

## APLICAÇÃO DE TORÇÃO SOB ALTA PRESSÃO EM LIGA Ti-35Nb-4Sn: ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO.

**Palavras-chave:** ligas de titânio, biomateriais, torção sob alta pressão (HPT), corrosão.

**Área:** Tecnológicas.

**Aluna:** Isabela Frascareli Ali (Faculdade de Ciências Aplicadas - UNICAMP)

**Orientadora:** Alessandra Cremasco (Faculdade de Ciências Aplicadas - UNICAMP)

### OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo da pesquisa foi investigar o comportamento de corrosão de ligas Ti-35Nb-4Sn processadas por deformação plástica severa. Para tanto, foram realizadas análises comparativas entre amostras do lingote fundido e amostras processadas por HPT após diferentes número de voltas sob pressão constante.

### METODOLOGIA DA PESQUISA

A obtenção dos substratos da liga Ti-35Nb-4Sn se deu pela fusão em forno a arco-voltaico com eletrodo de tungstênio não consumível e cadinho de cobre refrigerado a água em atmosfera inerte, utilizando-se Ti e Nb previamente decapados em solução ácida apropriada para retirada de óxido superficiais e Sn na forma de grânulos. A composição química da amostra fundida foi confirmada por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) em equipamento Shimadzu modelo EDX-7000 (Figura 1). Após a fusão, as amostras foram seccionadas em discos e uma parte dos discos foi processada por torção sob alta pressão (HPT) em uma prensa hidráulica utilizada para este fim nas dependências do Laboratório de Deformação Plástica Severa da Kyushu Universty em Fukuoka, no Japão, aplicando-se 1 e 16 voltas e pressão de 6 GPa.

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX) em amostras previamente preparadas para metalografia por procedimento padrão de lixamento e polimento.



**Figura 1:** Equipamento Shimadzu modelo EDX-7000

Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando célula eletroquímica de três eletrodos, sendo as amostras Ti-35Nb-4Sn na condição fundida e na condição processada por HPT os eletrodos de trabalho, eletrodo de platina como contra-eletrodo (CE) e eletrodo de Ag/AgCl como referência (RE) (Figura 2a). Os ensaios foram realizados em triplicata no equipamento Potenciostato/Galvanostato da marca Autolab - modelo PGStat 302N (Figura 2b), utilizando-se como eletrólito solução aquosa 0,9% NaCl para simular o fluido corporal humano. Os experimentos de polarização potenciodinâmica foram conduzidos à temperatura ambiente após 1 hora de estabilização do potencial em circuito aberto (OCP), no intervalo de potencial de -800 a 2800 mV em relação ao OCP, com taxa de varredura de 0,667 mV/s. As curvas de polarização potenciodinâmica foram plotadas a partir do software Origin, afim de obter os valores de densidade de corrente de passivação ( $I_{pass}$ ). Além disso, o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) foram obtidos a partir das curvas por extrapolação de Tafel no software NOVA®.



**Figura 2:** (a) Célula eletroquímica e (b) Equipamento Metrohm Autolab modelo PGStat 302N

A taxa de corrosão em  $mm/ano$  para cada uma das amostras foi calculada a partir da Equação 1 [1], utilizando-se os valores de peso equivalente (P.E.), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) em  $\mu A/cm^2$  e densidade da liga ( $\rho$ ) em  $g/cm^3$ .

$$Taxa\ de\ Corros\tilde{a}o = \frac{0,00327 \times P.E. \times i_{corr}}{\rho} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o\ 1}$$

## RESULTADOS DA PESQUISA

Os resultados de fluorescência de raios-X das amostras de Ti-35Nb-4Sn mostram que a composição química da liga fundida está próxima da composição nominal. Com tais lingotes fundidos e seccionados em discos, aplicou-se o processo de HPT. A Tabela 1 mostra a composição química experimental das amostras após tal processamento, onde verifica-se nítido efeitos de segregação de elementos de liga após o processamento por HPT.

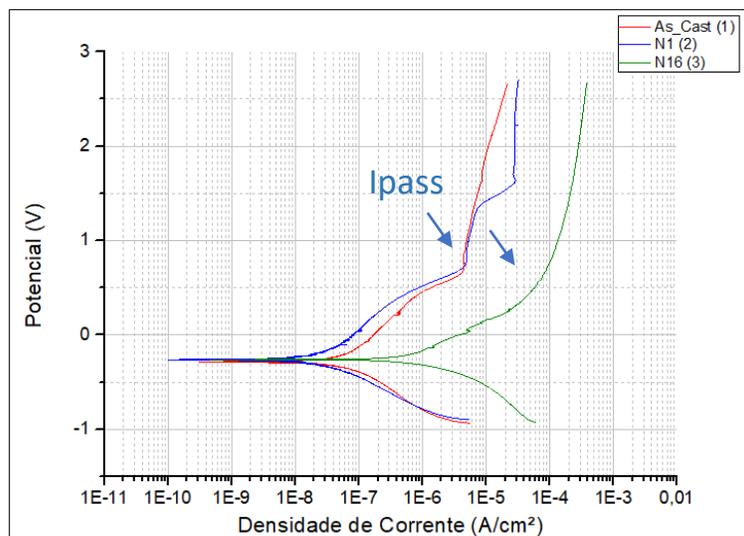
**Tabela 1:** Resultados de FRX

| Liga        | Amostra | Ti | Nb         | Sn        |
|-------------|---------|----|------------|-----------|
| Ti-35Nb-4Sn | Fundida | -  | 33.3 ± 0.8 | 3.9 ± 0.1 |
| Ti-35Nb-4Sn | N1      | -  | 30.3 ± 1.2 | 4.4 ± 0.1 |
| Ti-35Nb-4Sn | N16     | -  | 38.3 ± 3.5 | 3.9 ± 0.2 |

A caracterização microestrutural por DRX e MEV revelou a presença da fase  $\beta$  combinada à reduzida fração volumétrica de fase  $\alpha$  e martensita  $\alpha''$  na condição fundida. Após processamento por HPT tem-se a completa estabilização da fase  $\beta$ .

A Figura 3 mostra a curva de polarização potenciodinâmica, potencial aplicado (V) em função da densidade de corrente ( $A/cm^2$ ), para as amostras Ti-35Nb-4Sn nas condições fundida e submetida ao processamento por HPT com N1 e N16. Nota-se que para todas as condições há a formação de filme estável passivo, embora para N1 uma pequena oscilação da corrente em torno de 1,5V pode estar associado a formação de pites com a subsequente repassivação.

A Tabela 2 indica os valores de densidade de corrente de passivação obtidos a partir da análise das curvas de polarização, no qual é possível observar um aumento nos valores de  $I_{pass}$  após o processamento por HPT com superior número de voltas, o que indica que o início de formação do filme passivo é retardado.



**Figura 3:** Diagramas de polarização potenciodinâmica para as amostras na condição fundida e processada por HPT com N1 e N16

**Tabela 2:** Valores de densidade de corrente de passivação ( $I_{pass}$ )

| Amostra | $I_{pass}$ ( $A/cm^2$ ) |
|---------|-------------------------|
| Fundida | $4,42 \times 10^{-6}$   |
| N1      | $4,96 \times 10^{-6}$   |
| N16     | $4,97 \times 10^{-5}$   |

Com o software NOVA® e o uso de sua função de análise a partir das curvas de Tafel, foram obtidos os valores referentes ao potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ). A Tabela 3 apresenta esses valores. Por fim, a partir da Equação 1 anteriormente apresentada, pôde-se obter o valor de taxa de corrosão ( $\mu m/ano$ ) para cada uma das amostras, os quais são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 3:** Valores de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  para cada uma das amostras

| Amostra | $E_{corr}$ (V)     | $i_{corr}$ (nA)     |
|---------|--------------------|---------------------|
| Fundida | $-0,320 \pm 0,001$ | $13,865 \pm 1,860$  |
| N1      | $-0,298 \pm 0,001$ | $5,149 \pm 0,002$   |
| N16     | $-0,285 \pm 0,001$ | $161,710 \pm 6,970$ |

**Tabela 4:** Taxa de Corrosão calculada para cada uma das amostras

| Amostra | Taxa de Corrosão (mm/ano) |
|---------|---------------------------|
| Fundida | $1,97 \times 10^{-4}$     |
| N1      | $0,73 \times 10^{-4}$     |
| N16     | $23,06 \times 10^{-4}$    |

## CONCLUSÕES

A aplicação de torção sob alta pressão (HPT) em metais e ligas metálicas resulta no refinamento microestrutural combinado com a ocorrência de segregação de elementos de liga e aumento dos defeitos cristalinos [2]. A Tabela 1 mostra que uma das consequências do processamento por HPT foi a segregação dos elementos de liga, já que as amostras processadas por HPT partiram de um mesmo lingote fundido e, após o processamento por torção sob alta pressão, apresentaram alterações em sua composição química.

Ao analisar a Tabela 2, conclui-se que há uma tendência de aumento nos valores de densidade de corrente de passivação ( $I_{pass}$ ) para as amostras processadas por HPT e superior número de ciclos. Observando a Figura 3, nota-se a formação de filme estável passivo para todas as condições. Na Tabela 3, para o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), nota-se que a liga Ti-35Nb-4Sn na condição fundida apresenta valor menos nobre de potencial quando comparada à amostra processada por HPT N1 e N16. No entanto, essa tendência é bastante sutil, dado que a diferença verificada nos potenciais de corrosão das ligas nas diferentes condições podem ser considerada insignificante. Por outro lado, valores superiores de densidade de corrente de corrosão foram constatados para a amostra processada por HPT com N16, o que indica sua inferior resistência a corrosão.

Por fim, em relação a taxa de corrosão apresentada na Tabela 4, conclui-se que há maior corrosão em mm/ano na amostra de N16. Essa situação era esperada, pois, apesar da aplicação do processamento por HPT favorecer o aumento da resistência mecânica [3], essa prática pode, também, ser a responsável por resultar na diminuição da resistência à corrosão por influenciar no tamanho de grãos da liga, tornando-os menores do que na condição inicial [4].

## CONSIDERAÇÕES

Apesar de não ter sido possível realizar a anodização das ligas de Ti-35Nb-4Sn processadas por HPT para a obtenção de superfícies recobertas com nanotubos de  $TiO_2$  em função dos impedimentos em decorrência da pandemia do COVID-19 no Brasil, os resultados obtidos até o momento mostram-se relevantes e contribuirão para o entendimento do efeito do processamento por HPT nas ligas Ti-35Nb-4Sn. A execução da aplicação de nanotubos de  $TiO_2$  nessas mesmas ligas será realizada em um projeto futuro.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Bhola, R.; Bhola, S. M.; Mishra, B.; Olson, D. L. Electrochemical behavior of titanium and its alloys as dental implants in normal saline. *Res. Lett. Phys. Chem*, v. 3, 2009.
- [2] Castro, M. M.; Montoro, L. A.; Isaac, A.; Kawasaki, M.; Figueiredo, R. B. Mechanical mixing of Mg and Zn using high-pressure torsion. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 869, 2021.
- [3] Hu, N.; Wu, Y.; Xie, L.; Yusuf, S.; Gao, N.; Starink, M.; Tong, L. Chu, P.; Wang, H. Enhanced interfacial adhesion and osseointegration of anodic  $TiO_2$  nanotube arrays on ultra-fine-grained titanium and underlying mechanisms. *Acta Biomaterialia*, v. 106, p. 360–375, 2020.
- [4] Barjaktarević, D.; Bajat, J.; Cvijović-Alagić, I.; Dimić, I.; Hohenwarter, A.; Đokić, V.; & Rakin, M. The corrosion resistance in artificial saliva of titanium and Ti-13Nb-13Zr alloy processed by high pressure torsion. *Procedia Structural Integrity*, v. 13, p. 1834-1839, 2018.