quase <math>\alpha</math></b> |                            |                                |                                      |      |       |      |      |                                 |      |     |      |               |
| Ti-0,3Mo-0,8Ni   | 480                        | 380                            | 0,03                                 | 0,10 | 0,015 | 0,30 | 0,25 | ...                             | ...  | ... | 0,3  | 0,8 Ni        |
| Ti-5Al-2,5Sn   | 790                        | 760                            | 0,05                                 | 0,08 | 0,02  | 0,50 | 0,20 | 5,0                             | 2,5  | ... | ...  | ...           |
| Ti-5Al-2,5Sn ELI   | 690                        | 620                            | 0,07                                 | 0,08 | 0,012 | 0,25 | 0,12 | 5,0                             | 2,5  | ... | ...  | ...           |
| Ti-8Al-1Mo-1V  | 900                        | 830                            | 0,05                                 | 0,08 | 0,015 | 0,30 | 0,12 | 8,0                             | ...  | ... | 1,0  | 1 V           |
| Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo   | 900                        | 830                            | 0,05                                 | 0,05 | 0,012 | 0,25 | 0,15 | 6,0                             | 2,0  | 4,0 | 2,0  | ...           |
| Ti-6Al-2Nb-1Ta-0,8Mo   | 790                        | 690                            | 0,02                                 | 0,03 | 0,012 | 0,12 | 0,10 | 6,0                             | ...  | ... | 1,0  | 2 Nb, 1 Ta    |
| Ti-2,25Al-11Sn-5Zr-1Mo                                       | 1000                       | 900                            | 0,04                                 | 0,04 | 0,008 | 0,12 | 0,17 | 2,25                            | 11,0 | 5,0 | 1,0  | 0,2 Si        |
| Ti-5Al-5Sn-2Zr-2Mo   | 900                        | 830                            | 0,03                                 | 0,05 | 0,012 | 0,15 | 0,13 | 5,0                             | 5,0  | 2,0 | 2,0  | 0,25 Si       |
| <b>Ligas <math>\alpha + \beta</math></b>                     |                            |                                |                                      |      |       |      |      |                                 |      |     |      |               |
| Ti-6Al-4V  | 900                        | 830                            | 0,05                                 | 0,10 | 0,012 | 0,30 | 0,20 | 6,0                             | ...  | ... | ...  | 4 V           |
| Ti-6Al-4V ELI  | 830                        | 760                            | 0,05                                 | 0,08 | 0,012 | 0,25 | 0,13 | 6,0                             | ...  | ... | ...  | 4 V           |
| Ti-6Al-6V -2Sn   | 1030                       | 970                            | 0,04                                 | 0,05 | 0,015 | 1,0  | 0,20 | 6,0                             | 2,0  | ... | ...  | 0,75 Cu, 6 V  |
| Ti-8Mn   | 860                        | 760                            | 0,05                                 | 0,08 | 0,015 | 0,50 | 0,20 | ...                             | ...  | ... | ...  | 8 Mn          |
| TiTi-7Al-4Mo   | 1030                       | 970                            | 0,05                                 | 0,10 | 0,013 | 0,30 | 0,20 | 7,0                             | ...  | ... | 4,0  | ...           |
| Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo   | 1170                       | 1100                           | 0,04                                 | 0,04 | 0,012 | 0,15 | 0,15 | 6,0                             | 2,0  | 4,0 | 6,0  | ...           |
| Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr                                       | 1125                       | 1055                           | 0,04                                 | 0,05 | 0,012 | 0,30 | 0,13 | 5,0                             | 2,0  | 2,0 | 4,0  | 4 Cr          |
| Ti-6Al-2Sn-2Zr-4Mo-2Cr                                       | 1030                       | 970                            | 0,03                                 | 0,05 | 0,012 | 0,25 | 0,14 | 5,7                             | 2,0  | 2,0 | 2,0  | 2 Cr, 0,25 Si |
| Ti-3Al-2,5V  | 620                        | 520                            | 0,015                                | 0,05 | 0,015 | 0,30 | 0,12 | 3,0                             | ...  | ... | ...  | 2,5 V         |
| <b>Ligas <math>\beta</math></b>                              |                            |                                |                                      |      |       |      |      |                                 |      |     |      |               |
| Ti-10V-2Fe-3Al   | 1170                       | 1100                           | 0,05                                 | 0,05 | 0,015 | 2,5  | 0,16 | 3,0                             | ...  | ... | ...  | 10 V          |
| Ti-13V-11Cr-3Al  | 1170                       | 1100                           | 0,05                                 | 0,05 | 0,025 | 0,35 | 0,17 | 3,0                             | ...  | ... | ...  | 11 Cr, 13 V   |
| Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al  | 1170                       | 1100                           | 0,05                                 | 0,05 | 0,015 | 2,5  | 0,17 | 3,0                             | ...  | ... | 8,0  | 8 V           |
| Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo4Zr   | 900                        | 830                            | 0,03                                 | 0,05 | 0,020 | 0,25 | 0,12 | 3,0                             | ...  | 4,0 | 4,0  | 6 Cr, 8V      |
| Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn  | 690                        | 620                            | 0,05                                 | 0,10 | 0,020 | 0,35 | 0,18 | ...                             | 4,5  | 6,0 | 11,5 | ...           |

OBS: ELI (Extra Low Interstitials) Ligas com baixos teores de elementos intersticiais.

## 2.3 – Comportamento do Titânio Frente à Corrosão

A excelente resistência do titânio e das ligas de titânio à corrosão é devido a formação de um filme de óxido estável, contínuo e altamente aderente sobre a superfície do metal. A formação deste filme é instantânea e espontânea quando o metal é exposto ao ar ou em meios aerados, pois o titânio é um metal que apresenta grande afinidade pelo oxigênio. Entretanto, em condições anodras e ausência de uma fonte de oxigênio, estes materiais podem estar sujeitos à corrosão pois o filme protetor poderá não se regenerar em caso de rompimento [13, 22, 62, 64].

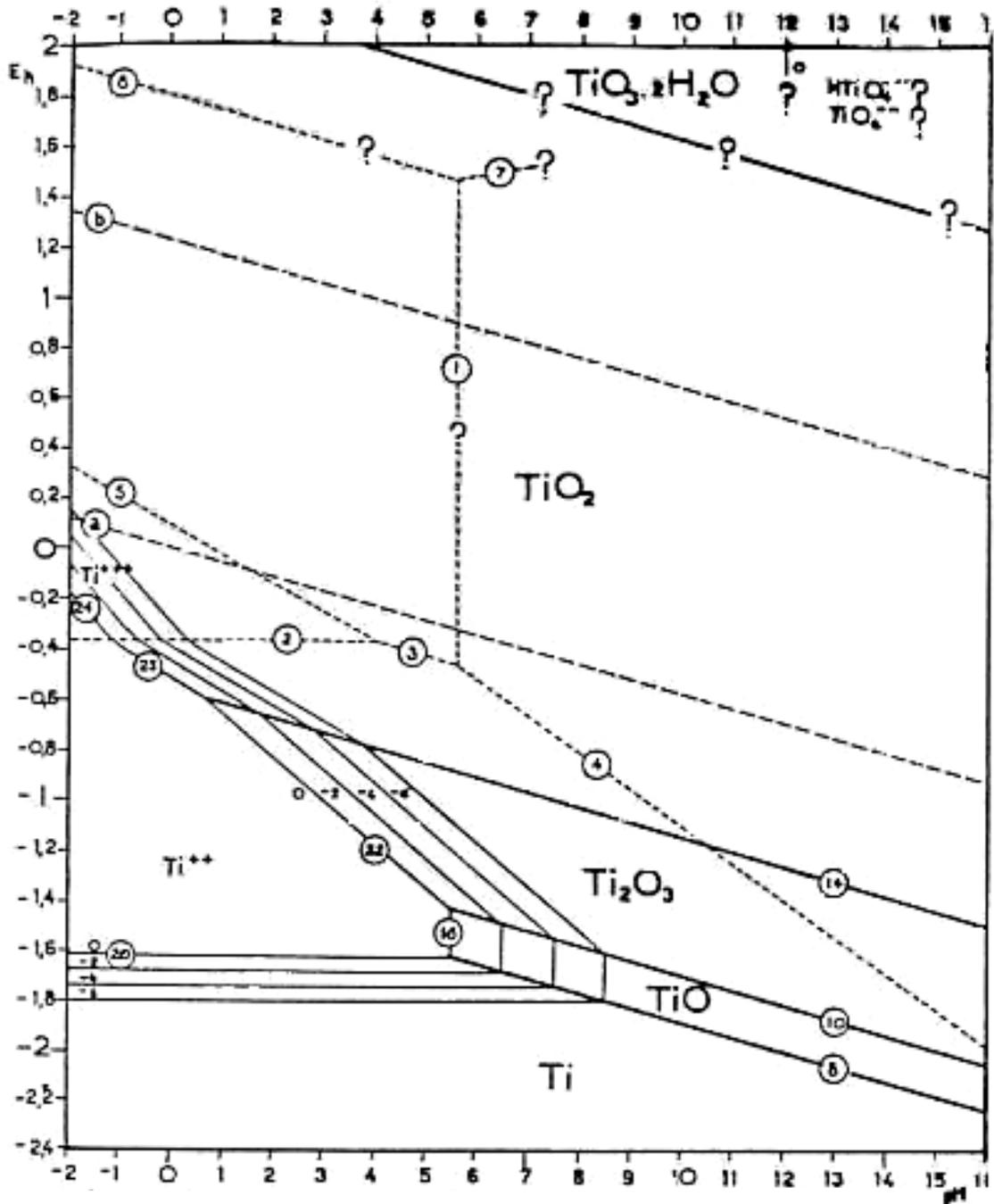
A natureza, a composição e a espessura dos óxidos que se formam sobre a superfície destes materiais dependem das condições do meio. Na maioria dos meios aquosos o óxido que se forma é tipicamente o  $TiO_2$ , entretanto pode ocorrer uma mistura de outros óxidos como  $Ti_2O_3$  e  $TiO$ . A oxidação em altas temperaturas promove a formação de uma forma de  $TiO_2$  altamente cristalino, conhecido como rutilo, enquanto que em temperaturas mais baixas se forma o  $TiO_2$  mais amorfo, conhecido como anatásio, ou ainda uma mistura de rutilo e anatásio.

Estes filmes, formados naturalmente sobre o titânio e suas ligas, embora sejam invisíveis a olho nu (com menos de 10 nm de espessura) são muito resistentes pois os óxidos  $TiO_2$  e  $Ti_2O_3$  são termodinamicamente muito estáveis e somente são atacados por número muito pequeno de substâncias, tais como soluções aquecidas de ácidos concentrados tais como HCl,  $H_2SO_4$  e principalmente HF ou soluções muito alcalinas de NaOH [59].

O Titânio comercialmente puro geralmente é mais resistente à corrosão que as ligas de titânio, sendo por este motivo o material escolhido para aplicações em meios como, água do mar, sucos de fruta e fluidos do corpo humano. Entretanto o efeito da adição de elementos de liga, do ponto de vista da corrosão, tem motivado o desenvolvimento de muitas ligas, como mostra a tabela 1, para aplicações em meios específicos.

O diagrama de Pourbaix, na figura 1, mostra os principais produtos de corrosão do titânio puro em meios aquosos.

**Figura 1** – Diagrama de Pourbaix para o titânio em meio aquoso [58].



A adição de elementos de liga nobres como platina, paládio e ródio, que reduzem a atividade anódica através da mudança do potencial de corrosão para valores mais nobres, podem aumentar a resistência à corrosão da liga. Isto se verifica em meios ácidos redutores onde a reação anódica é predominante, pois estes elementos são fortes despolarizadores da reação catódica e por isto permitem aumentar o  $E_{\text{corr}}$  e, conseqüentemente, o aumento de espessura do filme de óxido.

Os elementos que aumentam a estabilidade termodinâmica das ligas de titânio, tais como níquel, molibdênio e tungstênio, têm sido usados para a produção de ligas que sejam mais resistentes à corrosão que o titânio CP, para alguns meios que contenham ácidos não oxidantes ou soluções salinas aquosas.

Também os elementos de liga que aumentam a tendência a passivação do titânio, verificada pela diminuição da densidade de corrente crítica  $I_{\text{crit.}}$ , como: zircônio, tântalo cromo e possivelmente o molibdênio, podem ser empregados na fabricação de ligas usadas em altas temperaturas. Este é o caso da liga Ti-0,3Mo-0,8Ni que tem excelente resistência à corrosão por pites e por frestas, em meios aquosos salinos em altas temperaturas [65].

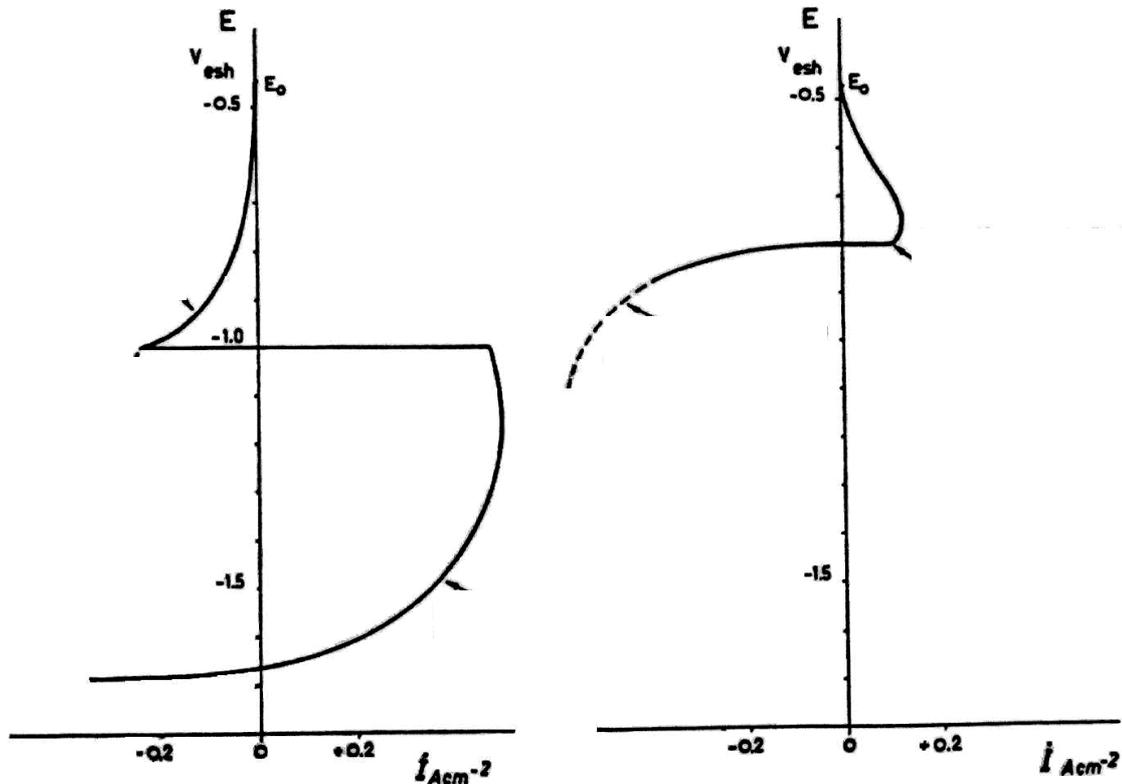
As formas de corrosão do titânio e suas ligas estão diretamente relacionadas com o meio e podem estar associadas ou não a esforços mecânicos, sendo as principais:

- o Corrosão generalizada: é caracterizada por um ataque relativamente uniforme da superfície do metal exposta a meios muito agressivos, como ácidos redutores fortes e temperaturas elevadas. Nestes casos, o filme de óxido protetor pode deteriorar-se deixando desprotegida a superfície do metal que se oxida liberando íons trivalentes, como se pode verificar no diagrama de Pourbaix (figura 1) na região de estabilidade de  $\text{Ti}^{3+}$  (segundo a reação  $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^-$ ) que tem coloração violeta em meios ácidos. Se o meio ácido aquecido tiver oxigênio dissolvido ou outro agente oxidante presente, o íon  $\text{Ti}^{3+}$  é instantaneamente oxidado a  $\text{Ti}^{4+}$  (menos solúvel) o qual a seguir sofre hidrólise para formar  $\text{TiO}_2$

(insolúvel). A hidrólise dos íons de titânio, muitas vezes, propicia o desenvolvimento de filmes de óxidos com diferentes colorações [59].

- Corrosão por frestas: origina-se em locais onde o eletrólito fica estagnado, em função da geometria do material ou ocorrência de depósito, onde o interior da fresta funciona como uma área anódica e o metal, fora da fresta, como uma área catódica. Embora a corrosão por frestas no titânio seja mais comum em soluções de cloreto aquecidas, ela também pode ocorrer em soluções de brometo, iodeto e sulfato. A susceptibilidade à corrosão aumenta com o aumento da temperatura e concentração de íons cloreto e diminui com a diminuição do pH e da concentração de oxigênio dissolvido, sendo este o maior problema da utilização desse material e suas ligas [54, 58, 59, 65].
- Corrosão por pites: é uma forma de corrosão localizada, que ocorre devido à presença de íons agressivos no meio e se inicia nas imperfeições do filme de óxido ou inclusões de outro metal no óxido, em decorrência do processo de fabricação. Para diminuir a susceptibilidade à corrosão faz-se anodização após a fabricação ou instalação de equipamentos de titânio, a fim de remover partículas de ferro e engrossar o filme passivo [65]. No titânio, em presença de  $\text{Cl}^-$ , se dá em potenciais muito elevados e difíceis de ser alcançados espontaneamente.
- Corrosão-erosão: ocorre quando o eletrólito excede uma certa velocidade crítica que é característica para cada material e meio. No caso do titânio em água do mar, a velocidade crítica é de 27 m/s [37].
- Além destas formas mais comuns de corrosão os materiais metálicos à base de titânio poder sofrer ainda corrosão - sob - tensão, corrosão por fadiga e danos por hidrogênio. A corrosão-sob-tensão verificada por Brawn em NaCl, foi estudada por Pourbaix [58] em baixos potenciais em meio ácido de HCl, o qual sugeriu que a formação e propagação de trincas estão associadas à difusão de hidrogênio atômico e a formação de hidreto de titânio que possuem características não protetoras, além de ser frágil e poder constituir o caminho preferencial das trincas.

**Figura 2 –** Curvas de Polarização do Ti em HCl, 12 N. [58]



Segundo Pourbaix [58], as curvas de polarização potencioestáticas descentes (a partir de  $-0,5$  V) em meio fortemente ácido, mostradas na figura 2, apresentam as curvas correspondentes à reação de redução do hidrogênio, em potenciais onde simultaneamente pode ocorrer a formação de hidreto de titânio, além de se produzirem condições de propagação de trincas no material. Chama-se a atenção para os diferentes comportamentos do metal quando a superfície está previamente recoberta com óxido ou desprovida do mesmo. No primeiro caso, a reação de liberação de hidrogênio se dá inicialmente sobre a superfície oxidada até que, em um dado sobrepotencial, a superfície se ativa e a corrente anódica cresce proporcionalmente, embora juntamente continue a ser liberado algum hidrogênio. No caso do metal isento de óxido, ocorre inicialmente a dissolução do metal sendo que após a reação de hidrogênio se estabelece e predomina a corrente catódica.

## **2.4 – Estado da Arte**

Atualmente os tratamentos de superfície do titânio com formação de óxidos semicondutores para aplicações em fotoeletroquímica, baterias de lítio, fotocélulas solares, circuitos integrados e como material eletrocromático, vem despertando o interesse de muitos pesquisadores, como se pode verificar nos vários trabalhos publicados durante a última década.

### **2.4.1 - Uso do Titânio como Biomaterial**

O desempenho do Ti CP e suas ligas em aplicações como biomateriais tem sido avaliada por vários pesquisadores. O uso de titânio e algumas ligas deste metal, como por exemplo a liga Ti6Al-4V para fins de utilização em implantes cirúrgicos é bastante difundido devido a suas características de biocompatibilidade. Embora tenha sido reportado desde os anos 50 que o titânio tem boa compatibilidade com o tecido ósseo, seu uso efetivo em odontologia iniciou-se somente nos anos 60 com o sistema Brånemark para projetos de próteses e procedimentos cirúrgicos. Nesta mesma época, foram desenvolvidas também próteses ortopédicas de titânio para fixação ou substituição da articulação do quadril. O progresso no desenvolvimento de próteses de titânio foi acelerado pela constatação de problemas de corrosão, absorção óssea e inflamação em implantes de outros materiais metálicos, como aços inoxidáveis [64]. Além das aplicações anteriores, o titânio também é usado na cirurgia reconstrutiva maxilo-facial, em marca-passos, válvulas cardíacas e outras. Atualmente, o titânio comercialmente puro (Ti CP) é o biomaterial mais indicado para aplicações sujeitas a tensões mecânicas moderadas, enquanto que as ligas de titânio são usadas em aplicações que exigem maior resistência mecânica [22, 26].

Segundo Gilbert *et al* [22], o amplo uso do titânio e das ligas de titânio na medicina e na odontologia, como material para implantes, deve-se à sua excepcional biocompatibilidade. Esta biocompatibilidade é atribuída à presença de um filme de óxido que se forma espontaneamente sobre a superfície do material, uma vez que o titânio é um metal extremamente reativo com o oxigênio, e oxida-se rapidamente quando exposto ao ar ou em soluções aquosas. A presença deste filme aderente à superfície e extremamente fino, da ordem de 10 a 100 Å, serve como uma barreira que impede a continuidade do processo de oxidação do metal base. Porém, em determinadas condições de uso, o Ti CP e suas ligas podem estar sujeitos a corrosão localizada no interior do organismo humano devido à presença de sais, como cloretos, presentes nos fluidos do corpo humano [30, 62]. Esta corrosão pode ser por frestas; fadiga [61], ou por erosão [6, 18].

A corrosão do titânio e suas ligas vêm despertando o interesse de vários pesquisadores, os quais têm se dedicado ao estudo e a compreensão dos mecanismos da corrosão localizada [9, 18, 21, 53], bem como aos tratamentos de superfície (anodização, implantação iônica, nitretação e revestimentos cerâmicos) que visam melhorar o desempenho destes materiais [17, 25, 26, 71]. No Brasil, vários trabalhos de pesquisa, em nível de dissertação de mestrado e teses de doutorado, têm sido desenvolvidos sobre fabricação e tratamento de superfícies do titânio e suas ligas visando contribuir para melhor compreensão e usos destes materiais [42, 45, 54, 55, 69].

#### **2.4.2 - Anodização do Titânio**

As teorias desenvolvidas para explicar a ocorrência de filmes de óxidos sobre diferentes tipos de metais e ligas metálicas já têm mais de cinquenta anos, mas ainda hoje muitos trabalhos estão sendo realizados na tentativa de dirimir dúvidas e controvérsias que existem sobre os mecanismos de formação e crescimento destes filmes em diferentes meios.

Segundo D'Alkaine [11] a teoria de formação de filmes contínuos, que ocorre em metais nobres como no caso do titânio, foi originariamente desenvolvida por Verway em 1935 e posteriormente modificada e/ou complementada por vários outros autores como Bockris, Sato e outros.

Em trabalhos mais recentes sobre a cinética de crescimento anódico de filmes de óxidos em meios aquosos tem sido questionado o modelo mais adequado para explicar a lei de crescimento destes filmes. Existem basicamente duas teorias, o Modelo de Alto Campo (*High Field Model* - HFM) e o Modelo de Defeitos Pontuais (*Point Defect Model* – PDM), que foram usadas por MacDonald [41], para estudar a oxidação anódica do Zr, W e Ta em solução tampão de fosfato 1,0 M.

O modelo de alto campo (HFM) pressupõe que a força do campo elétrico através do filme diminui com o aumento da espessura deste, considerando-se o campo constante. Este modelo tem sido usado por vários autores para explicar o crescimento anódico de filmes de óxidos sobre superfícies metálicas, em meios aquosos, e a cinética do crescimento do filme de acordo com este modelo é representada pela seguinte expressão:

$$i = A \exp (B\varepsilon) = A \exp (BV/L) \quad (1)$$

onde:

$i$  = densidade de corrente, responsável pela formação do filme.

$\varepsilon$  = campo elétrico aparente.

$V$  = potencial aplicado.

$L$  = espessura do filme.

$A, B$  = constantes

Por outro lado, o modelo de defeitos pontuais (PDM) defende que, para filmes passivos finos, a força do campo elétrico é independente da posição dentro do filme. Este modelo descreve os processos dentro da camada barreira, em termos de reações que envolvem o surgimento e desaparecimento de vacâncias de cátions e ânions, nas interfaces metal/filme e filme/solução. O processo na interface metal/filme, que é o responsável pelo crescimento do filme e pela transferência de carga, pode ser expresso em termos de densidade corrente:

$$i = \theta \exp(-\alpha_2 \gamma \epsilon L) \quad (2)$$

onde:

$$\theta = \chi F k_2^0 \exp\{\alpha_2 \gamma \chi [(1 - \alpha)V - \beta \text{pH} - \theta_{f/s}^0]\}.$$

$$\gamma = F/RT.$$

$\chi$  = número de oxidação do cátion.

$\alpha$  = dependência da queda de potencial através da interface filme/solução ( $\phi_{f/s}$ ) que depende da voltagem aplicada.

$\beta$  = dependência da  $\phi_{f/s}$  com o pH.

$\alpha_2$  = coeficiente de transferência.

Os trabalhos publicados sobre a anodização de Ti CP e de suas ligas, bem como a caracterização dos filmes de óxido formados, tiveram como objetivo aumentar a resistência à corrosão destes materiais. Para isto, um grande número de pesquisadores [6, 13, 18, 24, 25, 30, 38, 50, 67] vem utilizando diferentes técnicas de análises de superfícies, *in-situ* e *ex-situ*, na tentativa de melhor caracterizar tais filmes quanto à sua composição química, espessura, microestrutura e morfologia. Entre as técnicas de análise de superfícies as mais citadas são:

- SEM / MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura);
- TEM / MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão);
- XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy);
- Espectroscopia Mössbauer;
- AES (Espectroscopia por Elétrons Auger);
- FTE (Fourier Transform Ellipsometry);
- SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy);
- RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy);
- Espectroscopia RAMAN.

O titânio, assim como os demais metais válvula (tântalo, nióbio, zircônio, alumínio e outros), geralmente são cobertos por um filme de óxido passivo que protege o metal-base contra a corrosão. A principal característica destes metais é

que, durante a realização de ensaios eletroquímicos, as reações anódicas são quase completamente bloqueadas e podem ser observadas somente em altos sobrepotenciais (enquanto as reações catódicas acontecem em baixos sobrepotenciais). As taxa de transferência de elétrons é fortemente dependente da natureza do par redox e das propriedades intrínsecas do filme (espessura, inclusões de impurezas, concentração de transportadores de carga etc.). Os filmes de óxidos crescidos anodicamente sobre titânio se comportam como semicondutores do tipo n e sua cinética de crescimento são, normalmente, explicada pelo modelo de alto campo (HFM, High Field Model) [41].

A maioria dos estudos realizados sobre a anodização do titânio mostram que a espessura, composição e a morfologia do filme formado dependem diretamente das condições em que estes filmes são formados, tais como a composição do eletrólito, do potencial aplicado e do tempo de anodização.

Segundo Ferdjani *et al* [17], em seus trabalhos realizados sobre anodização potencioestática do titânio em banhos de ácido fosfórico, a oxidação anódica do titânio é um fenômeno complexo devido à formação de muitos óxidos e sub-óxidos cristalizados em diferentes sistemas cristalinos. A fase predominante é o  $\text{TiO}_2$  com três formas cristalográficas: o anatásio (estrutura quadrática  $C_5$ ), o rutilo (estrutura quadrática  $C_4$ ) e a brookita (estrutura orto-rômbica  $C_{21}$ ). Somente o rutilo forma uma fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente. A grande afinidade do titânio pelo oxigênio o torna vulnerável à corrosão em temperaturas elevadas. Esta vulnerabilidade pode ser reduzida pela formação prévia de um filme anódico de óxido. Além disso, a propriedade protetora destes filmes pode ser reforçada pela incorporação de elementos de adição tais como enxofre ou fósforo, provenientes do banho eletrolítico de anodização, através da “dopagem” controlada do óxido anódico. No trabalho citado foram feitas as seguintes constatações:

- A espectroscopia Raman mostra que a estrutura do óxido anódico formado sobre o titânio varia em função do pH do eletrólito e da tensão aplicada, sendo que em baixos potenciais (<25 V) e baixa concentração do ácido (0,1 N) a estrutura do

óxido formado é indefinida e pode se transformar em rutilo sob a ação do feixe de raio *laser*. Em altos potenciais (>100 V) e concentração intermediária de ácido (0,5 N), a estrutura do óxido formado se aproxima do anatásio e em altos potenciais e concentração alta do eletrólito (1,0 N), ocorre uma mistura de anatásio e rutilo e é estável mesmo sob ação de um feixe de raio *laser* forte. A baixa definição dos espectros Raman indica que o óxido formado inicialmente não pode ser composto unicamente da fase  $\text{TiO}_2$  (rutilo e anatásio).

- As análises por difração de elétrons em ângulos rasantes mostram, além do rutilo e do anatásio, os sub-óxidos  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (ortorrômbico) e  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (monoclínico). Mostram também as fases de *Magneli*  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  (com  $4 \leq n < 10$ ) e  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ .
- A transformação dos sub - óxidos em anatásio e posteriormente em rutilo, sob a ação do raio laser, pode resultar em ruptura do filme de óxido ou o surgimento de um semiconductor do tipo n favorecido pela presença do fósforo dentro do filme de óxido.

Os estudos realizados por Felske *et al* [16] sobre o comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico do óxido de titânio, anodicamente crescido em soluções de ácido nítrico e ácido sulfúrico, mostram as diferentes propriedades semicondutoras dos óxidos formados nestes dois ácidos, através da análise de *Mott-Schottky*.

Um método alternativo para crescimento de óxidos porosos sobre Ti CP e Ti-6Al-4V foi proposto por Dunn e Reghavan [13]. Eles estudaram a anodização, sob condições potenciostáticas em soluções de ácido sulfúrico 5% à temperatura de 25°C, em diferentes tempos. Para caracterização dos óxidos formados foram usadas análises de RBS, SEM e Espectroscopia Auger. Nesse trabalho, as análises de microscopia eletrônica mostram uma acentuada diferença na morfologia do filme em função do tempo e do potencial de anodização. A relação entre espessura do filme e o potencial aplicado foi de 2,0 a 2,3 nm/V, determinada por RBS. As análises de AES mostram uma redução da concentração de Al próximo à superfície do óxido

crescido sobre a liga Ti-6Al-4V e a incorporação de íons sulfato através de toda a camada do óxido formado.

Sato *et al* [48], utilizando espectroscopia Raman, estudaram a composição e a cristalinidade de filmes de óxido crescidos sobre titânio comercialmente puro em solução-tampão de fosfato (pH 6.9) e ácido sulfúrico (0,1 M), desaerada, em potenciais que variavam de 1,6 V até 12,6 V<sub>RHE</sub>. Nesse trabalho, eles constataram que o filme de óxido formado anodicamente sobre o titânio é inicialmente composto de TiO<sub>2</sub> tipo anatásio. A natureza do filme de óxido varia da forma amorfa para a forma cristalina quando o potencial excede certos valores, sendo esta mudança de fase acompanhada por uma alteração na morfologia da superfície.

### **2.4.3 - Técnicas Eletroquímicas de Caracterização**

Outra forma de avaliação do comportamento do titânio quanto à corrosão, tem sido o uso de técnicas eletroquímicas [22, 27, 36, 61]. Estas técnicas podem ser estacionárias como as curvas de polarização, potenciostáticas (controle de potencial), galvanostáticas (controle de corrente) e resistência interna negativa (controle de potencial e corrente); ou transientes, entre as quais estão os pulsos galvanostáticos e potenciostáticos, a voltametria cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica [7, 12, 15, 21, 40, 44, 50, 51, 52, 53].

As técnicas estacionárias apresentam algumas limitações, quanto à determinação da cinética, para analisar os fenômenos que ocorrem na interface metal/solução, tendo em vista a natureza complexa destes. Muitas vezes a curva de polarização obtida por estas técnicas representa apenas a etapa mais lenta do processo. Por outro lado, as análises dos resultados de técnicas transientes permitem obter maiores informações sobre a cinética dos fenômenos interfaciais.

A técnica de Voltametria Cíclica (VC) e, principalmente, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) têm sido muito utilizadas nos últimos anos para o

estudo e caracterização de filmes passivos anodicamente formados sobre metais puros e ligas em diferentes meios [7, 9, 12, 15, 21, 29, 40, 44, 48, 50, 51, 52, 53].

A voltametria cíclica com eletrodo rotatório, como uma técnica transiente, pode fornecer informações sobre reações de transferência de carga e transferência de massa, as quais poderão ser interpretadas de acordo com modelos para crescimento de filmes de óxido sobre metais e ligas metálicas, e com isso determinar a cinética desse crescimento.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é particularmente uma técnica muito poderosa e versátil e, por isso, está tendo inúmeras aplicações, como por exemplo, na medição da velocidade instantânea de corrosão, na passivação de metais, em revestimentos protetores contra a corrosão, no transporte de massa em eletrodos porosos, em inibidores de corrosão, na dissolução de metais em meios ácidos, em eletrocristalização, em fotoeletroquímica, em bioeletroquímica e outros [12, 15, 21, 40, 44, 51, 52, 53].

A técnica de EIE para caracterização de materiais semicondutores, como são em geral os filmes de óxidos, tem sido empregada em alguns trabalhos recentes que buscam elucidar o comportamento eletroquímico destes filmes com base nas propriedades semi-condutoras dos mesmos [10, 11, 20, 23, 35, 57]. O uso dessa técnica para caracterização de filmes de óxido formados anodicamente sobre metais é bastante recente. Os trabalhos têm sido realizados na tentativa de caracterizar filmes de óxido sobre alumínio anodizado, ligas de alumínio, aço inoxidável e outros metais.

Gabrielli e Keddam [20], utilizaram a técnica de EIE para avaliar o óxido formado em ligas de alumínio anodizadas, comparando os resultados obtidos por impedância com os obtidos em câmara de névoa salina. Nesse trabalho foi encontrada uma boa correlação entre os dados obtidos por impedância, em baixas frequências (1,0 a 0,01 Hz), e a susceptibilidade à corrosão nos testes convencionais de *salt spray*, após 300 h de exposição.

A composição e as propriedades eletroquímicas do óxido de titânio (anatásio), obtido a partir da decomposição térmica de oxalato-polititanato, foi estudada por Yagi *et al* [72] através de EIE e outras técnicas de análises de superfície, com objetivo de usar este óxido como um material ativo de eletrodos para baterias de lítio recarregáveis.

Como foi visto acima, técnicas eletroquímicas clássicas e outras mais modernas vem sendo empregadas no intuito de entender melhor a passividade, pela caracterização dos filmes de óxido formados sobre metais passivos. Embora se tenha alcançado consideráveis avanços, no entanto, ainda há muita discussão sobre a qualidade do filme passivo formado, a sua relação com a técnica usada para formá-lo e a resistência à corrosão por ele produzida.

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Eletrodos de Trabalho

Os materiais utilizados na preparação dos corpos de prova foram titânio comercialmente puro (ASTM gr. 2, *Torresin Titânio - Metalli*) e a liga Ti-6Al-4V (ASTM gr. 5, *Supra Alloys, Inc.*), cujas composições químicas são dadas na tabela 2.

**Tabela 2** – Composição Química do Ti (gr 2) e da liga Ti-6Al-4V.

| ASTM      | Análise Química (% em peso) |      |        |       |      |     |     |
|-----------|-----------------------------|------|--------|-------|------|-----|-----|
|           | C                           | O    | H      | N     | Fe   | Al  | V   |
| Ti gr. 2  | 0,02                        | 0,15 | 0,0041 | 0,01  | 0,04 | -   | -   |
| Ti-6Al-4V | 0,02                        | 0,16 | 0,0068 | 0,016 | 0,18 | 6,6 | 4,0 |

Os corpos de prova usados nos ensaios potenciodinâmicos e para impedância eletroquímica eram do tipo eletrodos de disco rotatórios e foram confeccionados na forma de cilindros com 0,3 cm de diâmetro e posteriormente embutidos em polietileno de ultra-alto peso molecular (*UHMWPE*).

Os eletrodos de Ti CP para os ensaios potencioestáticos foram cortados de uma chapa de titânio, na forma de prismas e com dimensões variáveis.

Todos os eletrodos foram previamente lixados com uma seqüência de lixas desde o número 400 até 4000 e polidos com pasta de diamante 0,5  $\mu\text{m}$  e suspensão de alumina 0,05 $\mu\text{m}$  e posteriormente desengraxados com acetona e álcool e imediatamente colocados nas soluções para realização dos experimentos.

### 3.2 - Soluções

Todas as soluções de trabalho foram preparadas com reagentes de grau analítico e água bidestilada, sendo elas: ácido sulfúrico 1 M e solução-tampão de fosfato, cuja composição é mostrada na tabela 3.

**Tabela 3** – Composição da Solução Tampão de Fosfato (g/L)

| NaCl | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | pH  |
|------|---|---------------------------------|-----|
| 8,77 | 2,68  | 1,36                            | 7,2 |

### 3.3 - Equipamentos

Uma célula eletroquímica convencional, com capacidade de 1 litro, equipada com eletrodo de referência de calomelano em solução de KCl saturado (ECS) e um fio de platina como contra-eletrodo, foi usada para realização dos ensaios potenciodinâmicos de voltametria cíclica e de impedância eletroquímica. Esta mesma célula foi usada nos ensaios de anodização, sendo que o contra-eletrodo de platina foi substituído por um eletrodo de grafite, e uma fonte de corrente contínua foi usada para o crescimento de filmes

Um bipotenciostato PINE modelo AFRDE5 e um registrador gráfico BBC Goerz Metrawatt XY foram usados para realizar os experimentos de voltametria.

Os experimentos de impedância eletroquímica foram realizados usando-se um analisador de resposta em frequência Solartron SI 1255 acoplado a um potenciostato/galvanostato Omnimetra, modelo PG-19.

Os óxidos formados sobre a superfície dos corpos de prova, após os experimentos, foram analisados usando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips modelo XL 20, e um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) NORAN modelo 669 A - 1SSS.

### 3.4 - Métodos

Os métodos utilizados envolveram técnicas eletroquímicas na formação dos óxidos e na avaliação da sua resistência à corrosão. O crescimento dos filmes de óxido foi feito através de ensaios de anodização e potenciodinâmicos.

Os ensaios de anodização foram realizados através da aplicação de potenciais constantes de 5 V, 10 V, 20 V, 40 V e 60 V, em uma fonte de corrente contínua, em solução 1 M de ácido sulfúrico.

Nos ensaios potenciodinâmicos, foram realizados ensaios de voltametria cíclica entre os potenciais de  $-1,0$  e  $10 V_{ECS}$  com velocidade de varredura de  $50\text{mV/s}$ , nas mesmas soluções ácidas e em solução tampão de fosfato.

As camadas de óxido obtidas por anodização foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), EDS e por espectroscopia Raman para verificar a morfologia e a microestrutura, e por voltametria cíclica (VC) e EIE para verificar a sua resistência à corrosão.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Análise Visual e por Microscopia Eletrônica dos Filmes Crescidos Sobre Titânio Comercialmente Puro

Os filmes crescidos anodicamente sobre titânio comercialmente puro, em solução de ácido sulfúrico 1 M durante 1 hora, em vários potenciais, apresentaram características diferenciadas entre si, tanto do ponto de vista da coloração quanto das suas morfologias, como pode ser visto nas micrografias e fotografias mostradas a seguir.

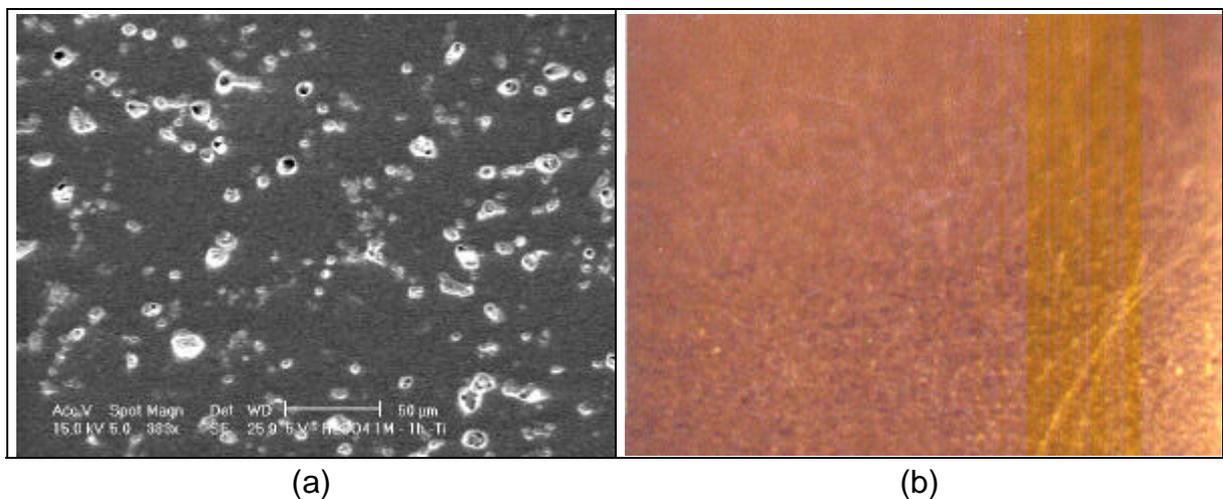


Figura 3 – Aspectos da superfície do Ti puro anodizado a 5 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M. (a) Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura, (b) Imagem fotográfica.

O filme de óxido de titânio obtido, após a anodização em meio ácido sob um potencial de 5 V, apresentou uma superfície com alta densidade de poros com diâmetros médios em torno de 10 µm, como é mostrado na micrografia da figura 3a.

Esta morfologia dos filmes de titânio também foi verificada por outros autores [51, 52, 53] que, para justificar os modelos inferidos nos diagramas de Nyquist em estudos de impedância eletroquímica, sugeriram que os filmes crescidos em solução tampão de fosfato são estruturados em dupla camada, sendo a camada externa composta de um filme poroso e a camada interna de óxido não poroso.

Neste potencial de anodização o filme obtido apresentou coloração dourada, mostrada na figura 3b. A coloração dos filmes de óxido, formados anodicamente, depende do potencial de crescimento do filme e do meio utilizado como eletrólito [17].

Na micrografia mostrada na figura 4a, a superfície de um corpo de prova anodizado a 10 V em meio ácido, verifica-se uma superfície relativamente porosa onde os diâmetros dos poros, em torno de 3  $\mu\text{m}$ , são relativamente menores do que dos corpos de prova anodizados a 5 V e no mesmo meio. Em torno das áreas mais claras (partes mais elevadas, com mais óxido) da figura é onde ocorre uma maior densidade de poros. A coloração dos corpos de prova, após a anodização a 10 V, é azul escuro e bastante homogênea em toda a superfície do eletrodo.

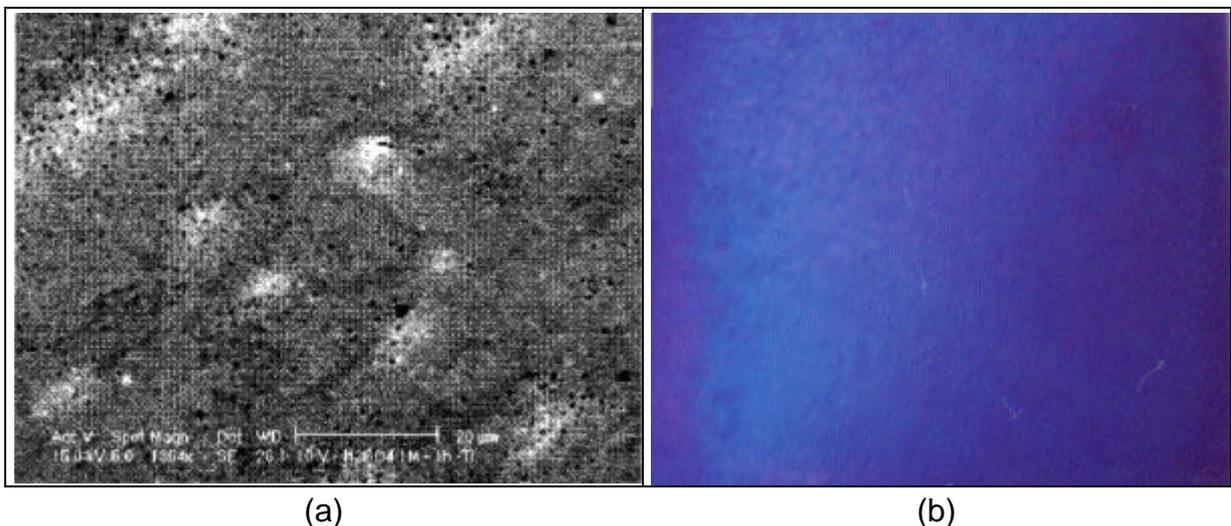


Figura 4 – Aspectos da superfície do Ti puro anodizado a 10 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M. (a) Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura, (b) Imagem fotográfica.

Os corpos de prova anodizados a 20 V apresentaram um filme com porosidade semelhante aos anodizados a 10 V, tanto na sua densidade quanto o diâmetro dos poros, como mostra a figura 5a. As diferenças entre estas duas condições estão na coloração e na textura do filme. A figura 5b mostra os corpos de prova anodizados a 20 V, onde a coloração dos corpos de prova é azul claro, se comparado com a tonalidade de azul dos corpos de prova anodizados a 10 V.

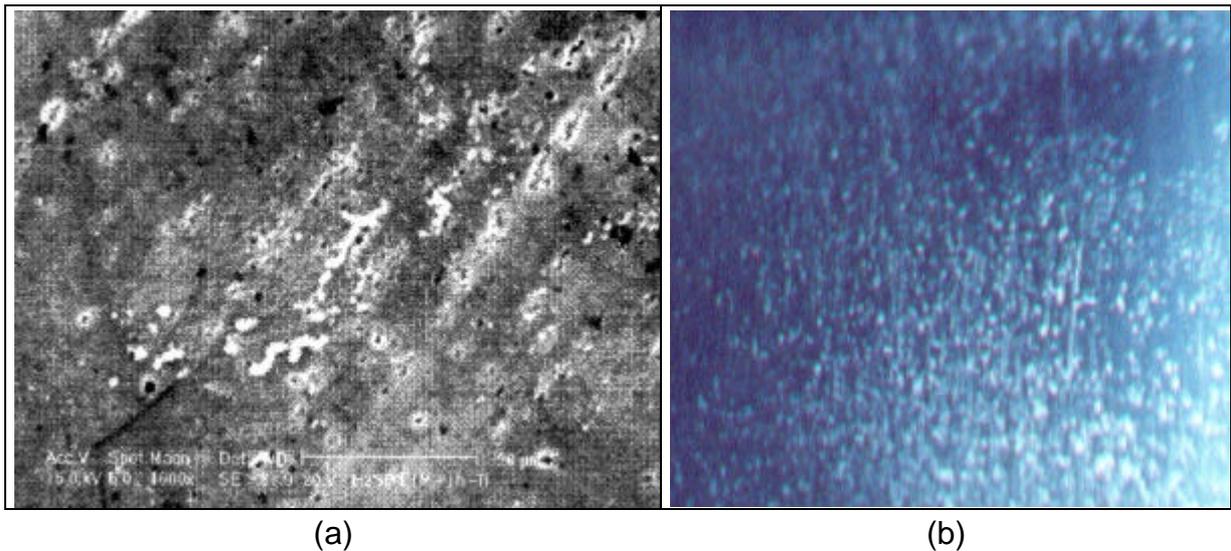


Figura 5 – Aspectos da superfície do Ti puro anodizado a 20 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M. (a) Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura, (b) Imagem fotográfica.

Na superfície dos corpos de prova anodizados a 40 V, mostrada na figura 6b, verifica-se a presença de um filme de coloração amarelo ouro.

Analisando a micrografia da figura 6a pode-se verificar que a densidade de poros é bem menor do que nas figuras anteriores e a textura do filme mais elevada, evidenciando a presença de um filme de maior espessura.

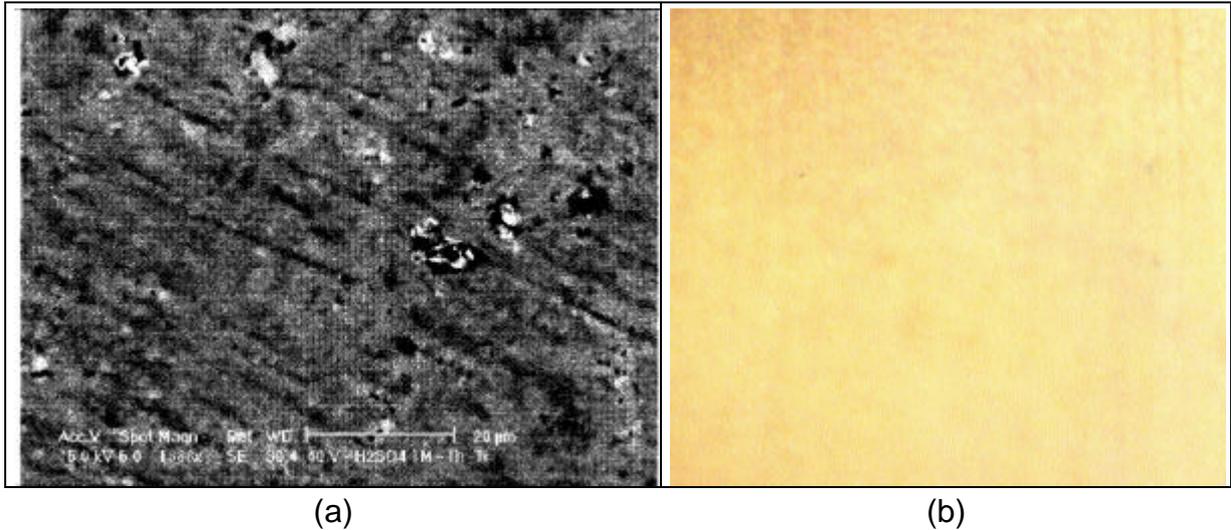


Figura 6 – Aspectos da superfície do Ti puro anodizado a 40 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M. (a) Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura, (b) Imagem fotográfica.

Na figura 7 é mostrada a superfície de um corpo de prova anodizado a 60 V, onde na micrografia da figura 7a visualiza-se a presença de um filme de óxido relativamente pouco poroso, se comparado com as condições dos ensaios anteriores, e uma textura que sugere a presença de um filme de maior espessura. Nestas condições de anodização forma-se um filme de coloração rosa púrpura como pode ser visto na figura 7b.

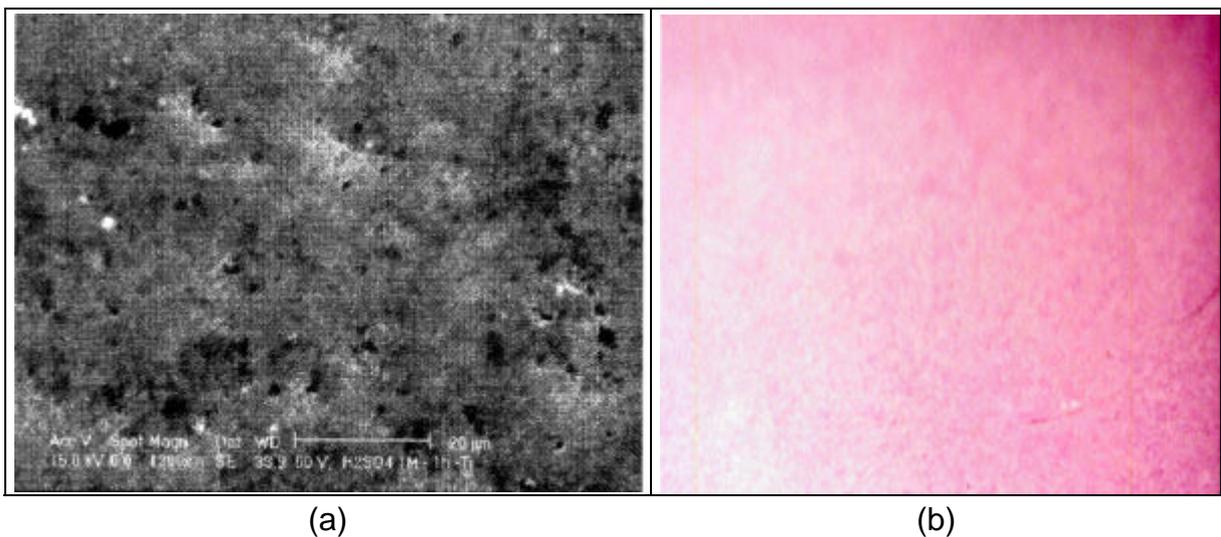


Figura 7 – Aspectos da superfície do Ti puro anodizado a 60 V, em solução de ácido sulfúrico 1 M. (a) Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura, (b) Imagem fotográfica.

Na figura 8 os corpos de prova anodizados a 5, 10, 20, 40 e 60 V são vistos em conjunto para mostrar a diferença de cores obtida quando os ensaios são realizados em diferentes condições de potencial, em ácido sulfúrico 1 M e anodizados durante 1 hora.

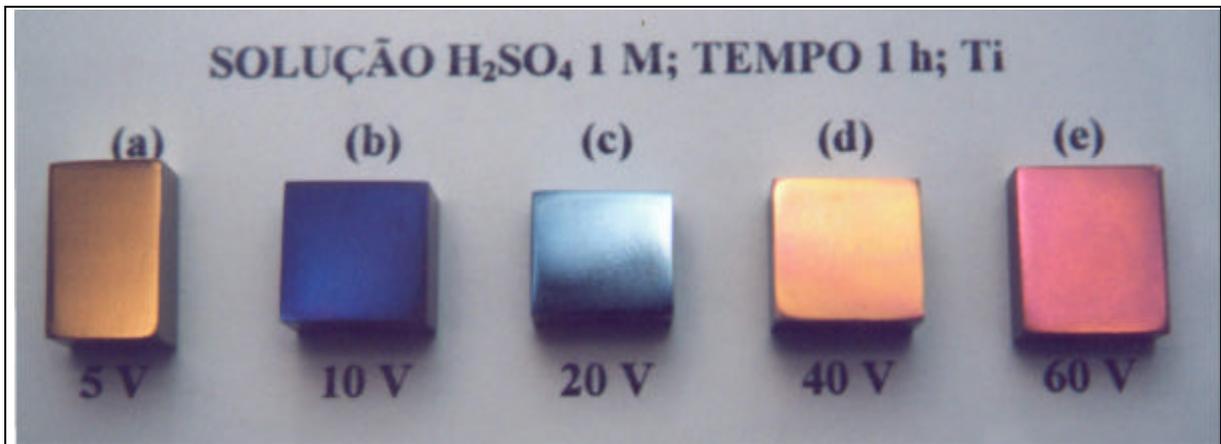


Figura 8 – Aspectos da superfície do Ti puro anodizado, em solução de ácido sulfúrico 1 M; (a) 5 V, (b) 10 V, (c) 20 V, (d) 60 V.

Fica evidente que a coloração dos corpos de prova depende do potencial aplicado e, portanto, pode estar relacionado com a natureza do óxido e sua estrutura ou com sua espessura, pois todas as demais condições de realização dos experimentos foram mantidas constantes.

Segundo FERDIANE *et al* [17], os filmes de óxido de titânio obtidos por oxidação anódica em meio ácido são de estrutura complexa devido à formação de muitos óxidos e sub-óxidos cristalizados em diferentes sistemas cristalinos. Segundo o trabalho citado, o óxido predominante é o  $\text{TiO}_2$  com três formas cristalográficas: o anatásio (estrutura quadrática  $C_5$ ), o rutilo (estrutura quadrática  $C_4$ ) e a brookita (estrutura orto-rômbica  $C_{21}$ ), sendo que o rutilo é a forma estável termodinamicamente à temperatura ambiente. A presença de sub-óxidos do tipo  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (ortorrômbico),  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (monoclínico) e as fases de *Magneli*  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  (com  $4 \leq n < 10$ ) ou  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ , estaria associada ao meio, tipo e concentração do ácido, o potencial utilizado no crescimento do filme e tempo de anodização. [13, 16, 17, 48].

Como a concentração do ácido utilizada em todos os experimentos foi 1 M, a coloração dos filmes crescidos anodicamente em diferentes potenciais deve estar associada a diferentes espessuras obtidas, a composição e a morfologia da camada oxidada.

## 4.2 – Microscopia do Filme Crescido Sobre a Liga Ti-6Al-4V

As figuras a seguir mostram a superfície dos corpos de prova da liga Ti-6Al-4V, anodizados em solução 1 M de ácido sulfúrico, durante 1 hora sob potenciais de 2, 6 e 8 V. Os filmes de óxido crescidos sobre os corpos de prova desta liga, em potenciais superiores a 8 V, mostraram coloração descontínua com surgimento de manchas sobre a superfície.

A figura 9a mostra a superfície de um corpo de prova, da liga Ti-6Al-4V, anodizado a 2 V com aumento de 500X e a figura 9b mostra a superfície do mesmo corpo de prova aumentado 2000X. Nestas micrografias pode-se constatar que o filme de óxido que se forma apresenta uma superfície com alta densidade de poros, onde os poros têm diâmetro médio em torno de 2  $\mu\text{m}$ . Esta morfologia de filme se verifica em todas as amostras ensaiadas em potenciais inferiores a 2 V.

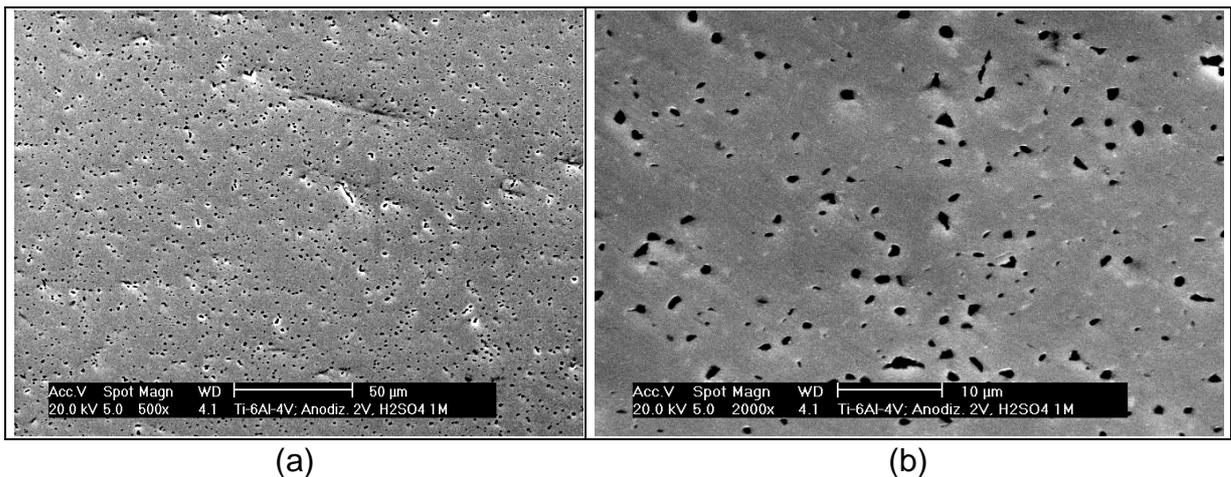


Figura 9 – Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Ti-6Al-4V anodizada a 2 V; (a) Aumento de 500x, (b) Aumento de 2000x.

As micrografias da figura 10 mostram que o filme que se forma a 6 V é bem menos poroso que o filme formado a 4 V, sendo o tamanho dos poros da mesma ordem de grandeza.

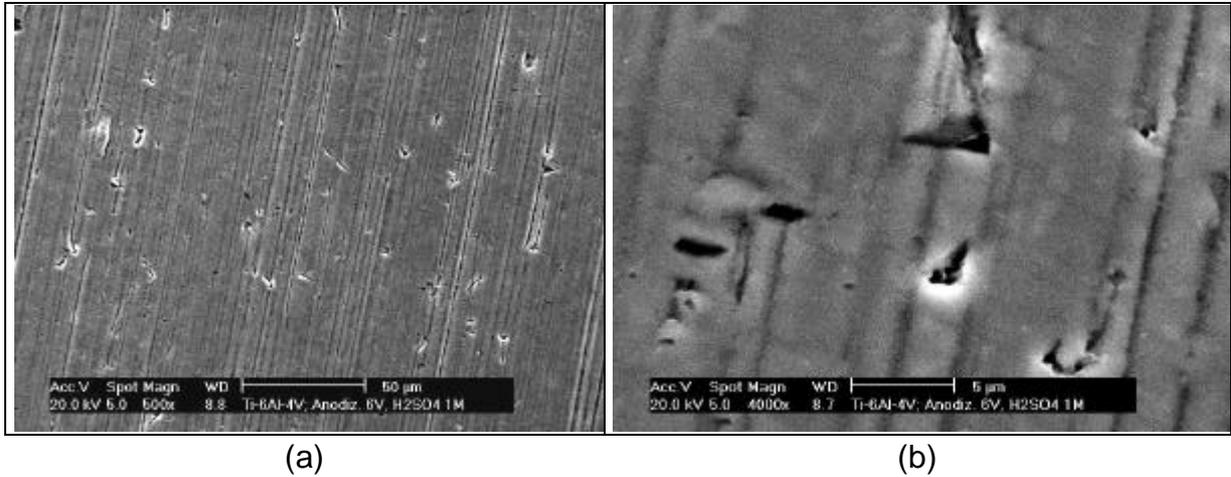


Figura 10 – Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Ti-6Al-4V anodizada a 2 V; (a) Aumento de 500x, (b) Aumento de 4000x.

O filme formado a 8 V apresenta uma baixa densidade de poros, se comparada à porosidade dos filmes das figuras 9 e 10 mostradas acima.

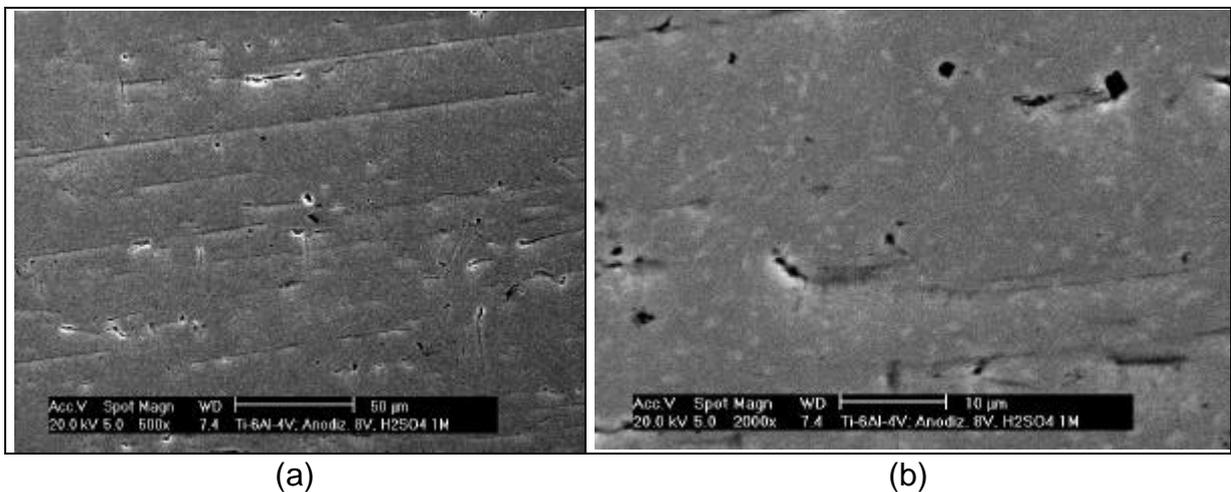


Figura 11 – Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Ti-6Al-4V anodizada a 8 V; (a) Aumento de 500x, (b) Aumento de 2000x.

Em todos os ensaios realizados nestas condições os filmes formados são de coloração amarela. Os filmes formados em potenciais inferiores a 10 V sobre o

titânio comercialmente puro também correspondem às mesmas cores. Este fato indica que os filmes formados sobre o titânio e ligas a base de titânio, em potenciais de até 10 V, devem ter espessura ou composição semelhantes, os quais podem determinar a cor do filme que se forma.

### 4.3 – Análise por EDS do Titânio Puro Anodizado.

A figura 12 mostra o espectro EDS do titânio comercialmente puro anodizado em ácido sulfúrico 1 M durante 1 hora sob um potencial de 10 V.

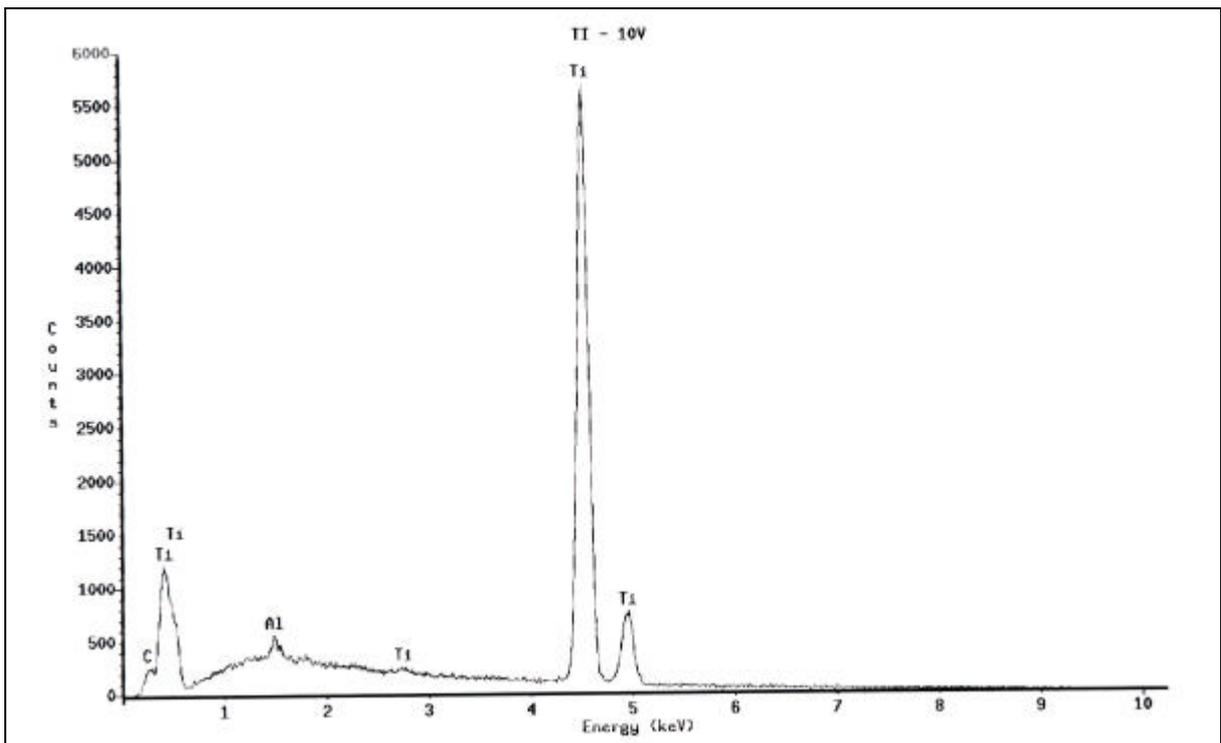


Figura 12 – Espectro de EDS do Ti CP anodizado a 10 V, em ácido sulfúrico.

Neste espectro, aparecem os picos de maior intensidade característicos do titânio e picos de baixa intensidade associados ao carbono e ao alumínio.

Os picos atribuídos ao carbono (C) e ao alumínio (Al) são atípicos para amostras de titânio comercialmente puro. A presença dos mesmos pode ser decorrente do processo de preparação dos corpos de prova, onde o pico do carbono estaria associado ao material de polimento (pasta de diamante) ou outra contaminação, enquanto que o pequeno pico correspondente ao alumínio poderia ser atribuído a outro material de polimento dos corpos, que neste caso foi alumina.

#### 4.4 – Análise por EDS da Liga Ti-6Al-4V não Anodizada e após Anodização.

A figura 13 mostra o espectro EDS de um corpo de prova da liga Ti-6Al-4V após o polimento com suspensão de alumina e pasta de diamante, antes do processo de anodização.

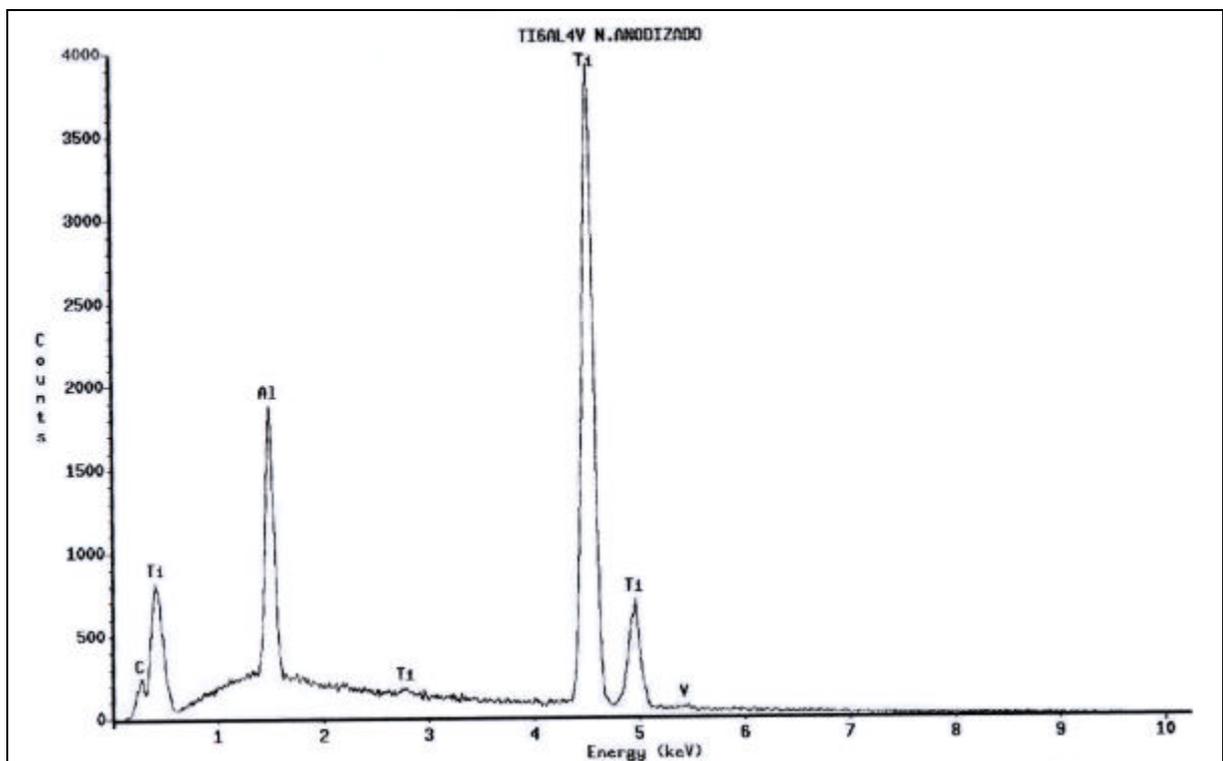


Figura 13 – Espectro de EDS da liga Ti-6Al-4V não anodizado.

Verifica-se neste espectro os picos correspondentes aos elementos da liga titânio (Ti), alumínio (Al) e vanádio (V) e outro espúrio de menor intensidade correspondente ao carbono (C), que pode ser atribuído ao material de polimento ou solvente usado no desengraxe dos corpos de prova.

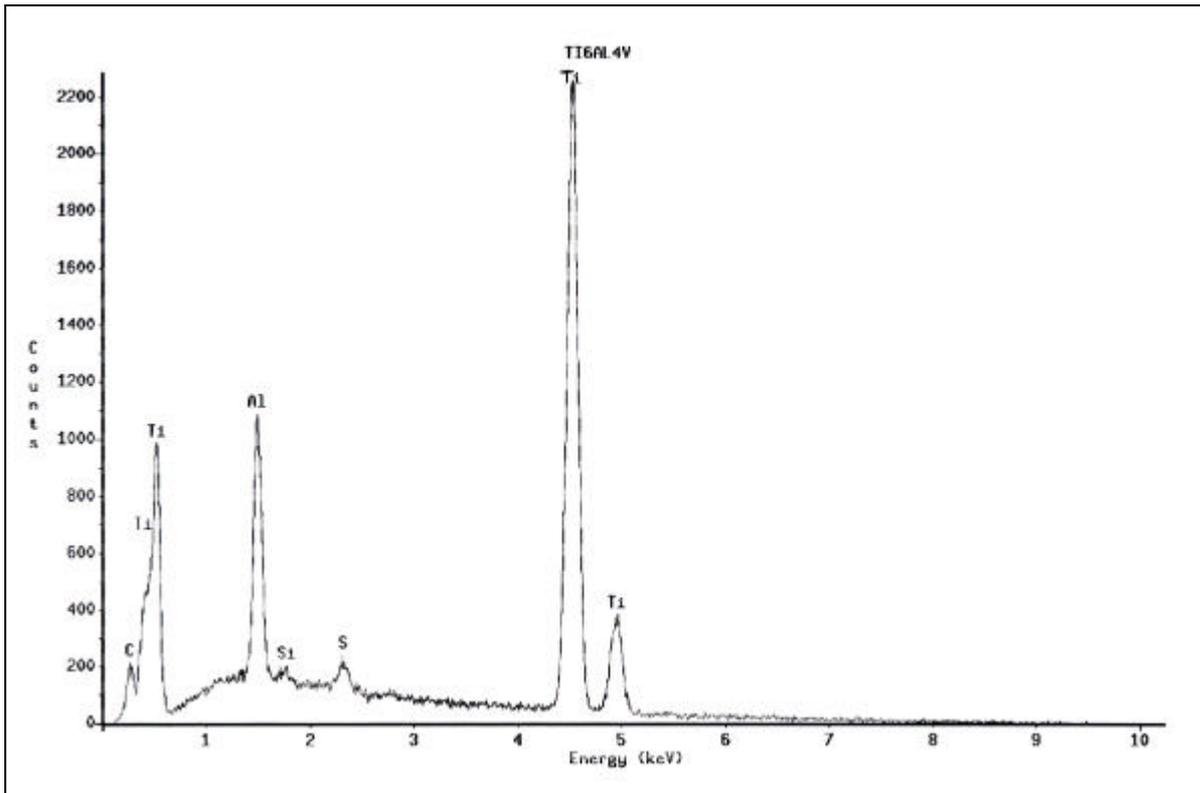


Figura 14 – Espectro de EDS da liga Ti-6Al-4V anodizada a 10 V, em ácido sulfúrico.

Os picos atribuídos ao titânio (Ti) e ao alumínio (Al), que aparecem em destaque na análise, indicam que óxido crescido a partir desta liga é constituído essencialmente por estes elementos. A ausência do elemento vanádio, que é constituinte do metal base e não foi detectado na análise do óxido, pode ser indicativo de uma dissolução preferencial desse elemento ou de seu óxido na superfície da liga ou a uma oxidação pouco eficiente do mesmo.

A presença dos picos de menor intensidade, correspondentes ao carbono e ao silício, pode ser atribuída ao material de lixamento e polimento, enquanto que o pico do elemento enxofre é atribuível ao eletrólito (ácido sulfúrico), cujo ânion talvez tenha sido incorporado ao filme durante a anodização.

A incorporação de elementos do eletrólito no filme de óxido, durante o processo de anodização, foi verificado em vários estudos [15, 58, 59, 63, 69, 70] que constataram, através de diferentes técnicas de análises (AFM, TEM, XPS, XRD, RBS e outras), que o filme pode conter quantidades consideráveis de elementos

componentes da solução. O que ainda não está bem esclarecido é em que condições de formação do filme estes componentes do eletrólito se incorporam mais facilmente ao óxido.

Chama atenção o fato de não aparecer o pico correspondente ao oxigênio. Deve ser, provavelmente, devido ao fato de estes filmes de óxido serem relativamente finos (óxidos crescidos a menos de 10 V). Com isto a análise EDS deve ter incluído parte do substrato metálico e o pico característico do oxigênio não ter sido detectado em função do volume de material analisado.

#### 4.5 – Espectroscopia Raman de Ti Puro e da Liga Ti-6Al-4V Anodizados.

As figuras 15 e 16 mostram, respectivamente, os espectros Raman do óxido formado em corpos de prova de titânio grau 2 e grau 5, anodizados em ácido sulfúrico 1 M durante 1 hora sob potenciais de 10 e 6 V, respectivamente. Ao contrário dos resultados de EDS, com a espectroscopia Raman não se espera o aparecimento de sinais do substrato, pois o material metálico não reage a este tipo de espectroscopia.

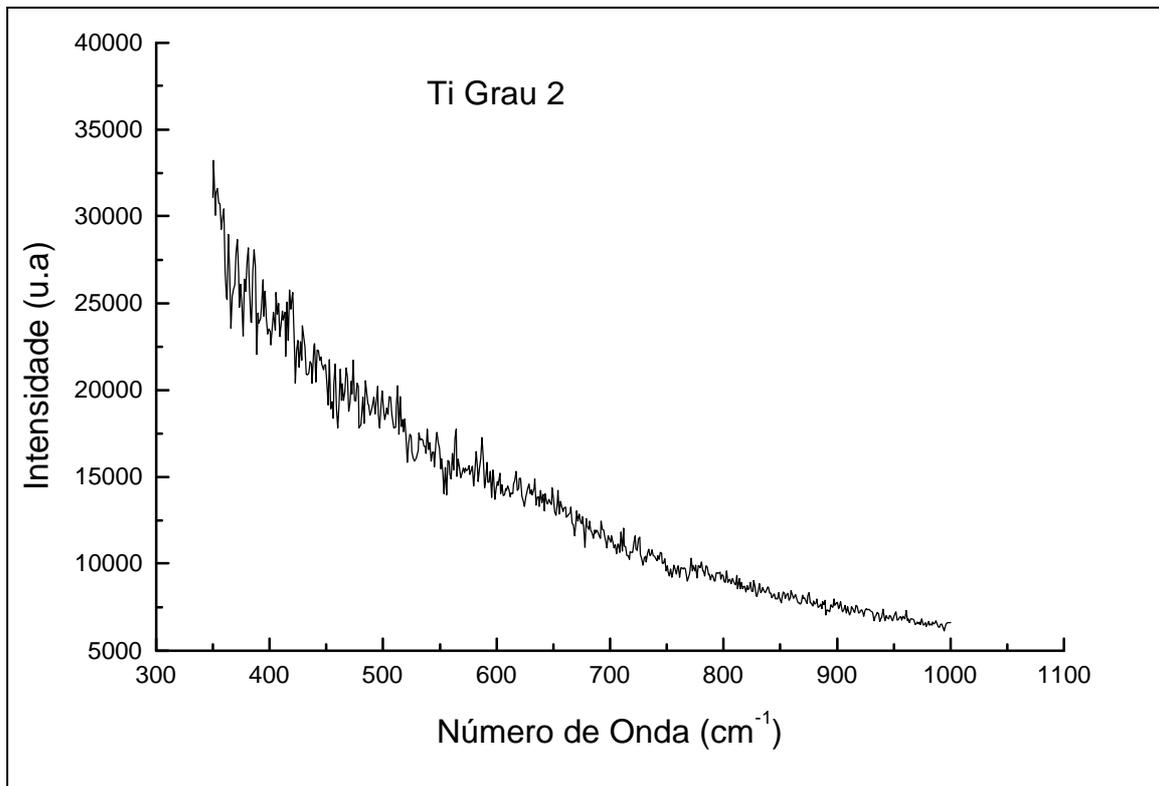


Figura 15 – Espectro Raman do Ti puro anodizado a 10 V, em ácido sulfúrico.

A avaliação de óxidos de titânio através da análise de espectroscopia Raman ficou, no entanto, prejudicada tendo em vista que a estrutura dos óxidos e sub-óxidos formados podem transformar-se em rutilo sob a ação do feixe de raio *laser*. Esta transformação foi sugerida nos estudos realizados por Ferdiani *et al* [17] que também usou a análise Raman para o estudo de óxidos de titânio anodicamente crescidos, não obtendo uma boa definição neste tipo de análise.

No espectro mostrado na figura 16 se verificam duas pequenas deformações entre 450 e 500  $\text{cm}^{-1}$  e entre 600 e 680  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem às faixas onde se localizariam os picos correspondentes aos principais óxidos de titânio como o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , segundo os estudos realizados por Ohtsuka e Sato [48], em meio ácido e em solução neutra de fosfato, e por Shibata [60], para óxidos crescidos em solução de ácido sulfúrico 0,5 M, os quais encontraram picos com melhor definição que nos estudos realizados por Ferdiani.

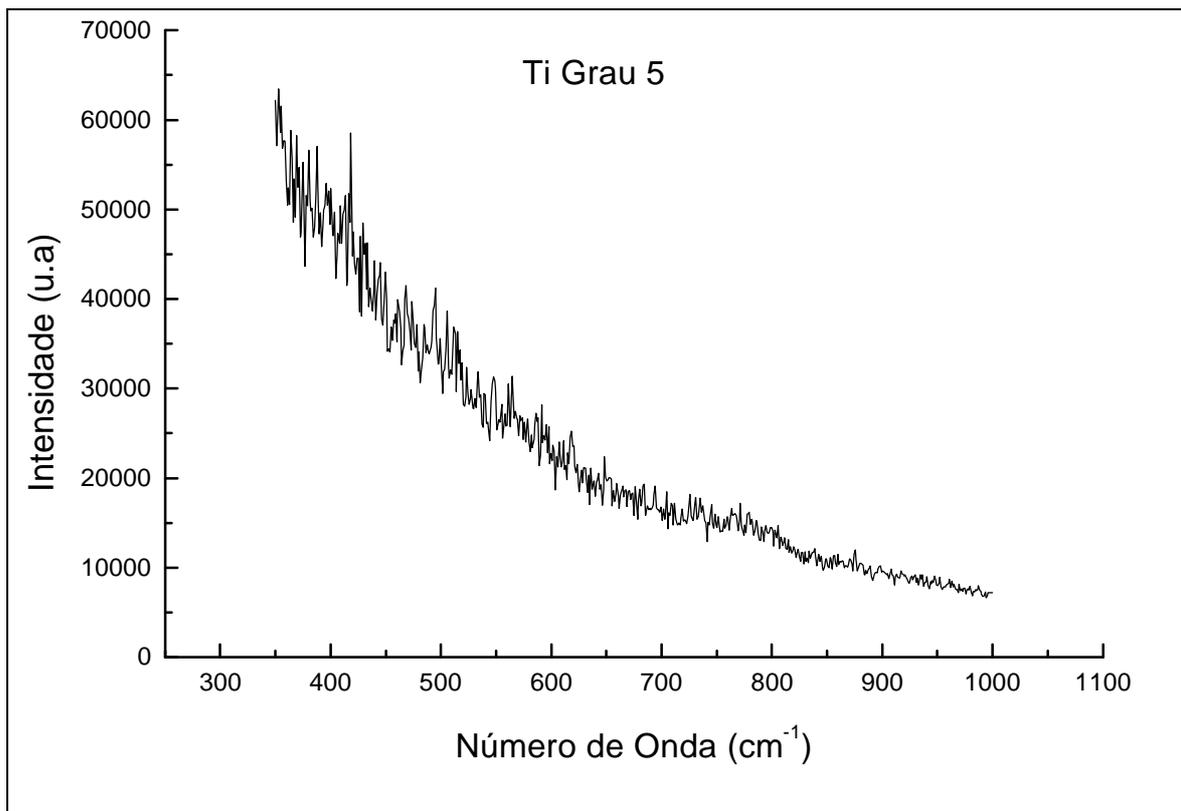


Figura 16 – Espectro Raman do Ti-6Al-4V anodizada a 6 V, em ácido sulfúrico.

O Espectro Raman da liga também apresenta uma baixa definição dos picos correspondentes aos óxidos de titânio e dos elementos que compõem a liga.

A análise da figura 16 mostra uma deformação na curva, na região entre 710 e 830  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à região onde deveriam se encontrar os picos dos óxidos dos elementos de liga que compõem este material, e na faixa entre 450 e 500  $\text{cm}^{-1}$  para os óxidos de Ti. Portanto, apesar desta técnica ser considerada muito sensível à presença de pequenas quantidades de compostos, não se mostrou neste estudo adequada para discernimento do tipo ou natureza dos óxidos formados.

#### **4.6 – Voltametria Cíclica do Titânio Puro e da Liga Ti-6Al-4V, em Ácido Sulfúrico.**

Foram obtidos voltamogramas com o titânio puro e a liga de titânio, em ácido sulfúrico. Todos os ensaios foram realizados em duplicata, sendo que antes de cada ensaio os corpos de prova, na forma de disco e com diâmetro de 0,3 cm (área 0,07 cm<sup>2</sup>), foram polidos até alumina 0,1 µm e desengraxados com acetona e álcool e imediatamente colocados no meio para a realização dos ensaios.

Não foi feita a redução catódica prévia do filme de óxido formado ao ar, para evitar a formação excessiva de hidretos metálicos, que é característica para materiais à base de titânio em potenciais suficientemente catódicos [55].

Todos os ensaios foram realizados sem rotação do eletrodo, em condições estáticas.

As curvas voltamétricas para o Ti em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, mostradas na figura 17, foram obtidas na faixa de potencial entre -1 V<sub>ECS</sub> e 10 V<sub>ECS</sub> com uma velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>, sendo os ensaios realizados a partir do potencial de corrosão, que é da ordem de -0,350 V<sub>ECS</sub>, e os eletrodos foram polarizados primeiramente no sentido dos potenciais anódicos e invertendo a varredura em 10 V<sub>ECS</sub> estendendo-se o ciclo até -1 V<sub>ECS</sub>; segue-se a varredura por mais 4 ciclos, sendo que após o 4º ciclo a forma do voltamograma se mantém aproximadamente constante.

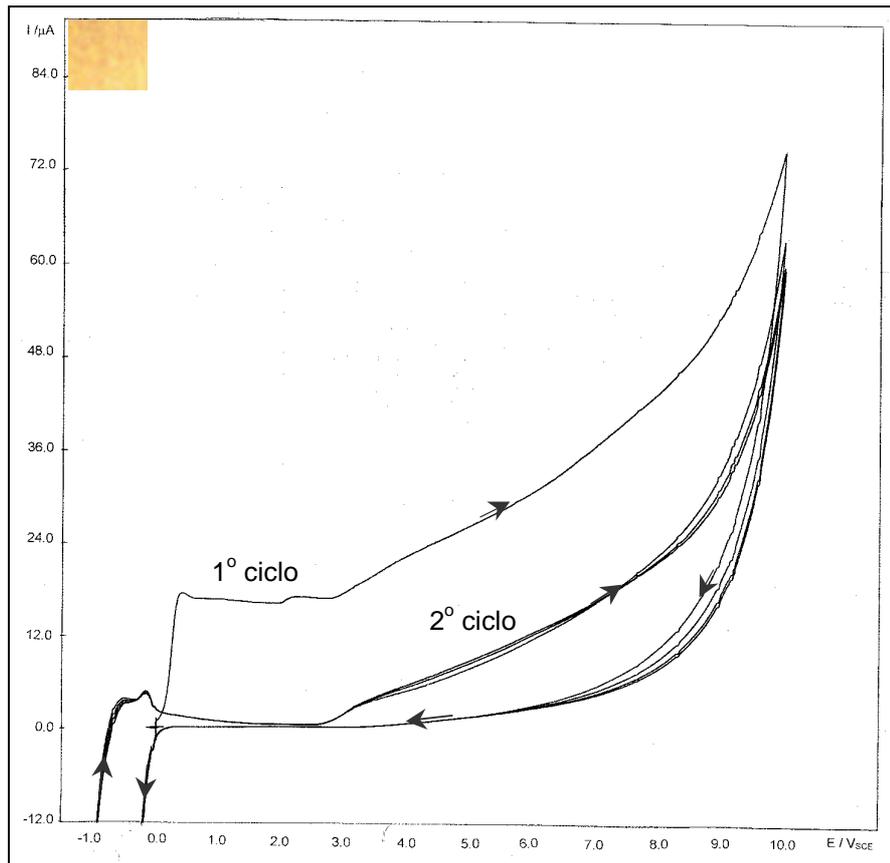


Figura 17 – Voltamograma do Ti puro em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Analisando a figura 17 se verifica que no primeiro ciclo, entre os potenciais anódicos de 0 e  $3 \text{ V}_{\text{ECS}}$ , aparece um patamar onde a densidade de corrente se mantém praticamente constante em torno de  $18 \mu\text{A}$  e que pode ser associado ao crescimento do filme de óxido pré-existente e/ou sua substituição por um novo filme na superfície do corpo de prova.

A partir de  $3 \text{ V}_{\text{ECS}}$  deve iniciar o desprendimento de  $\text{O}_2$ , segundo Ohtsuka e Otsuki [49] que estudaram as propriedades semicondutoras do filme crescido sobre titânio puro em solução de ácido sulfúrico  $0,1 \text{ M}$ . Também nas pesquisas de Azumi e Seo [3], com titânio puro em solução alcalina de borato, se verificou o surgimento de um pico anódico a partir deste potencial, em ambos os casos, atribuído a reação de liberação do oxigênio. Este fato fica evidente, tanto que a varredura reversa vota “por baixo” indicando que não se trata de um processo de dissolução. Além do mais, a queda abrupta na corrente, na volta, indica uma corrente capacitiva importante e/ou uma alta resistência no filme.

A partir do segundo ciclo fica definida uma região de passividade entre 1,5 e 2,5  $V_{ECS}$  e surgem dois picos anódicos sendo o primeiro a - 0,25  $V_{ECS}$  e o segundo pico a 2,5  $V_{ECS}$ .

O primeiro pico pode ser explicado pela reação de oxidação do hidrogênio adsorvido ou incorporado ao filme de óxido em potenciais catódicos e o segundo pico dever estar associado a uma mudança de fase do óxido ou sua recristalização, como foi sugerido por outros pesquisadores [50].

Verifica-se que a partir do 2º ciclo a corrente possui valores significativamente inferiores ao 1º ciclo, o que mostra que o filme formado no primeiro ciclo não se dissolve apreciavelmente no decorrer da varredura catódica. Ao contrário, mantém o metal protegido e não cresce mais nos ciclos subseqüentes, embora não impeça a reação de liberação de  $O_2$ , que parece ocorrer com a mesma cinética no 2º ciclo, como no 1º.

Ao se considerar que a carga toda (descontada aquela devido à reação de  $O_2$ ) é devida à formação do filme anódico, no 1º ciclo, pode-se calcular um valor de aproximadamente 50  $mC/cm^2$  até o máximo valor de potencial aplicado (10 V), o que em termos de espessura equivale a algumas dezenas de nm. Outros autores [13, 24, 60, 66] têm apontado uma taxa de crescimento de óxido sobre titânio entre 2,0 e 3,3 nm/V o que corresponde a uma mesma ordem de grandeza dos valores aqui inferidos. Dunn e Raghavan [13], em estudos realizados com a liga Ti6Al4V em ácido sulfúrico, determinaram a espessura de filmes através da técnica de RBS, e concluíram que a taxa de crescimento do filme situa-se entre 2,0 e 2,3 nm/V para um tempo de anodização de até 30 minutos, enquanto que Marino [42] encontrou cargas de cerca de 30  $mC$  para o crescimento do óxido sobre a liga Ti6Al4V, em soluções de Ringer, para um potencial final de 5 V.

Os voltamogramas para a liga Ti6Al4V em  $H_2SO_4$ , mostrados na fig. 18, foram também obtidos na faixa de potencial entre -1  $V_{ECS}$  e 10  $V_{ECS}$  com uma velocidade de varredura de 50  $mV.s^{-1}$ , sendo os ensaios realizados a partir do potencial de corrosão e os eletrodos polarizados inicialmente no sentido dos potenciais anódicos.

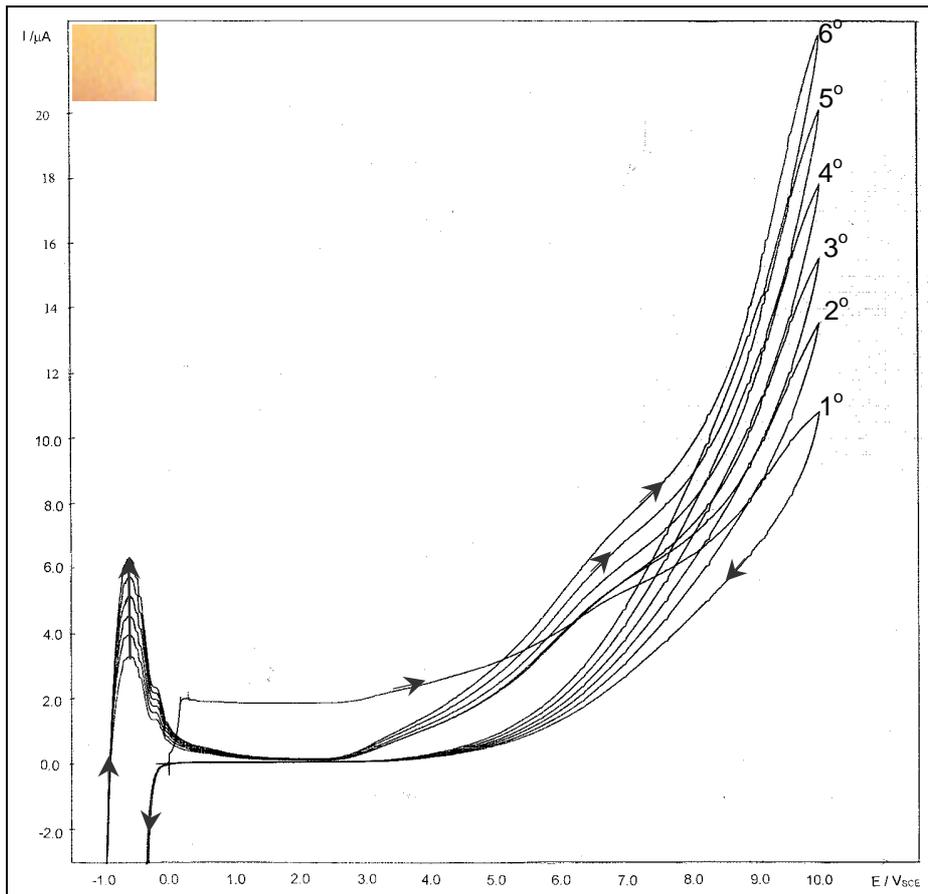


Figura 18 – Voltamograma da liga Ti-6Al-4V em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Analisando a figura 18, se pode verificar que no primeiro ciclo, entre os potenciais anódicos de 0 e  $2,7 \text{ V}_{\text{ECS}}$ , aparece um patamar onde a corrente se mantém constante em torno de  $2 \mu\text{A}$ , o que pode ser associada ao crescimento do filme de óxido na superfície do corpo de prova. Note-se que esta densidade de corrente é muito menor que no caso do Ti puro, o que provavelmente está associado à presença de elementos de liga no filme formado, principalmente ao Al conhecido formador de filme em ácido sulfúrico.

A partir do segundo ciclo fica definida uma região de correntes muito baixas entre  $0,02$  e  $3 \text{ V}_{\text{ECS}}$  e surgem dois picos anódicos sendo o primeiro, desdobrado em dois, aproximadamente a  $-0,75 \text{ V}_{\text{ECS}}$ , e o segundo pico obtido em potenciais superiores a  $3 \text{ V}_{\text{ECS}}$ .

O primeiro pico pode ser explicado pela reação de oxidação do hidrogênio adsorvido ao filme de óxido ou ao metal em potenciais catódicos e o segundo pico dever estar associado a uma mudança de fase do óxido ou sua recristalização.

Também para este caso, o processo de liberação de  $O_2$  inicia-se em torno de 3 V. Ao contrário do que se observa no caso do Ti puro, esta reação fica mais facilitada a cada ciclo, embora em baixos potenciais a corrente continue bastante pequena. Este comportamento deve estar associado à formação de defeitos pontuais, em cada ciclo, que devem modificar as características semicondutoras do filme formado. Mesmo assim, os valores de corrente da reação de oxigênio ainda não chegam àqueles observados em Ti puro, o que indica que este filme sobre aliga deve possuir características mais isolantes.

#### 4.7 – Voltametria Cíclica do Titânio Puro e da Liga Ti-6Al-4V, em Solução-Tampão de Fosfato.

As figuras 19 e 20 mostram os voltamogramas dos ensaios realizados com o Ti comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V, em solução-tampão de fosfato.

Na figura 19, é mostrado o resultado dos ensaios realizados com Ti CP, iniciando-se o primeiro ciclo de varredura a partir do potencial de circuito aberto no sentido dos potenciais anódicos, onde se pode verificar que a corrente aumenta e depois se mantém constante a aproximadamente  $12 \mu\text{A}$ , desde o potencial de  $2 \text{ V}_{\text{ECS}}$  até valores de  $5 \text{ V}_{\text{ECS}}$ . Nesta fase, provavelmente, ocorre o crescimento do filme de óxido previamente existente na superfície do corpo de prova.

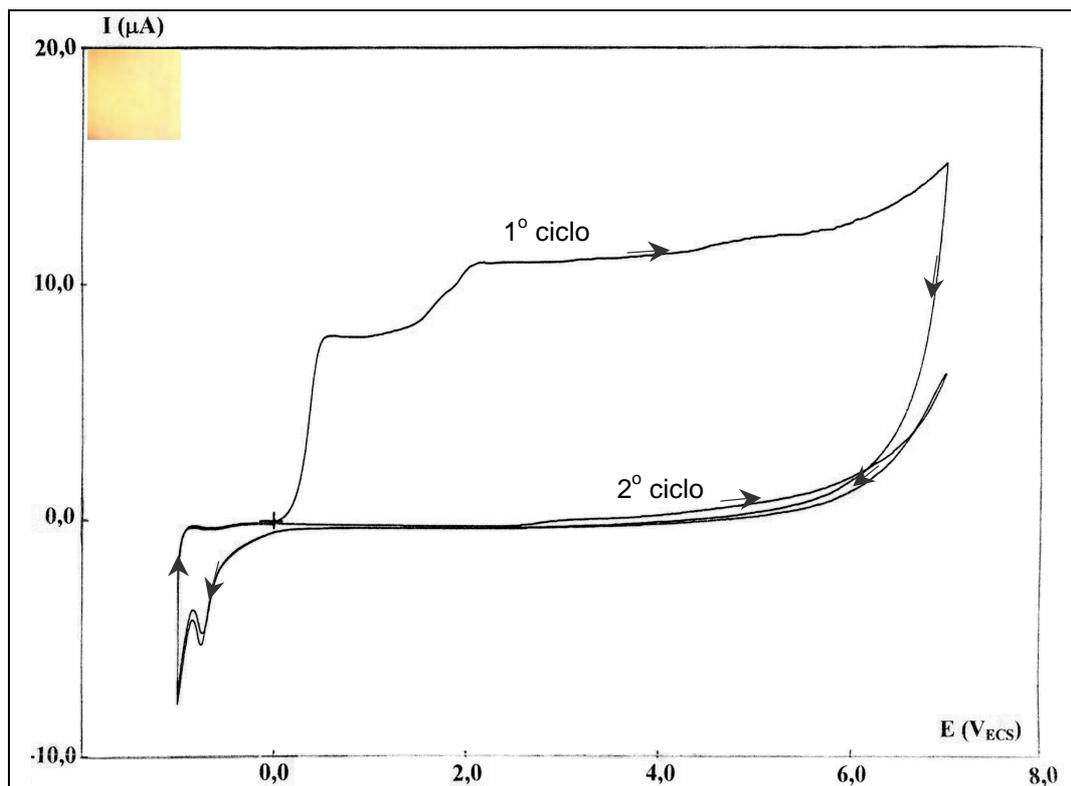


Figura 19 – Voltamograma do Ti em solução fosfática, velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Verifica-se a sobreposição de um segundo pico anódico, em potenciais maiores que  $1 \text{ V}_{\text{ECS}}$ , durante a realização do primeiro ciclo de varredura, que pode ser atribuído a uma mudança de fase do óxido ou sua estrutura. A existência de dois

patamares de corrente também poderia ser atribuível a duas camadas de diferentes óxidos, uma mais compacta e outra mais porosa [50].

O voltamograma mostrado na figuras 20 foi obtido para a liga Ti-6Al-4V em solução-tampão de fosfato.

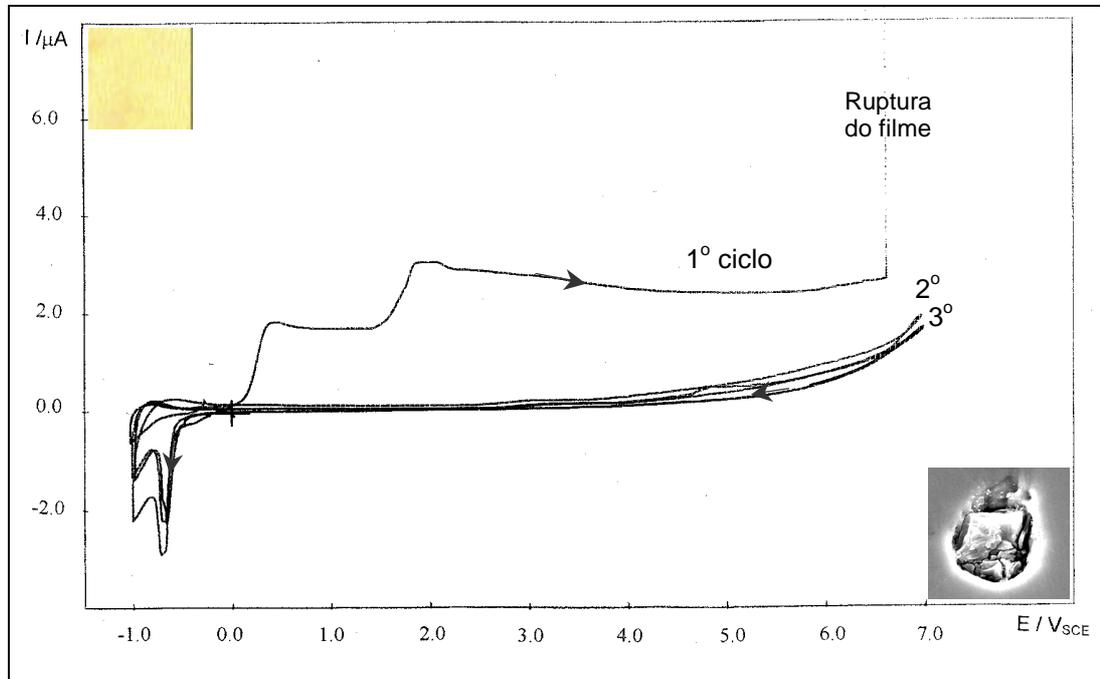


Figura 20 – Voltamograma da liga Ti-6Al-4V em solução fosfática, velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$

O primeiro ciclo mostra uma densidade de corrente em torno de  $2 \mu\text{A}$  entre os potenciais de  $0 \text{ V}_{\text{ECS}}$  e  $1,5 \text{ V}_{\text{ECS}}$  e outro patamar a partir deste valor até  $7 \text{ V}_{\text{ECS}}$ , sendo este ciclo o responsável pelo crescimento do filme de óxido já existente na superfície do corpo de prova. Também aqui se poderia especular sobre a existência de um possível filme bi-camada, o qual seria necessário comprovar.

Em potenciais superiores a  $7 \text{ V}_{\text{ECS}}$  eventualmente ocorre a ruptura do filme de óxido, durante o primeiro ciclo de varredura como se observa neste gráfico pelo aumento abrupto da corrente, e verifica-se o surgimento de pites como o mostrado na mesma figura.

O estado passivo, após o primeiro ciclo, mantém-se entre potenciais em torno de  $-0,250 \text{ V}_{\text{ECS}}$  até aproximadamente  $6 \text{ V}_{\text{ECS}}$ , para ambos os ciclos.

Após os ensaios de voltametria cíclica, tanto em solução ácida como em solução fosfática, verifica-se a formação de um filme de óxido amarelo sobre a superfície dos eletrodos como mostram as fotos inseridas nas figuras de voltametria.

A ruptura do filme que ocorre nos ensaios realizados em solução-tampão de fosfato, tanto no eletrodo de Ti quanto no eletrodo de Ti-6Al-4V, deve-se à presença de cloreto na composição do eletrólito, e esta ruptura tem como consequência a formação de pites, como pode ser visualizado no detalhe inferior mostrado na figura 20.

Chama a atenção, no entanto, que os primeiros ciclos de voltametria para os dois materiais apresentam correntes significativamente menores neste meio quando comparado aos do Ti puro em ácido sulfúrico. Isto poderia estar associado ao fato de que, neste meio, o filme crescido é muito mais resistente, pois deve ser formado usando muito menos carga e, portanto, deve ser mais fino. Outro fato importante que se observa, é que não se encontra vestígio muito significativo da reação de evolução de  $O_2$ . Como dito acima, o único aumento importante da corrente neste meio se deve a eventual nucleação e crescimento de pites, atribuídos à presença de cloreto na solução.

Mesmo nos ciclos subsequentes não se verifica o aumento da corrente nos potenciais de liberação de oxigênio, o que mostra as características isolantes do filme formado.

O surgimento de dois picos na região de potenciais catódicos, tanto no titânio puro quanto para a liga de titânio, em solução tampão de fosfato, sugere a ocorrência de dois fenômenos físico-químicos associados à superfície do eletrodo. No Ti puro os dois picos catódicos ocorrem a  $-0,3 V_{ECS}$  e  $-0,5 V_{ECS}$ , respectivamente, e na liga Ti-6Al-4V os picos catódicos ocorrem a  $-0,7 V_{ECS}$  e  $-1 V_{ECS}$ . Este fato também foi verificado por Azumi e Seo [3], em estudos do óxido de titânio formado em solução alcalina de borato. No referido trabalho, os autores sugeriram que o primeiro pico catódico está associado a uma redução parcial do filme de óxido formado ou a uma dissolução de sub-óxidos de menor valência como  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_3O_5$  e  $Ti_2O_3$  ou óxidos hidratados, e o segundo pico catódico estaria associado à reação de redução do íon  $H^+$ .

## 4.8 – Impedância Eletroquímica do Titânio Puro e da Liga Ti-6Al-4V.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode fornecer informações importantes sobre resistência do eletrólito, resistência do filme de óxido, capacitância do filme e outros fenômenos físico-químicos que podem estar presentes ou associados ao eletrodo de trabalho.

Na maioria dos estudos realizados por EIE [49, 51, 52, 53, 66, 70], em óxidos crescidos sobre titânio e ligas de titânio, se admite dois tipos de morfologia do filme de óxido formado para explicar os resultados obtidos. Um dos modelos apresentados propõe que o filme formado seria uma camada de óxido contínua e uniforme sobre o metal base como mostra o esquema da figura 21 (a), e o outro supõe que o filme seria constituído de duas camadas sendo a externa porosa e a camada interna não porosa como mostra a figura 21 (b). A predominância de um destes modelos ou do outro, depende do meio, potencial de crescimento do filme e/ou do tempo de imersão. Os circuitos equivalentes representativos destes modelos são constituídos dos seguintes elementos:  $R_{sol}$  (resistência do eletrólito),  $R_f$  e  $C_f$  (resistência e capacitância do filme, respectivamente),  $R_p$  e  $C_p$  (resistência e capacitância de camada porosa, respectivamente).

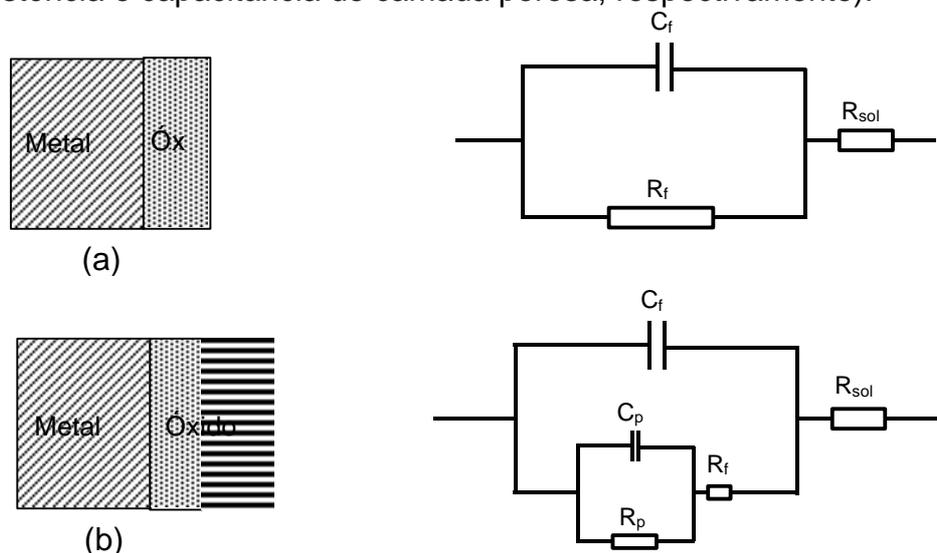


Figura 21 - Modelos de filmes de óxidos e circuitos equivalentes: (a) filme não poroso; (b) filme com camada externa porosa.

A seguir são mostrados os espectros de impedância eletroquímica para o Ti puro e para a liga Ti-6Al-4V, em diferentes condições de potenciais em meio ácido ( $H_2SO_4$  1 M) e em solução-tampão de fosfato (PBS) onde se verifica, em todos os resultados obtidos, um

comportamento típico de metais que formam filme de óxido protetor, como é o caso do titânio e suas ligas.

#### 4.8.1 – Impedância Eletroquímica do Titânio Puro em $H_2SO_4$ .

O diagrama de Nyquist, na figura 22 mostra o espectro de impedância eletroquímica do Ti comercialmente puro obtido em meio ácido no potencial de circuito aberto ( $\approx -0,13 V_{ECS}$ ), sem anodização, para altas freqüências e para o intervalo de freqüências considerado nos experimentos subseqüentes.

Como se verifica, na figura 22, a resposta obtida se traduz num semicírculo ligeiramente achatado o que sugere um modelo de um circuito equivalente onde predominam elementos capacitivos / resistivos, sendo que a resistência do meio situa-se em valores menores que  $10,0 \Omega.cm^2$ , sendo esta muito pequena ou desprezível se comparada com a resistência de polarização, figura 22, a qual é da ordem de  $2,4 k\Omega.cm^2$ .

Em freqüências intermediárias, entre 250 Hz e 2 Hz, surge uma região de transição que pode estar associada ao surgimento de um segundo arco capacitivo ou uma região de controle por difusão (impedância de Warburg). Em baixas freqüências, inferiores a 2 Hz, a obtenção dos dados ficou prejudicada pelo surgimento de ruídos.

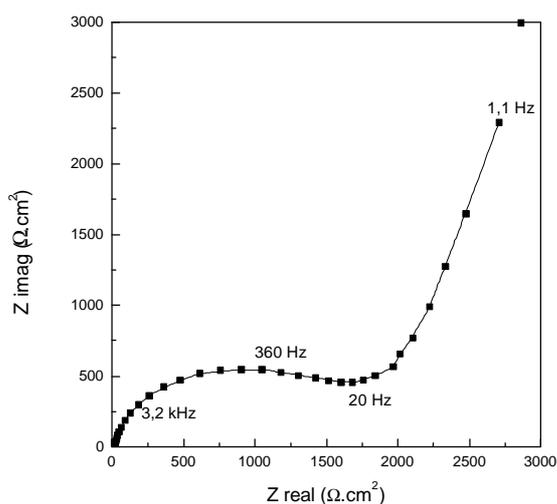


Figura 22 – Diagrama de Nyquist do Ti puro, no potencial de circuito aberto ( $-0,13 V_{ECS}$ ), em ácido sulfúrico 1 M.

No primeiro arco capacitivo, na faixa de frequências entre 1 kHz e 260 Hz da figura 22, a capacitância da interface metal/solução é da ordem de  $0,3 \mu\text{F}$ , que é um valor típico de um filme de óxido.

Os espectros da figura 23, 24, 25 e 26 mostram os resultados dos experimentos realizados, em meio ácido, em diferentes condições de potenciais do Ti puro. Em todas as análises, o óxido foi crescido por um período de 30 minutos, antes da realização dos ensaios de impedância, quando se verificava a estabilidade da corrente de anodização.

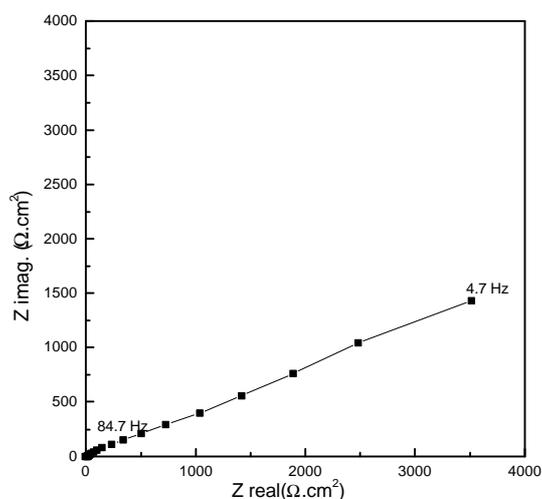


Fig. 23 – Diagrama de Nyquist do Ti puro anodizado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M durante 30 minutos, no potencial de  $1 V_{\text{ECS}}$ .

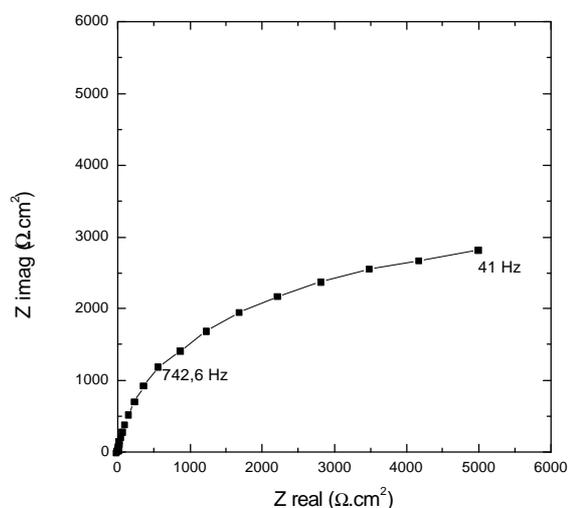


Fig. 24 - Diagrama de Nyquist do Ti puro anodizado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M durante 30 minutos, no potencial de  $2V_{\text{ECS}}$ .

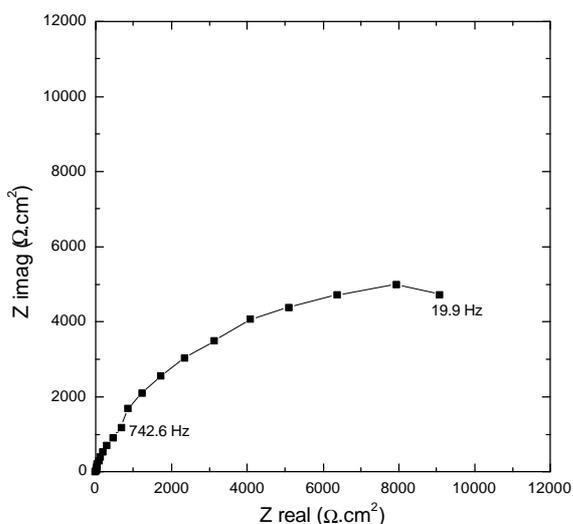


Fig. 25 - Diagrama de Nyquist do Ti puro anodizado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M durante 30 minutos, no potencial de  $3 V_{\text{ECS}}$ .

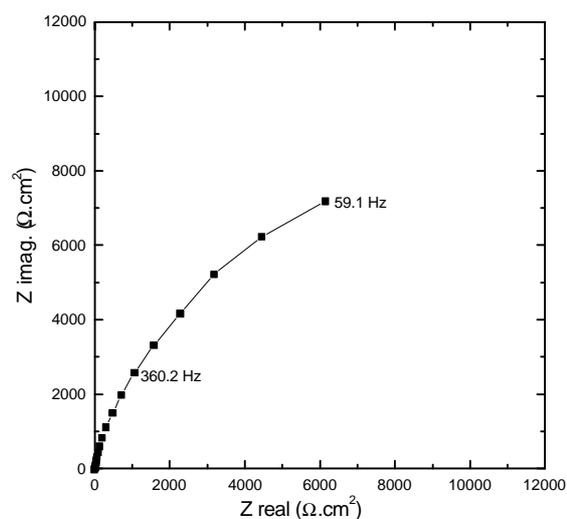


Fig. 26 - Diagrama de Nyquist do Ti puro anodizado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M durante 30 minutos, no potencial de  $4 V_{\text{ECS}}$ .

Nos diagramas de Nyquist mostrados nas figuras 23 a 26, podemos verificar que o arco capacitivo aumenta com o aumento do potencial aplicado, sugerindo que o filme obtido nestas condições aumentou sua espessura com o aumento do potencial.

Outro aspecto que deve ser ressaltado é que em potenciais de anodização inferiores a  $1 V_{ECS}$ , em todos os experimentos realizados, o arco capacitivo na região de altas frequências não fica bem definido e logo em seguida surge uma reta, que na maioria dos casos, possui uma inclinação próxima a  $45^\circ$  o que poderia ser atribuída a uma impedância de Warburg que pode estar associada à difusão ou outros fenômenos de superfície. Neste caso o modelo de filme de óxido proposto por outros pesquisadores [21, 48, 51, 53] seria composto de duas camadas (sendo a camada interna contínua e camada externa porosa), como mostrado na figura 19b, o que pode explicar os resultados obtidos, onde o arco capacitivo seria atribuído à camada interna e impedância de Warburg à difusão na camada porosa.

#### **4.8.2 – Impedância Eletroquímica do Titânio Puro em Solução Tampão de Fosfato (PBS).**

O diagrama de Nyquist, da figura 27, mostra o espectro de impedância eletroquímica do Ti comercialmente puro, não anodizado, obtido em solução tampão de fosfato no potencial de circuito aberto ( $\approx -0,1 V_{ECS}$ ).

Nesta figura, a resposta obtida também sugere um modelo de um circuito equivalente onde predomina um elemento capacitivo / resistivo. A resistência do meio é muito pequena ou desprezível e a resistência de polarização muito grande, como mostra o diagrama.

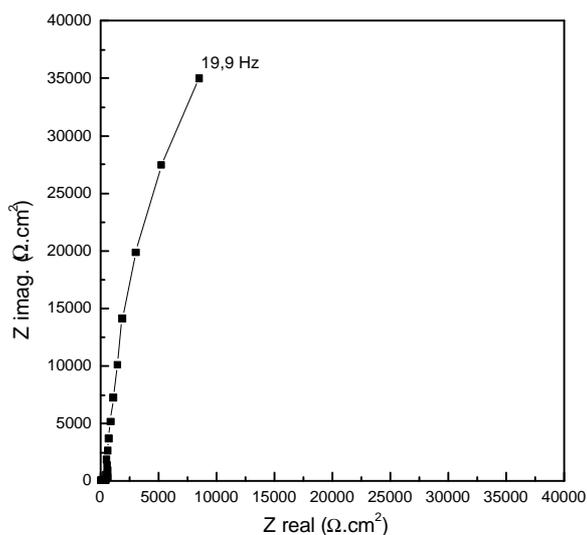


Fig.27 – Diagrama de Nyquist do Ti puro não anodizado em solução fosfática, no potencial de corrosão  $E_{corr} = -0,1 V_{ECS}$ .

Nas figuras 28, 29, 30 e 31 estão representados os diagramas de Nyquist para o Ti CP em solução tampão de fosfato (PBS), sendo que antes da realização de cada experimento as amostras foram mantidas, durante um período de 30 minutos, nos potenciais de 1 V, 2 V, 3 V e 4 V e após a estabilização da corrente de formação do óxido, realizou-se os ensaios de EIE, nestes potenciais.

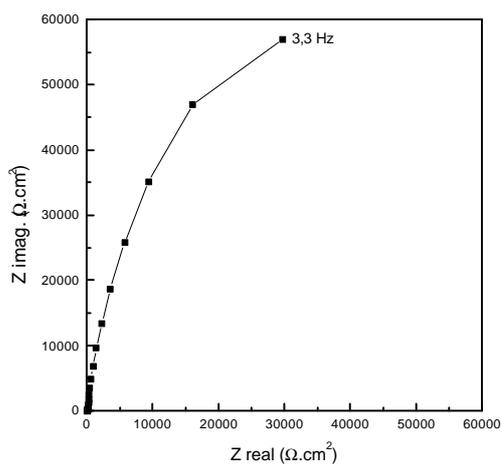


Fig.28 – Diagrama de Nyquist do Ti puro em solução fosfática, após 30 minutos no potencial de  $1 V_{ECS}$ .

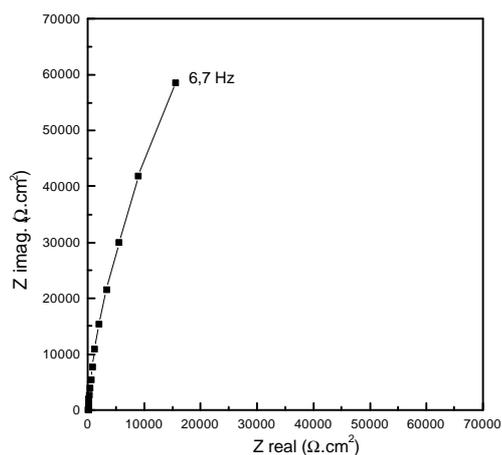


Fig.29 – Diagrama de Nyquist do Ti puro em solução fosfática, após 30 minutos no potencial de  $2 V_{ECS}$ .

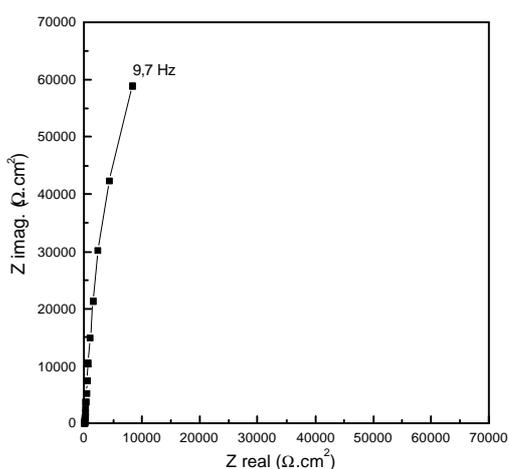


Fig.30 – Nyquist do Ti puro em solução fosfática, após 30 minutos no potencial de  $3 V_{ECS}$ .

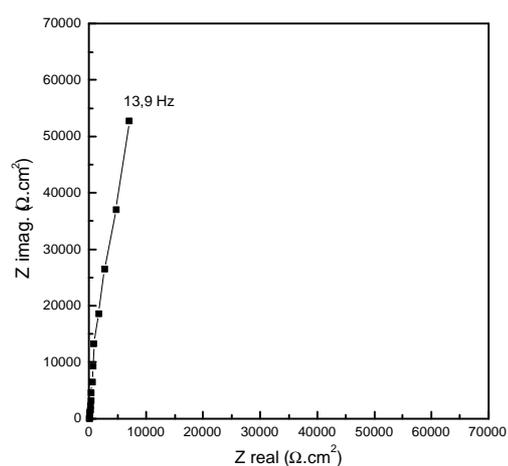


Fig.31 – Nyquist do Ti puro em solução fosfática, após 30 minutos no potencial de  $4 V_{ECS}$ .

Como mostram estas figuras, pode-se observar a ocorrência de um arco capacitivo que aumenta sua magnitude com o aumento do potencial, indicando que o filme teve um incremento na sua espessura proporcional a elevação do potencial, como o que ocorreu nos ensaios realizados em meio ácido.

A figura 32 mostra o espectro de impedância para o Ti puro, o qual foi previamente anodizado em  $H_2SO_4$  1 M durante 30 minutos, e posteriormente analisado por EIE em solução tampão de fosfato (PBS) no potencial de circuito aberto de  $0,22 V_{ECS}$ .

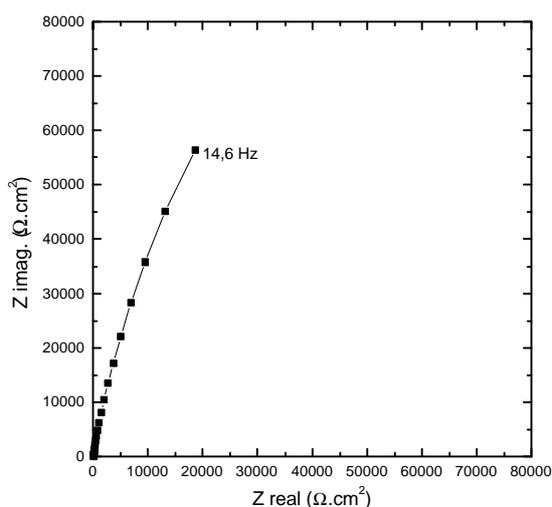


Fig.32 – Diagrama de Nyquist do Ti puro em solução fosfática, ao  $E_{corr} = 0,22 V_{ECS}$ , após 30 minutos de anodização em  $H_2SO_4$ , no potencial de 2 V.

Este espectro mostra um arco capacitivo/resistivo com uma resistência de polarização extremamente grande, similar ao resultado obtido pela anodização em solução tampão de fosfato quando polarizado em potenciais superiores a 2 V. Isto mostra que o fato de abrir-se o circuito e medir-se o potencial a circuito aberto não modifica sensivelmente a resposta do diagrama de Nyquist, o que equivale a dizer que não houve uma dissolução do filme com este procedimento.

#### 4.8.3 – Impedância Eletroquímica da Liga Ti-6Al-4V em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Os diagramas mostrados nas figuras 33 a 37 apresentam os resultados dos experimentos com a liga Ti-6Al-4V realizados em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M) em diferentes condições de potenciais.

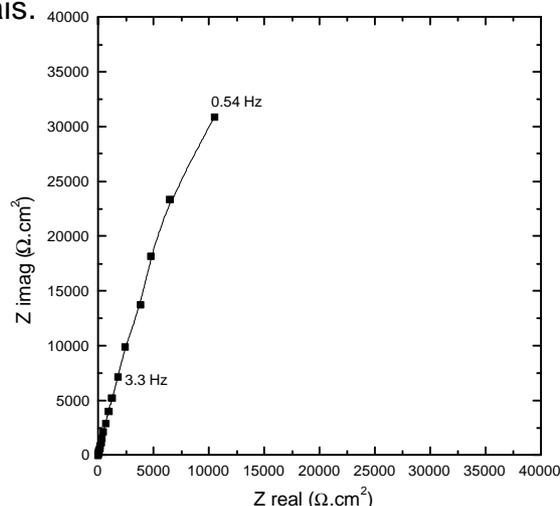


Fig.33 – Diagrama de Nyquist do Ti-6Al-4V em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M no potencial de corrosão  $E_{\text{corr}} = -0,104$  V.

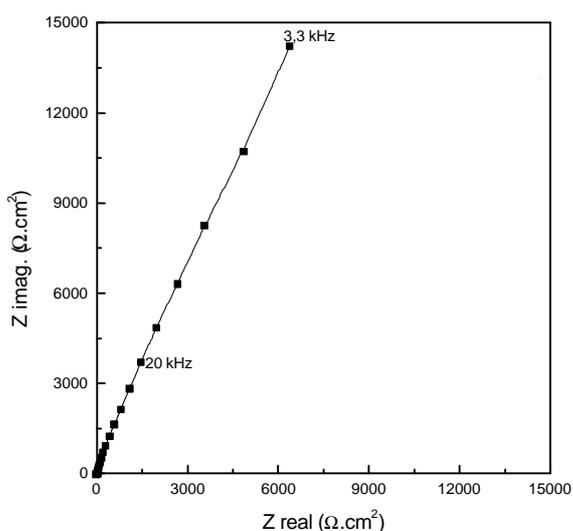


Fig.34 – Diagrama de Nyquist do Ti-6Al-4V em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M no potencial de anodização  $E = 1$  V<sub>ECS</sub>.

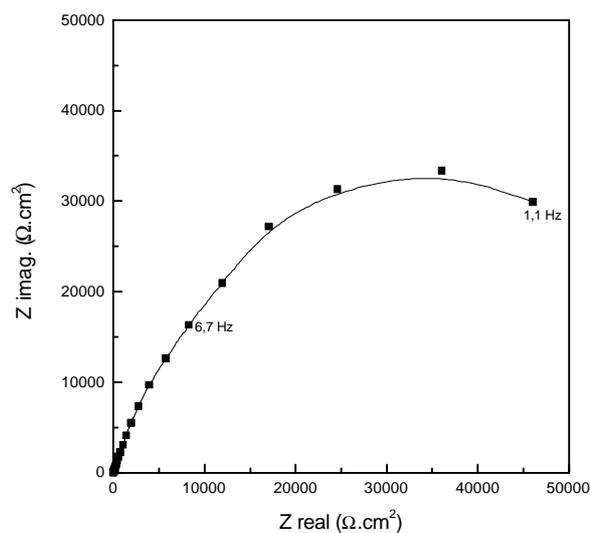


Fig.35 – Diagrama de Nyquist do Ti-6Al-4V em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, no potencial de anodização  $E = 2$  V<sub>ECS</sub>.

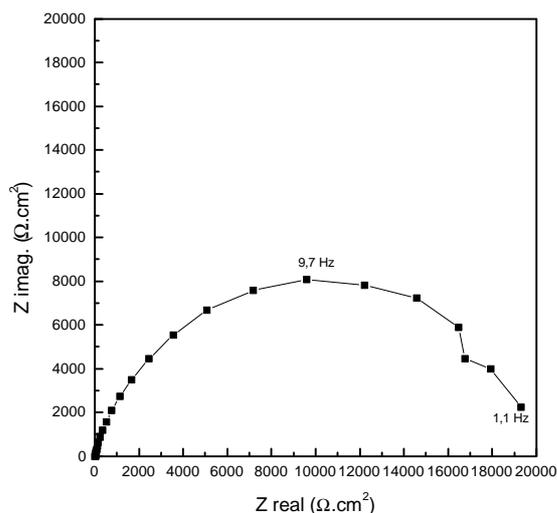


Fig.36 – Diagrama de Nyquist do Ti-6Al-4V em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M no potencial de anodização  $E = 3 V_{\text{ECS}}$ .

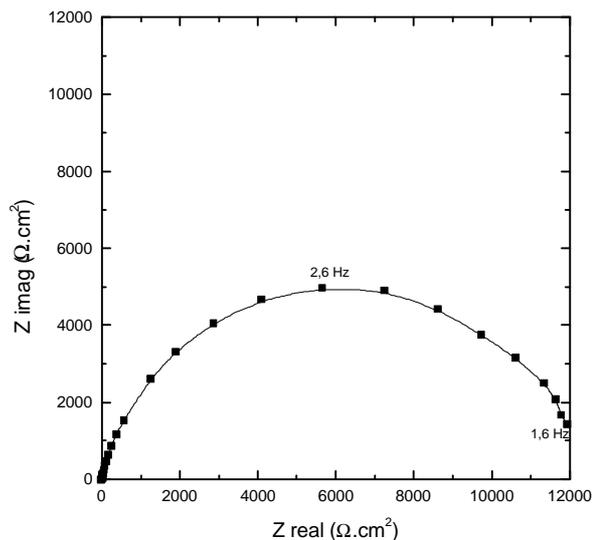


Fig.37 – Diagrama de Nyquist do Ti-6Al-4V em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M no potencial de anodização  $E = 4 V_{\text{ECS}}$ .

Como pode ser visto nas figuras 33 a 37, os resultados apresentados nestes diagramas predomina o elemento capacitivo / resistivo sendo que o arco que representa este fenômeno fica mais definido à medida que se aument o potencial sobre o eletrodo.

No potencial de circuito aberto e no potencial de  $1 V_{\text{ECS}}$ , figuras 33 e 34, respectivamente, se obteve uma pequena parte dos semicírculos evidenciando que o sistema apresenta uma resistência extremamente alta ( $> 10^7 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ ) pela presença do filme de óxido na interface metal/solução. Este fato também foi verificado em estudos realizados por outros pesquisadores [1, 4, 49, 70], que obtiveram resultados com a mesma ordem de grandeza.

Os diagramas mostrados nas figuras 36 e 37 mostram um arco capacitivo bem definido, nos ensaios realizados a  $3 V_{\text{ECS}}$  e  $4 V_{\text{ECS}}$ , com uma resistência de polarização da ordem de  $2,5.10^5 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  e  $1,4.10^4 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ , respectivamente, indicando que há uma diminuição na resistência à transferência de cargas. As capacitâncias associadas a estes arcos, por outro lado, apresentam valores de dezenas de vezes maiores daqueles correspondentes ao Ti puro (fig. 25 e 26), e sua ordem de grandeza é de  $5 \mu\text{F}.\text{cm}^2$  o que deveria corresponder aos valores de uma dupla camada. Provavelmente correspondem ao início de uma dissolução do metal no interior de poros ou a impedância da reação de liberação de oxigênio.

#### 4.8.4 – Impedância Eletroquímica da Liga Ti-6Al-4V em Solução Tampão de Fosfato.

As análises de EIS para a liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato (PBS) são mostradas nas figuras 38 a 42. Sendo que, na figura 38 o espectro foi obtido no potencial de circuito aberto ( $\approx -0,16 V_{ECS}$ ), e nas figuras 39 a 42 os espectros foram obtidos após 30 minutos de imersão na solução e sob os potenciais de 1, 2, 3 e 4  $V_{ECS}$ , respectivamente.

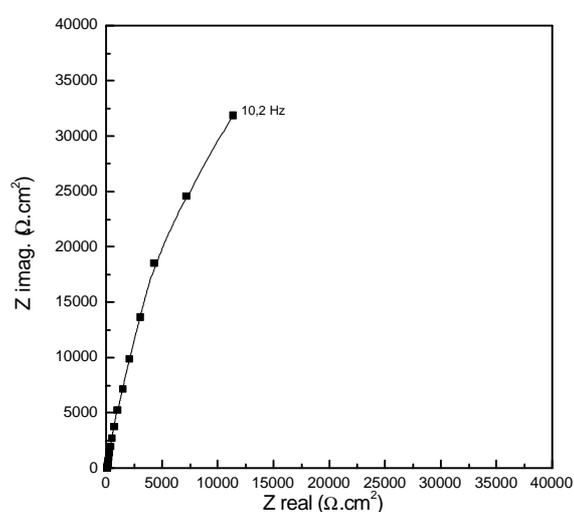


Fig.38 – Diagrama de Nyquist do Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato no potencial de corrosão  $E = -0,163 V_{ECS}$ .

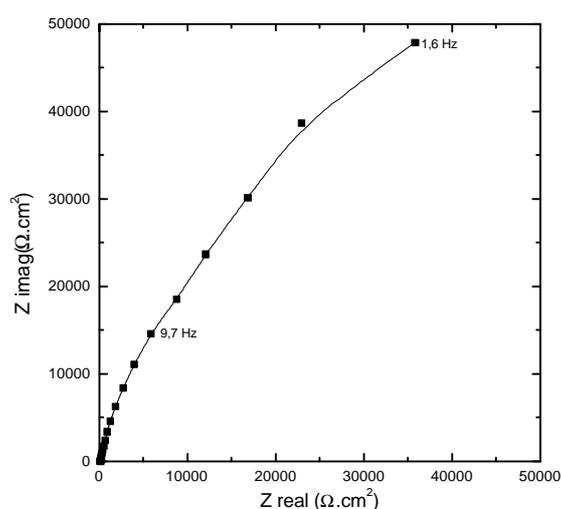


Fig.39 – Diagrama de Nyquist do Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato no potencial de anodização  $E = 1 V_{ECS}$ .

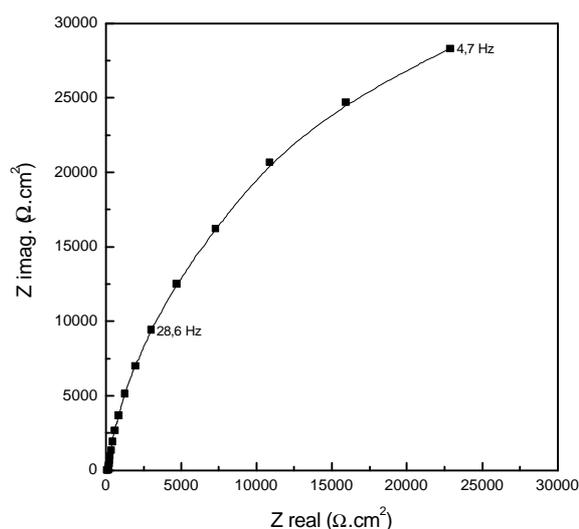


Fig.40 – Diagrama de Nyquist do Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato no potencial de anodização  $E = 2 V_{ECS}$ .

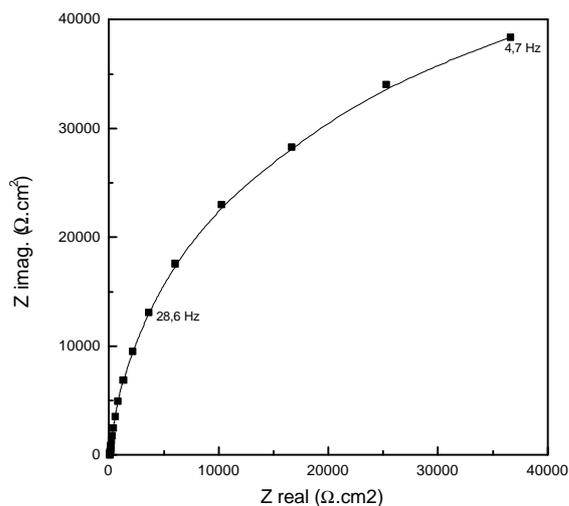


Fig.41 – Diagrama de Nyquist do Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato no potencial de anodização  $E = 3 V_{ECS}$ .

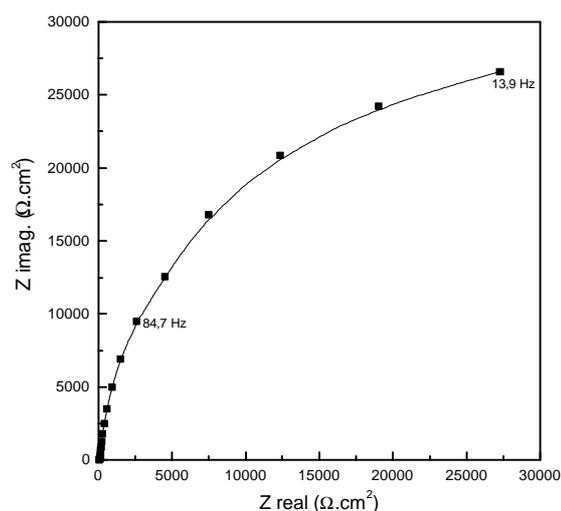


Fig.42 – Diagrama de Nyquist do Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato no potencial de anodização  $E = 4 V_{ECS}$ .

Como se pode depreender dos resultados, o semicírculo fica mais definido à medida que se aumenta a polarização do eletrodo e em todos os resultados se verifica uma alta resistência de polarização, sugerindo que o filme formado se comporta como uma barreira na interface metal / solução dificultando a transferência de cargas.

Estudos realizados por EIE em soluções fosfáticas que simulam os fluidos do corpo humano, visando determinar o comportamento desta liga como material de implantes cirúrgicos, têm sido reportados por vários autores [1, 2, 32, 34, 43, 47 - 53, 60, 63, 66, 70, 73], onde se pode verificar coerência, tanto na forma dos diagramas de Nyquist quanto a ordem de grandeza nos resultados de impedância, obtidos por tais pesquisadores e os apresentados no presente trabalho.

## 5 – CONCLUSÕES

1. Os filmes de óxidos anodicamente formados, tanto para o titânio comercialmente puro quanto para liga Ti6Al4V, são de natureza complexa e sua composição, morfologia e grau de cristalinidade dependem de muitas variáveis, entre elas a composição do meio, potencial de anodização e o tempo de imersão.
2. Para o Ti CP anodizado em solução de ácido sulfúrico 1 M, os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostraram diferentes morfologias do filme, quando se variou o potencial de anodização. O óxido formado em potenciais de até 8 V, tinha características de um filme poroso e rugosidade aparente relativamente pequena. À medida que se aumentou o potencial de anodização, verificou-se que diminui a densidade de poros do filme e ocorreu um aumento da rugosidade aparente do óxido formado.
3. Outro aspecto relevante da anodização do Ti CP, em meio ácido e em diferentes potenciais de anodização, é a possibilidade de desenvolvimento de cores variadas durante o tratamento deste material.
4. Os resultados obtidos, por métodos potencioestáticos, para a liga Ti6Al4V, anodizada em meio ácido se verificaram uma maior densidade de poros em potenciais menores (2 V) e uma diminuição desta porosidade à medida que se aumentou o potencial de anodização (8 V). Para esta faixa de potencial, não se verificou mudança significativa da rugosidade aparente do filme de óxido formado.

5. As análises realizadas por EDS e espectroscopia Raman não se mostraram adequadas para a caracterização dos filmes, pois não fica muito evidente a região correspondente aos picos característicos dos óxidos e sub-óxidos crescidos por anodização.
6. Nos ensaios de voltametria cíclica verificou-se que para Ti CP a corrente responsável pela formação do filme, durante o primeiro ciclo de varredura, foi superior a 10  $\mu\text{A}$  enquanto que para a liga Ti-6Al-4V foi de aproximadamente 2  $\mu\text{A}$ , tanto em meio ácido como para a solução fosfática. Este fato pode estar associado às características de porosidade dos filmes de óxidos que se formam nestas condições, como foi mostrado nas análises de MEV, ou devido às características condutividade do filme formado.
7. Os voltamogramas realizados em meio ácido para a liga e para o metal puro mostram que o filme de óxido é formado principalmente durante o primeiro ciclo de varredura quando a corrente de formação do mesmo é muito superior que nos demais ciclos. Este fato fica evidente visto que, a partir do segundo ciclo, surge uma região de potenciais entre 0 e 3 V onde a corrente é praticamente nula. Em potenciais superiores a este valor o pico anódico que se estabelece nos voltamogramas pode ser atribuído à reação de oxigênio.
8. Em solução tampão de fosfato, o potencial para a realização dos ensaios de voltametria foi limitado em 7  $V_{\text{ECS}}$ , pois a partir deste valor ocorre a ruptura do filme de óxido com o súbito aumento da corrente. Este fato foi constatado nos ensaios realizados com o Ti puro e com a liga, e pode ser atribuído à presença de íons cloreto na composição do eletrólito.
9. Os experimentos realizados com a espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que os óxidos formados anodicamente sobre o Ti CP e a liga Ti-6Al-4V, formam filmes tipo barreira que podem ser explicados através de modelos de circuitos equivalentes, onde a presença do filme de óxido é identificada pelo surgimento de uma grande resistência de polarização e do elemento capacitivo, na interface metal / solução.

10. Os resultados de EIE, em solução de  $H_2SO_4$  e em tampão de fosfato para a liga Ti-6Al-4V, mostram que ocorreu uma diminuição da resistência de polarização quando o potencial de crescimento do filme foi aumentado, isto indica que o óxido que se formou sobre a liga sofreu uma dissolução diminuindo sua espessura ou os elementos de liga, Al e V, que formam a segunda fase na liga diminuem a resistência à corrosão pela sua influência nas características protetora do filme.
11. No titânio puro, os resultados de impedância eletroquímica mostraram que a resistência do filme aumentou com o aumento do potencial aplicado, sugerindo que o filme aumentou sua espessura com o aumento do potencial de crescimento do óxido ou as características protetoras do filme crescido sobre Ti CP são superiores se comparadas o às da liga de titânio.
12. Finalmente cabe ressaltar que o tratamento de anodização pode ser usado para melhorar as características protetoras dos filmes de óxidos formados a partir de metais a base titânio, sendo que para o titânio puro os resultados obtidos foram mais evidentes que para a liga de titânio.

## 6 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Estudar as condições limites para determinar a composição do meio e faixas de potenciais mais adequadas para o desenvolvimento de diferentes cores do filme do óxido formado.
2. Fazer um estudo das condições de crescimento do filme e / ou da estrutura do material para melhor explicar o surgimento da porosidade do filme.
3. Medir a espessura e a cristalinidade do filme formado em diferentes condições de potenciais através de uma técnica adequada como, por exemplo, difração de raios-X com ângulo rasante.
4. Determinar as características semicondutoras dos filmes formados, bem com a natureza (condutor tipo  $n$  ou  $p$ ) e número de doadores.
5. Verificar a aplicabilidade dos circuitos equivalentes, citados na literatura, com o uso de um software adequado, para melhor avaliar os parâmetros elétricos do filme.

## BIBLIOGRAFIA

1. ALEXIA, W. E. H; MUELLER, Y; FORSTER, D; *et al.* Electrochemical characterization of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions. Electrochimica Acta, v.47, p.1913-1923, 2002.
2. ASK, M.; LAUSMAA, J. KASEMO, B. Preparation and surface spectroscopic characterization of oxide films on Ti6Al4V. Applied Surface Science, v.35, p.283-301, 1988.
3. AZUMI, K e SEO, M. Changes in electrochemical properties of anodic oxide film formed on titanium during potential sweep. Corrosion Science, v.43, p.533-546, 2001.
4. AZUMI, K.; WATANABE, S.; SEO, M. Characterization of anodic oxide film formed on TiN coating in neutral borate buffer solution. Corrosion Science, v.40, n.8, n.8, p.1363-1377, 1998.
5. AZUMI, K.; YASUI, N.; SEO, M. Changes in the properties of anodic oxide films formed on titanium during long-term immersion in deaerated neutral solution. Corrosion Science, v.42, p.885-896, 2000.
6. BHAMBRI, S. K. E; GILBERTSON, L. N. Characterization and quantification of fretting particulates generated in ceramic/metal and metal/metal modular head/taper systems. Biomaterials Mechanical Properties, Ed. ASTM, STP 1173, p.111-126. Philadelphia, 1994.
7. BLENGINO, J. M.; KEDDAM, M.; LABBES, J. P.; ROBBIOLA, L. Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate-bicarbonate containing environment. Corrosion Science, v.37, n.4, p.621-643, 1995.
8. BOYER, R. R. Titanium and titanium alloys. Metals Handbook. 9ed. NY: ASM-International, v.2, p.458-475. 1979.
9. CASILLAS, N.; CHARLEBOIS, S. J., SMYRL, W. H.; WHITE, H. S. Pitting corrosion of titanium. J. Electrochem. Soc., v.141, p.636-642, 1994.

10. CHAZALVIEL, J. N. Impedance studies at semiconductor electrodes: Classical and more exotic techniques. Electrochimica Acta, v.35, n.10, p.1545-1552, 1990.
11. D'ALKAINE, C. V.; NART, F. C. The passivity film theories. XIV Simpósio Nacional de Corrosão. Ed. ABRACO, p. 693-698, 1978.
12. DIGUET, L. Protection contre la corrosion par des revêtements fluores etude par voie electrochimique. Thèse, L'université Paris VI, p.39-64, 1996.
13. DUNN, D.; RAGHAVAN, S. Formation and characterization of anodized layers on CP Ti and Ti-6Al-4V biomaterials. Surface and Coatings Technology, v.50, p.223-232, 1992.
14. Encyclopedic of Chemical Technology. Ed. John Willey and Sons, 1969.
15. EPELBOIN, I.; GABRIELLI, C.; KEDAM, M.; TAKENOUTI, H. Alternating-current impedance measurements applied to corrosion studies and corrosion-rate determination. Ed. ASTM, STP 727, p.150-166, 1981.
16. FELSKE, A.; BADAWY, W. A.; PLIETH, W. J. The electrochemical and photoelectrochemical behavior of passive Ti in nitric acid solutions. J. Electrochem. Soc., v.137, n.6, p.1804-1809, 1990.
17. FERDJANE, S.; DAVID, D.; HUGOT-LE-GOFF, A.; HILD, S; *et al.* Oxydation anodique du titane en milieu phosphorique. Etude analytique et structurale de l'oxyde. Microscopy, Microanalysis, Microstructure, v.4, p.275-287, 1990.
18. FLEMMING, C. A. C.; BROWN, S. A.; PAYER, J. H. Mechanical testing for fretting corrosion on modular total hip tapers. Biomaterials Mechanical Properties, Ed. ASTM, STP 1173, p.156-166, Philadelphia, 1994.
19. FONSECA, C.; BARBOSA, M. A. Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> studied by electrochemical impedance spectroscopy. Corrosion Science, v.43, p.547-559, 2001.
20. GABRIELLI, C.; KEDDAM, M. Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localized corrosion. Corrosion, v.48, n.10, p.794-811, 1992.
21. GAD ALLAH, A. G.; MAHZAR, A. A. Impedance behaviour of titanium in acid, alkaline, and neutral media. Corrosion, v.46, p.306-311, 1990.
22. GILBERT, J. L.; BUCKLEY, C. A.; LAUTENSCHLAGER, E. P. Titanium oxide film fracture and repassivation: The effect of potential, pH and aeration. Medical Application of Titanium and Its Alloys, Ed. ASTM, STP 1272, p.199-214, 1996.

23. GOMES, W. P.; VANMAEKELBERGH, D. Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: Review and recent developments. Electrochimica Acta, v.41, n.7/8, p. 967-973, 1996
24. GORSE, D.; RONDOT, B.; SERRUYS, Y. Irradiation effects in anodic oxide films formed on titanium studied by photoelectrochemistry. Corrosion Science, v.33, p.685-690, 1990.
25. HAMPEL, H.; PIEHLER, H. R. Evaluation of the corrosion fatigue behavior of porous coated Ti-6Al-4V. Medical Application of Titanium and Its Alloys: Ed. ASTM, STP 1272, Philadelphia, p.136-148, 1996.
26. HANAWA, T. Titanium and its oxide film: A substrate for formation of apathite. Characterization and Performance of Calcium Phosphate Coatings for Implants, Ed. ASTM, STP 1196, p.49-61, 1994.
27. HEALY, K. E.; DUCHEYNE, P. Passive dissolution of titanium in biological environments. Medical Application of Titanium and Its Alloys. Ed. ASTM, STP 1272, Philadelphia, p.179-187, 1996.
28. HERRANEN, M.; CARLSSON, J.O. An electrochemical quartz crystal microbalance and *in situ* SFM study of Ti in sulfuric acid. Corrosion Science, v.43, p.365-379, 2001.
29. HIGO, Y.; TOMITA, Y. Evaluation of mechanical properties of metallic biomaterials. Biomaterials' Mechanical Properties, Ed. ASTM, STP 1173, Philadelphia, p.148-155, 1994.
30. HOEPPNER, D. W.; CHANDRASEKARAN, V. Characterizing the fretting fatigue behavior of Ti-6Al-4V in modular joints. Medical Application of Titanium and Its Alloys: The Materials and Biological Issue Ed. ASTM, STP 1272, p.262-265, 1996.
31. IAMAM, M. A.; FRAKER, A. C. Titanium alloys as implant materials. Medical Application of Titanium and Its Alloys. Ed. ASTM, STP 1272, Philadelphia, p.3-16, 1996.
32. IBRIS, N.; ROSCA, J. C. M. EIS study of Ti and its alloys in biological media. Journal of Electroanalytical Chemistry. v.526, p.53-62, 2002.
33. KAVAN, L.; GRÄTZEL, M.; RATHOUSKY, J.; ZUKAL, A. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (anatase) electrodes: surface morphology, adsorption and electrochemical properties. J. Electrochem. Soc., v.143, n.2, p.394-400, 1996.
34. KERRZO, M. A.; CONROY, G. K.; FENELON, A. M.; et al. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. Biomaterials, v.22, p.1531-1539, 2001.

35. KOLMAN D. G.; SCULLY, J. R. Electrochemistry and passivity of Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn  $\beta$ -titanium alloy in ambient temperature aqueous chloride solutions. J. Electrochemical Soc., v.141, n.10, p.2633-2641, 1994.
36. KOVACS, P.; DAVISON, J. A. Chemical and electrochemical aspects of the biocompatibility of titanium and its alloys. Medical Application of Titanium and Its Alloys: Ed. ASTM, STP 1272, Philadelphia, p.163-177, 1996.
37. LAUSMAA, J.; KASEMO, B; *et al.* Preparation and analysis of Ti and alloyed Ti surfaces used in the evaluation of biological response. Materials Research Society, Symp. Proc. v.110, p.647-653, 1989.
38. LAUSMAA, J.; KASEMO, B.; MATTSSON, H. Multi-technique surface characterization of oxide films on electropolished and anodically oxidized titanium. Applied Surface Science, n.45, p.189-200, 1990.
39. LIN, W. Y.; TACCNI, N. R.; SMITH, R. L.; RAJESHWAR, K. Manifestation of photocatalysis process variables in a titanium dioxide-based slurry photoelectrochemical cell. J. Electrochem. Soc., v.144, n.2, p.497-502, 1997.
40. MACDONALD, D. D.; MCKURE, M. C. H. Electrochemical impedance techniques in corrosion science. Ed. ASTM, STP 727, p.110-149, 1981.
41. MACDONALD, D. D.; ZHANG, L.; SIKORA, J. The Kinetics of Growth of Anodic Oxide Films. Proceedings of the Symposium on Passivity and Its Breakdown. P.411-419, 1998.
42. MARINO, C. E. B. Estudos eletroquímicos sobre materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V. São Carlos, 2001. Tese (Doutorado em Ciências), Programa de Pós-graduação em Química, UFSCar.
43. MARSH, J.; GORSE, D. A. Photoelectrochemical and ac impedance study of anodic titanium oxide films. Electrochimica Acta, v.43, n.7, p.659-670. 1998.
44. MATTOS, O. R. Caracterização dos processos de eletrodo com auxílio da técnica de impedância eletroquímica. 9º Seminário Nacional de Corrosão - ABRACO, São Paulo, 1982.
45. MELO, P. J.; MÜLLER, I. L. Characterization of the films formed on Ti and Ti-6Al-4V, by anodization. CD-rom 3<sup>rd</sup> NACE Latin American Region Corrosion Congress and 6<sup>o</sup> Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, México, 1998.
46. MELO, P.J.; MÜLLER, I.L. Formação e caracterização de filmes de óxido formado sobre titânio comercialmente puro. CD-rom Interfinish Latino-Americano, São Paulo, 1997.

47. MILOSEV, I.; HUKOVIĆ, M. M, STREHBLOW, H. H. Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. Biomaterials, v.21, p.2103-2113, 2000.
48. OHTSUKA, T.; GUO, J.; SATO, N. Raman spectra of the anodic oxide film on titanium in acidic sulfate and neutral phosphate solutions. J. Electrochemical Soc., v.133, n.12, p.2473-2476, 1986.
49. OHTSUKA, T.; OTSUKI, T. The influence of the growth rate on the semiconductive properties of titanium anodic oxide films. Corrosion Science, v.40, n.6, p.951-958, 1998.
50. OLIVEIRA, E. M.; ROCHA FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R. Propriedades de óxidos de titânio crescidos potenciodinamicamente em meio ácido. X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, São Carlos /SP, 1996.
51. PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. Electrochemical and XPS studies of titanium for biomaterial application with respect to the hydrogen peroxide. Journal of Biomedical Materials Research. v.28, p.113-122, 1994.
52. PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. Electrochemical impedance spectroscopy study of passive oxide film on titanium for implant application. Electrochimica Acta, v.41, p.1143-1156, 1996.
53. PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. Hydrogen peroxide toward enhanced oxide growth on titanium in PBS solution: Blue coloration and clinical relevance. Journal of Biomedical Materials Research. v.30, p.393-402, 1996.
54. PARIONA, M. M. Corrosão por fresta do titânio em soluções de cloreto de sódio a temperaturas intermediárias. Porto Alegre, 1993. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e dos Materiais, UFRGS.
55. PARIONA, M. M.; MÜLLER, I. L. Numerical simulation and factorial design of titanium crevice corrosion in sodium chloride solution. Computer Chem. v.22, n.5, p.377-384, 1998.
56. PIAZZA, S.; BIUNDO, G. LO; ROMANO, M. C; et al. *In Situ* characterization of passive films on Al-Ti alloy by photocurrent and impedance spectroscopy. Corrosion Science, v.40, n.7, p.1087-1108, 1998.

57. POUILLEAU, J.; DURAND-VIDAL, S.; MAHÉ, É.; DEVILLIERS, D. Characterization of Ti substrates covered with electrogenerated titanium oxide. Proceedings of the Symposium on Passivity and its Breakdown. Electrochemical Society, p.790-800, 1998.
58. POURBAIX, A.; MAREK, M.; HOCMAN, R. F. Comportement electrochimique du titane a bas pH et a bas potentiel d'eletrode. CEBELCOR, RT 197, 1971.
59. SCHUTZ, R. W. Corrosion of titanium and titanium alloys. Metals Handbook. 9ed. NY: ASM-International, v.13, p.669-706. 1987.
60. SHIBATA, T.; ZHU, Y. C. The effect of film formation conditions on the structure and composition of anodic oxide films on titanium. Corrosion Science, v.37, n.2, p.253-270, 1995.
61. SHIPILOV, S. A. Corrosion fatigue crack growth behavior of titanium alloys in aqueous solution. Corrosion, v.54, n.1, p.29-39, 1998.
62. SMITH, B. J.; DUCHEYNE, P. Transitional behavior in Ti-6Al-4V fretting corrosion. Medical Application of Titanium and Its Alloys, Ed. ASTM STP 1272, p.319-330, 1996.
63. SUN, E. X.; NOWAK, W. B. Electrochemical characteristics of Ti-6Al-4V alloy in 0.2 N NaCl solution. Corrosion Science, v.43, p.1801-1816, 2001.
64. TENGVALL, P.; LUNDSTRÖM, I. Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial. Clinical Materials, v.9, p.115-134, 1992.
65. Titanium, a Technical Guide. Ed. ASM International; 1989.
66. TORSTER, F.; SANTOS, J. F.; KOÇAK, M. The use of titanium alloys for dynamic riser: a literature review. GKSS-Institut für Werkstofforschung, Comunicação interna 97/E/38. Alemanha, 1997.
67. UKAI, H.; HANAWA, T.; MURAKAMI, K. Surface characterization of Ca<sup>2+</sup> implanted titanium for biomaterials. Surface Modification Technologies. p.862-873, 1995.
68. VAN DE KROL, R.; GOOSSENS A.; SCHOONMAN J. Mott-Schottky of nanometer-scale thin-film anatase TiO<sub>2</sub>. J. Electrochem. Soc., v.144, n.5, p.1723-1727, 1997.

69. VIARO, N. S. S. Estudo do efeito da corrosão da liga  $TiAl_6V_4$  e do aço inoxidável EF 138 utilizados como material de implante. Porto Alegre, 1993. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e dos Materiais, UFRGS.
70. WANG, C. X.; WANG, M. Electrochemical impedance spectroscopy study of the nucleation and growth of apatite on chemically treated pure titanium. Materials Letters, v.54, p.30-36, 2002.
71. WOLFARTH, D.; DUCHEYNE, P. A novel porous coating geometry to improve the fatigue strength of Ti-6Al-4V implant alloy. Medical Application of Titanium and Its Alloys. Ed. ASTM, STP 1272, Philadelphia, p.150-159, 1996.
72. YAGI, Y.; HIBINO, M.; KUDO, T. Evaluation of titanium dioxide (anatase) from oxalato-polytitanate as an active material for rechargeable lithium batteries. J. Electrochem. Soc., v.144, n.12, p.4208-4212, 1997.
73. ZHU, X.; KIM, K.H.; JEONG, Y. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial. Biomaterials, v.22, p.2199-2206, 2001.