

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP Escola de Minas Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Campus Morro do Cruzeiro Ouro Preto – Minas Gerais – Brasil



# MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

# "CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE UMA LIGA NITI SUPERELÁSTICA COM RECOBRIMENTOS A BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO"

Marcos Vinícius Fonseca Ferreira

Ouro Preto, Julho de 2021.

# Marcos Vinícius Fonseca Ferreira

"Caracterização eletroquímica de uma liga NiTi superelástica com recobrimentos a base de óxido de grafeno"

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dalila Chaves Sicupira

Ouro Preto, Julho de 2021.

## SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO



Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526

#### ATA DE DEFESA DE MONOGRAFIA

Ao décimo nono dia do mês de julho de 2021, às 15 horas, por meio da plataforma de videoconferência Google Meet, foi realizada a defesa de monografia pelo(a) aluno(a) *Marcos Vinícius Fonseca Ferreira*, sendo a comissão examinadora constituída pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Dalila Chaves Sicupira (Orientadora), pelo Prof. Dr. Leandro de Arruda Santos (UFMG) e pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Maria Aparecida Pinto (DEMET/UFOP). O(A) aluno(a) apresentou a monografia intitulada: "*Caracterização eletroquímica de uma liga NiTi superelástica com recobrimentos a base de óxido de grafeno*". A comissão deliberou, por unanimidade, pela aprovação da monografia, concedendo ao(à) aluno(a) um prazo de 15 dias para incorporar, no texto final, as alterações sugeridas. Na forma regulamentar, lavrou-se a presente ata que vai devidamente assinada pelos membros da comissão e pelo(a) aluno(a).

Ouro Preto, 19 de julho de 2021.

Dalila Chaves finipia

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Dalila Chaves Sicupira Orientadora – Presidente

Prof. Dr. Leandro de Arruda Santos Membro – UFMG

Maria Aponucido

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Maria Aparecida Pinto Membro – DEMET/UFOP.

Marcos Vilmini tonneca femina. Marcos Vinícius Fonseca Ferreira Aluno(a)

#### **RESUMO**

As propriedades de resistência à fratura e à corrosão das ligas quase equiatômicas de níquel-titânio (NiTi) são fortemente dependentes de sua qualidade superficial, sendo necessária a formação espontânea de uma camada passivadora superficial de óxido de titânio. Essa camada viabiliza a utilização dessas ligas como biomateriais, inibindo a liberação de íons níquel (potencialmente cancerígeno) e atua como uma camada resistente à corrosão, o que melhora a bioestabilidade e biocompatibilidade da liga. O comportamento eletroquímico das camadas anódicas, está relacionado às suas propriedades físico-químicas e à interação com seu entorno. Portanto, a avaliação da resistência à corrosão é essencial, pois o NiTi pode estar sujeito a condições de serviço agressivas. Sendo a corrosão um dos principais desafios para a estabilidade e visando prolongar a vida útil dessas ligas, foi avaliado, neste trabalho, a aplicação de revestimentos a base de óxido de grafeno por meio de *dip-coating*, sendo eles o óxido de grafeno (GO) e o copolímero SEBS com óxido de grafeno reduzido (RGO-P) objetivando o aumento da resistência à corrosão da liga de NiTi. As técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para identificação da presença dos óxidos de grafeno nos recobrimentos e determinação das fases presentes no substrato de NiTi, bem como para caracterização qualitativa das superfícies. As análises químicas semiquantitativas foram conduzidas por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), evidenciando a presença dos elementos C e O em regiões localizadas sobre a superfície da amostra recoberta com RGO-P. Ademais, a liga foi submetida a ensaios eletroquímicos para avaliação da resistência à corrosão antes e após o recobrimento, apresentando amplas regiões passivas para todas as amostras e uma melhor resposta à corrosão para o revestimento híbrido polimérico, associada à uma menor densidade de corrente de passivação, à indicações de sua atuação isolante, à sua resistência à polarização cerca de duas vezes superior à apresentada pelas amostras GO e à atribuição de uma menor densidade de doadores de elétrons no filme passivo, enquanto que a amostra GO indicou limitações na proteção à corrosão relacionadas à problemas de adesão do óxido de grafeno em determinados substratos e a formação de par-galvânico.

Palavras-chave: NiTi. Óxido de grafeno. Resistência à corrosão. Dip-coating.

#### ABSTRACT

The fracture and corrosion resistance properties of nickel-titanium (NiTi) quasi-equatomic alloys are strongly dependent on their surface quality, requiring the spontaneous formation of a passive surface layer of titanium oxide. This layer enables the use of these alloys as biomaterials, inhibiting the release of nickel ions (potentially carcinogenic) and acts as a corrosion resistant layer, which improves the alloy's bio-stability and biocompatibility. The electrochemical behavior of the anodic layers is related to their physical-chemical properties and the interaction with their surroundings. Therefore, the evaluation of corrosion resistance is essential, as NiTi may be subject to aggressive service conditions. Corrosion is being one of the main challenges for stability and aiming to prolong the useful life of these alloys, the application of graphene oxide coatings through dip-coating was evaluated in this work, being them graphene oxide (GO) and SEBS copolymer with reduced graphene oxide (RGO-P) in order to increase the corrosion resistance of the NiTi alloy. The techniques of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to identify the presence of graphene oxides in the coatings and to determine the phases present in the NiTi substrate, as well as for qualitative characterization of the surfaces. The semi-quantitative chemical analyzes were conducted by energy dispersion Xray spectroscopy (EDS), showing the presence of elements C and O in regions located on the surface of the sample coated with RGO-P. In addition, the alloy was subjected to electrochemical tests to assess the corrosion resistance before and after the coating, presenting wide passive regions for all samples and a better corrosion response for the hybrid polymeric coating, associated with a lower passivation current density, to indicatios of its insulating action, its resistance to polarization about twice as high as that presented by the GO samples and the attribution of a lower density of electron donors in the passive film, while the GO sample indicated limitations in corrosion protection related to problems of adhesion of graphene oxide on certain substrates and the formation of a galvanic couple.

Keywords: NiTi. Graphene oxide. Corrosion resistance. Dip-coating.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Modelo simplificado do ciclo de transformações de fase da liga NiTi14
Figura 3.2. Aplicações do NiTi representados em (a) um fio ortodôntico, (b) adaptado à
boca e (c) uma lima endodôntica16
Figura 3.3. Representação das formas grafíticas nas suas diferentes dimensionalidades,
fulereno 0D, nanotubos 1D ou grafite 3D
Figura 3.4. Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) num diagrama
monologarítmico
Figura 5.1. Difratograma da amostra sem recobrimento
Figura 5.2. Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV da amostra sem
recobrimento nos aumentos de (a) 100x, (b) 1000x, (c) 5000x, (d) 10000x26
Figura 5.3. Espectro obtido via EDX da superfície da condição sem recobrimento27
Figura 5.4. Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV amostra recoberta com GO
disperso em etanol, aumentos de (a)100x, (b)1000x, (c)5000x, (d)10000x27
Figura 5.5. Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV amostra recoberta com
copolímero SEBS reforçado com RGO em tolueno, aumentos de (a)100x, (b)1000x,
(c)5000x, (d)10000x
Figura 5.6. Espectro obtido via EDX dos pontos de acúmulo
Figura 5.7. (a) Potenciais de circuito aberto e (b) polarização potenciodinâmica para
amostras com e sem recobrimento
Figura 5.8. Circuito equivalente usado para modelagem de dados de impedância para (a)
amostras AR, (b) amostras recobertas GO e RGO-P
Figura 5.9. Espectros EIE: (a) diagramas de Nyquist, (b) de Bode para amostras AR e
revestidas
Figura 5.10. (a) Curvas de Mott-Schottky para as amostras (a) AR, (b) GO e (c) RGO-P e
(d) Densidade de doadores de elétrons

# LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1.	Parâmetros	eletroquímicos	obtidos d	a polarização	potenciodinâ	imica30
Tabela 5.2.	Parâmetros	de modelament	o a partir	dos circuitos	da Figura 5.8	3

# LISTA DE SÍMBOLOS

- E Potencial de eletrodo
- i Densidade de corrente
- T Temperatura
- N<sub>a</sub> Densidade de aceptores
- N<sub>d</sub> Densidade de doadores

# LISTA DE SIGLAS

AC	Corrente alternada
AR	As received
ASTM	American Society for Testing and Materials
DC	Corrente contínua
DLC	Carbono tipo diamante
DRX	Difração de raios X
EEC	Circuitos elétricos equivalentes
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EMF	Efeito memória de forma
GO	Óxido de grafeno
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MS	Mott-Schottky
OCP	Potencial de circuito aberto
PP	Polarização potenciodinâmica
RGO-P	Óxido de grafeno reduzido associado ao copolímero
SE	Superelasticidade

# SUMÁRIO

1		INT	RO	DUÇÃO	. 10
2		OB	JET	IVOS	. 12
	2.1	l	Obj	etivo Geral	. 12
	2.2	2	Obj	etivos Específicos	. 12
3		RE	VISÄ	ÃO BIBLIOGRÁFICA	. 13
	3.1	l	Lig	as NiTi	. 13
		3.1	.1	Aplicações das ligas NiTi	. 15
		3.1	.2	Preparo superficial das ligas NiTi	. 16
	3.2	2	Óxi	dos de Grafeno e óxido de Grafeno Reduzido como Recobrimentos	. 17
		3.2	.1	Aplicação de recobrimentos por <i>dip-coating</i>	. 19
	3.3	3	Téc	nicas Eletroquímicas de Corrosão	. 19
		3.3	.1	Polarização potenciodinâmica (PP)	. 20
		3.3	.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	. 20
		3.3	.3	Análise de Mott-Schottky (MSA)	. 21
4		MA	TEF	RIAIS E MÉTODOS	. 22
	4.1	l	Prep	paração das Amostras	. 22
	4.2	2	Prep	paração e Aplicação dos Recobrimentos	. 22
	4.3	3	Car	acterização por Difração de Raios X	. 22
	4.4	ł	Ens	aio de tração e microscopia eletrônica de varredura	. 23
	4.5	5	Car	acterização eletroquímica	. 23
5		RE	SUL	TADOS	. 25
	5.1	l	Car	acterização superficial	. 25
	5.2	2	Car	acterização eletroquímica	. 29
6		CO	NCL	LUSÕES	. 38
R	EFI	ERÍ	ÈNC	IAS BIBLIOGRÁFICAS	. 39

# 1 INTRODUÇÃO

As últimas três décadas testemunharam a descoberta de dispositivos baseados em materiais para tratamentos e diagnósticos de doenças. Ligas como nitinol (NiTi) e o aço inoxidável são frequentemente usados na fabricação de implantes biomédicos devido as suas propriedades mecânicas superiores (HUANG *et al.*, 2003; SHAH *et al.*, 1999). As ligas baseadas em níquel-titânio apresentam excelentes propriedades de efeito memória de forma e superelasticidade, além de biocompatibilidade e boa resistência à corrosão, tornando seu uso expansível para diferentes aplicações industriais além da área biomédica (*e.g.*, áreas de estruturas, automotiva, aeroespacial, robótica) (OTSUKA e WAYMAN, 1998).

Porém, a natureza metálica dessas ligas pode resultar em lixiviação de metais, falta de adesão celular, proliferação e trombose quando eles entram em contato com o sangue circulante (*e.g.*, cateteres, enxertos de vasos sanguíneos, *stents* vasculares, válvulas cardíacas artificiais, etc.) (GILLESPIE *et al.*, 1988; GUTENSOHN *et al.*, 2000; ROY e LEE, 2007) e a modificação da superfície é frequentemente empregada para mitigar essas respostas adversas originárias do material. Anteriormente, vários materiais, incluindo carbono tipo diamante (DLC), SiC, TiN, TiO<sub>2</sub> e outros muitos materiais poliméricos, foram testados como revestimentos de superfície de implantes biocompatíveis (KALBACOVA *et al.*, 2010; ROY e LEE, 2007; ZHANG *et al.*, 1998).

Nas ligas NiTi há a tendência de formação de uma camada protetora estável composta de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) em sua superfície, passivando-a. Durante o recozimento da liga, porém, é formada também uma camada complexa, constituída por uma mistura de óxidos de titânio e de fases ricas em níquel (FIRSTOV *et al.*, 2002). Embora a camada de TiO<sub>2</sub> garanta boa biocompatibilidade e resistência à corrosão às ligas NiTi, algumas limitações como espessura da camada, presença de defeitos e potencial elétrico trabalhado devem ser observadas (DUERIG, PELTON e STÖKEL, 1999; DUERIG, 2006) quando estes materiais ficam sujeitos a deformações, ou pequenas falhas estão presentes na camada de TiO<sub>2</sub>. Esses fenômenos podem levar à corrosão localizada do material, acelerando a nucleação de trincas e causando falhas prematuras. Quando em ambientes condutores, a diferença de potencial originada tanto de uma fonte externa como de outros metais próximos é suficientemente elevada, pode haver a ruptura da camada de TiO<sub>2</sub> (THIERRY *et al.*, 2000).

Uma maneira de minimizar a ação desses defeitos é a aplicação de um revestimento uniforme, coeso e com boa aderência ao substrato minimizando, assim, as heterogeneidades da superfície. Atualmente, os revestimentos híbridos vêm se destacando, pois associam, em um mesmo composto, substâncias orgânicas e inorgânicas, combinando também suas propriedades mais interessantes. Os revestimentos poliméricos são uma boa solução na proteção de materiais metálicos contra corrosão e desgaste. A presença de nanopartículas, como o grafeno e os nanotubos de carbono, mesmo em pequenas quantidades, provoca melhorias substanciais nas propriedades físico-químicas da matriz polimérica, além de promover redução do peso final e criar novas aplicações para os polímeros (KIM, ABDALA e MACOSKO, 2010).

Assim, a aplicação de um revestimento composto por polímeros reforçados com grafeno em ligas NiTi pode aumentar sua resistência à corrosão, sem afetar a superelasticidade e o efeito memória de forma. Embora muitos trabalhos tenham sido realizados caracterizando e avaliando o desempenho dos recobrimentos poliméricos reforçados com óxido de grafeno em ligas memória de forma, ainda são escassas as pesquisas que também determinam as propriedades mecânicas e o comportamento em corrosão. Desta forma, este trabalho visa caracterizar e avaliar as capacidades corrosivas de amostras de NiTi com recobrimentos poliméricos reforçados com grafeno.

# **2 OBJETIVOS**

# 2.1 Objetivo Geral

Descrever e avaliar o efeito das superfícies de NiTi recobertas com óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido aliado ao copolímero SEBS, poli(estireno)-bloco-poli(etileno-ran-butileno)-bloco-poli(estireno), na resistência à corrosão das ligas em solução tampão de borato.

# 2.2 Objetivos Específicos

- Aplicar sobre as amostras de NiTi por meio de *dip coating*, revestimentos à base de óxido de grafeno e polímero reforçado com óxido de grafeno reduzido;
- Avaliar a resistência à corrosão da liga NiTi nas configurações com e sem recobrimento;
- Determinar o intervalo de potenciais no qual a liga sofre passivação no eletrólito;
   Descrever fenômenos que ocorrem na interface metal/solução por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Avaliar o comportamento capacitivo dos recobrimentos empregados e relacioná-lo às suas propriedades eletrônicas e semicondutoras, pela análise de Mott-Schottky.

# 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ligas NiTi

As ligas quase que equiatômicas de níquel-titânio possuem aplicação em setores diversos do conhecimento, o que se deve as suas propriedades de destaque. Tais materiais têm intrínsecos a si a existência dos fenômenos de superelasticidade (SE) e efeito memória de forma (EMF) (OTSUKA e REN, 2005), os quais permitem que consideráveis deformações sejam totalmente recuperadas mediante cessação dos esforços e/ou moderado aquecimento. A superelasticidade e o efeito memória de forma são possíveis por conta da existência de transformações martensíticas de natureza termoelástica – são cristalograficamente reversíveis, diferentemente das transformações apresentadas nos aços comerciais, onde um reaquecimento à temperatura acima da temperatura inicial não reverte na formação de austenita e sim na formação microestrutural que, fundamentalmente, se divide em ferrita e cementita (OTSUKA e REN, 2005).

Em submissão a tensões bastante altas, a fase inicial de alta temperatura (austenítica) se transforma martensiticamente para uma fase com simetria menor e acomoda deformações da ordem de até 10%. Ambos os fenômenos estão, portanto, intimamente ligados às transformações de fase no estado sólido que acontecem por mecanismo não difusional e tais transformações recebem o nome de transformações martensíticas (OTSUKA e REN, 2005).

Na indução da transformação pela variação de temperatura, uma fase de alta temperatura, ao ser resfriada, se transforma por um movimento atômico cisalhante coordenado a curtas distâncias que promove a mudança da estrutura inicial, como esquematizado na Figura 3.1.



Figura 3.1. Modelo simplificado do ciclo de transformações de fase da liga NiTi. Adaptado de Wayman e Duerig (1990).

Em uma dada temperatura, a mudança de fase tem início a partir da instabilidade termodinâmica da fase inicial austenítica para a fase martensítica, as quais possuem diferentes estruturas cristalinas, onde a formação da fase de baixa temperatura envolve uma deformação de rede que pode ser acomodada de diferentes formas (deformação invariante devido à transformação de fase, deformação plástica ou maclação). É válido apresentar como principal característica que diferencia a transformação do sistema NiTi dos demais sistemas a mobilidade de interfaces austenita/martensita, fazendo com que tal transformação tenha reversibilidade sob uma moderada elevação de temperatura (contudo as temperaturas de transformação reversa não são coincidentes com as observadas no resfriamento) (OTSUKA e REN, 2005).

Já a transformação martensítica induzida por tensão (TMIT) se responsabiliza pelos fenômenos de superelasticidade e efeito de memória de forma para atribuir à liga NiTi um vasto campo de aplicações. O que difere SE do EMF é a temperatura de aplicação do material. O material deformado acima da sua temperatura final de transformação reversa (predominantemente austenítico) é aplicado no regime SE, desde que a temperatura não seja suficientemente alta para impedir a TMIT. Quando o material é deformado abaixo da sua temperatura de início de transformação reversa, a aplicação sustenta o regime de EMF. Em relação à faixa de temperatura que está compreendida entre a temperatura de início e

final de transformação reversa, há coexistência de ambos os fenômenos (OTSUKA e REN, 2005).

# 3.1.1 Aplicações das ligas NiTi

Por sua versatilidade, as propriedades das ligas NiTi permitem uma gama enorme de aplicações biomédicas, além de servir de solução para as áreas automotiva e aeronáutica (SANUSI, AYODELE e KHAN, 2014), dissipação de energia (CIPRIANO, MILLER e LIU, 2014) e outros. Petrini e Migliavacca (2011) destacaram vantagens tais como biocompatibilidade (ao que se relaciona ao comportamento mecânico com os tecidos que recebem a liga NiTi), boa resistência à corrosão, à fadiga e compatibilidade para técnicas de imagem. Vide Figura 3.2, arcos ortodônticos (KUSY, 1997; PETRINI e MIGLIAVACCA, 2011; SANTORO, NICOLAY e CANGIALOSI, 2001) que utilizam da SE para promoção da movimentação dentária, limas endodônticas (NAKAGAWA *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2013) que apresentaram melhores resultados em relação à flexibilidade e resistência à torção, filtros intravenosos, stents autoexpansíveis e válvulas ventriculares são exemplos da aplicação do NiTi (PETRINI e MIGLIAVACCA, 2011).



Figura 3.2. Aplicações do NiTi representados em (a) um fio ortodôntico, (b) adaptado à boca e (c) uma lima endodôntica.

Adaptado de Petrini e Migliavacca (2011).

Apesar do elevado teor de níquel do material e de haver indícios da sua toxicidade, sendo considerado um elemento carcinogênico em doses altas, a ocorrência de formação da camada de dióxido de titânio natural na região superficial da liga faz permanecer a viabilidade de sua utilização como biomaterial. Tal dióxido de titânio tem formação preferencial frente aos outros prováveis compostos por exprimir um potencial termodinâmico maior para sua formação em comparação com as fases de óxido de níquel e óxido de titânio (NiO e TiO, respectivamente) (TIAN *et al.*, 2009).

## 3.1.2 Preparo superficial das ligas NiTi

Metodologias que trabalham com a manutenção da superfície do NiTi englobam as mais diversas que têm seu nível de dificuldade relacionado ao nível de especificação que requererá a determinada aplicação. Por vezes, basta apenas polir a superfície, seja por utilização de técnica mecânica ou eletroquímica, para que a superfície e as propriedades da liga se apresentem homogêneas. Em outros casos, é necessário tal nível de rugosidade na superfície a qual promova sobre si a aderência e prolifere células (utilizando de técnicas como o *shot-peening* e jateamento de areia). A sofisticação de técnicas de preparação da superfície do NiTi alia a deposição (sol-gel ou eletrodeposição) de filmes finos com a

capacidade de imprimir boas propriedades mecânicas com a biocompatibilidade e resistência à corrosão (ELAHINIA *et al.*, 2012).

Segundo Gentil (2011), referente a um aspecto muito difundido e aceito universalmente, pode-se definir corrosão como resultado da deterioração de um material metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso. Jones (1996) afirma que a mesma quantidade de energia necessária para extrair metais de seus minerais é emitida durante as reações químicas que produzem corrosão. A corrosão faz retornar o metal ao seu estado combinado em compostos químicos que são similares ou até mesmo idênticos aos minerais dos quais eles foram extraídos (tal como uma metalurgia extrativa reversa).

Quase todos os processos de corrosão metálica envolvem transferência de carga elétrica em soluções aquosas e todas as reações aquosas de corrosão são consideradas eletroquímicas. A maioria das reações de corrosão envolve água nas fases de vapor líquido ou condensado. Mesmo algumas reações de corrosão "secas" sem água envolvem a transferência de carga em um eletrólito de estado sólido e são consideradas ainda eletroquímicas (JONES, 1996).

## 3.2 Óxidos de Grafeno e óxido de Grafeno Reduzido como Recobrimentos

A organização estrutural do grafeno em duas dimensões apresenta-se na forma de cristais de favos de mel, os quais, do ponto de vista topológico, podem ser considerados como sendo a unidade básica para materiais de carbono de todas as outras dimensionalidades (Figura 3.3), sejam eles fulerenos 0D, nanotubos 1D e grafite 3D (GEIM e NOVOSELOV, 2007). Formado por uma camada de apenas um átomo de espessura e composta por átomos de carbono com hibridização sp2 densamente compactados, o grafeno tem propriedades físicas e químicas distintas, podendo ser considerado uma camada protetora para os metais: condutividade alta elétrica. excelentes propriedades térmicas, mecânicas. impermeabilidade, hidrofobicidade e uma excelente transparência. Essas propriedades têmse mostrado interessantes visto a possibilidade de utilização deste material em inúmeras aplicações, incluindo seu uso como um revestimento anticorrosivo para a proteção de metais (SHARON et al., 2015).



Figura 3.3. Representação das formas grafíticas nas suas diferentes dimensionalidades, fulereno 0D, nanotubos 1D ou grafite 3D. Adaptado de Geim e Novoselov (2007).

A obtenção do grafeno como camada única se dá por meio da esfoliação do grafite, onde as forças coesivas de van der Waals são superadas entre as camadas de grafeno no grafite (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Dentre os métodos disponíveis para sua obtenção, tem-se o método de Hummers modificado, o qual é vantajoso pela segurança conferida e por possibilitar uma produção em larga escala, podendo ser dividido segundo as etapas de oxidação da grafita, esfoliação e redução (NEGRETI, 2016).

No processo de oxidação, a grafite é oxidada a óxido de grafite usando uma mistura de ácido e agente oxidante (*e.g.*, permanganato de potássio - KMnO<sub>4</sub>, ácido sulfúrico - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e nitrato de sódio – NaNO<sub>3</sub> no método Hummers). As plaquetas de óxido de grafeno podem, então, ser esfoliadas do óxido de grafite com o auxílio de agitação mecânica (agitação ou ultrassom) em solventes. Por fim, grupos funcionais como epóxi e hidroxila introduzidos no processo de oxidação podem ser removidos por um processo de redução de óxido de grafeno reduzido. Assim, com o uso do RGO, as propriedades dos revestimentos empregados são menos afetadas, dado que o GO apresenta uma quantidade excessiva de grupos funcionais contendo oxigênio em demasia (LIU *et al.*, 2015; ROCHA, 2016).

Outros métodos eficazes em promover tal redução também são relatados na literatura (utilização de reagentes químicos, tratamento térmico de recozimento, irradiação de microondas e a laser, ou mesmo a combinação destes diferentes métodos) (HUMMERS e OFFEMAN, 1958).

## 3.2.1 Aplicação de recobrimentos por dip-coating

Uma variedade de técnicas pode ser utilizada para possibilitar a deposição de filmes finos sobre um substrato, as quais são geralmente classificadas de acordo com o estado físico do meio. As técnicas que envolvem deposição em fase líquida geralmente englobam a dissolução do precursor (material a ser depositado) em um solvente adequado sendo, em seguida, depositado na superfície do substrato com evaporação controlada do solvente (NAYAK, 2016).

A técnica de *dip coating*, ou revestimento por imersão, é uma das mais utilizadas e difundidas para deposição de filmes finos a partir de precursores em fase líquida. O princípio do método consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor e depois retirá-lo. Esse processo de inserção e retirada deve ser realizado com velocidade controlada e constante evitando vibrações ou interferências externas, para garantir a deposição de um filme uniforme. Outro fator de controle importante é o tempo de permanência do substrato na solução. Assim, é necessária a utilização de um equipamento que promova a inserção e a retirada do substrato com alta estabilidade, com controle fino da velocidade e de rápida resposta (DASTAN, PANAHI e CHAURE, 2016).

#### 3.3 Técnicas Eletroquímicas de Corrosão

As técnicas eletroquímicas de corrosão, tais como medições de curvas de polarização potenciodinâmica (PP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e relação de Mott-Schottky são performadas em busca de prover estudos sobre o desempenho das amostras frente aos processos corrosivos, apresentando os mecanismos envolvidos e buscando explorar o papel cinético ao expô-las àquele meio. Segundo Wolynec (2003), estas técnicas podem ser divididas entre técnicas que utilizam de corrente contínua e técnicas que utilizam da corrente alternada para prover análises.

#### 3.3.1 Polarização potenciodinâmica (PP)

Na polarização potenciodinâmica, técnica que utiliza de corrente contínua (DC), aplica-se uma varredura potenciodinâmica às amostras de metal para que a resposta do sinal de corrente seja coletada e representada graficamente, refletindo uma relação estabelecida entre o potencial de eletrodo (E) e a densidade de corrente (i) durante o processo de polarização eletroquímica. Para tal, os processos de polarização anódica (redução) e catódica (oxidação) seguem a lei de Tafel (Figura 3.4), visto que o controle de ativação se dá por processo de transferência de carga (WOLYNEC, 2003).



Figura 3.4. Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) num diagrama monologarítmico. Adaptado de Wolynec (2003).

#### 3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Para obtenção dos espectros de impedância eletroquímica, sendo esta uma técnica poderosa para estudar a corrosão de amostras metálicas revestidas e que faz uso de corrente alternada (AC), uma pequena perturbação de potencial sinusoidal é aplicada ao metal próximo ao seu potencial de circuito aberto (OCP) (WOLYNEC, 2003). Esta perturbação do OCP é tão pequena para qualquer mudança na maioria das amostras estudadas que a técnica de EIE pode ser usada como uma ferramenta não destrutiva para o estudo da corrosão.

Os espectros resultantes podem ser expressos graficamente de três formas, incluindo os diagramas de Bode de ângulo de fase e de módulo, além do diagrama de Nyquist.

Usualmente, os diagramas de Bode são expressos em conjunto, enquanto o Nyquist é apresentado separadamente.

De posse dos espectros de EIE, pode-se propor um método para interpretação das medidas obtidas, dentre os quais se destaca o método dos circuitos elétricos equivalentes (EEC), escolhido para analisar os resultados aqui obtidos. Nele, ao se ajustar os espectros a elementos de circuito individuais, incluindo componentes de resistência e capacitância em um sistema de corrosão, pode-se representar e interpretar os fenômenos de interface decorridos (WOLYNEC, 2003).

#### 3.3.3 Análise de Mott-Schottky (MSA)

A relação de Mott-Schottky provê uma análise das medidas de capacitância e permite um estudo complementar sobre o comportamento semicondutor apresentado na relação entre o substrato e o recobrimento empregado.

Fundamentos da eletroquímica do estado sólido sobre materiais semicondutores têm sido utilizados com bastante sucesso para interpretar os resultados obtidos a partir desta investigação, a fim de possibilitar a verificação da aplicabilidade dos modelos de semicondutores, objetivando dispor de informações sobre a variação da distribuição de cargas dentro do semicondutor e descrever a estrutura dos filmes passivos (BOTT, 1998), por exemplo, ao se determinar a densidade dos portadores de carga presentes, sejam eles doadores ( $N_d$ ) ou aceptores ( $N_a$ ).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 Preparação das Amostras

As amostras da liga NiTi já conformadas nas geometrias de fio com 1mm de diâmetro e na forma de fita foram cortadas em hastes com aproximadamente 12cm de comprimento. Elas foram decapadas utilizando-se uma solução de ácido fosfórico e peróxido de hidrogênio a 80°C por 20 minutos (OKAZAKI *et al.*, 2013), lavadas com água destilada e, posteriormente, levadas a lavadora de ultrassom contendo acetona para garantia da qualidade superficial.

#### 4.2 Preparação e Aplicação dos Recobrimentos

Foram escolhidos 2 tipos de recobrimentos: óxido de grafeno disperso em etanol (GO) e copolímero SEBS 15% em tolueno com 1% de óxido de grafeno reduzido disperso (RGO). Para o primeiro revestimento, foi adicionado aproximadamente 1,0000g de óxido de grafeno em 35mL de etanol. Sua dispersão completa se deu com o auxílio de uma lavadora ultrassônica, na qual permaneceu por 30 minutos. Para o segundo revestimento, 3,000g do copolímero SEBS foram dissolvidos em 25mL de tolueno sob agitação constante e em banho-maria de glicerina durante 30 minutos a 50°C. Após completada a dissolução, 0,0300g de RGO, anteriormente disperso em tolueno, foi acrescentado à solução para uma nova dispersão realizada durante 30 minutos.

Foi utilizada uma máquina para ensaio de tração adaptada, na qual a amostra foi fixada na garra superior da máquina e uma proveta contendo a solução para revestimento substituiu a garra inferior. Assim, pode-se garantir a qualidade do revestimento e a manutenção de uma velocidade constante durante a imersão de todas as amostras. Posteriormente as amostras foram secadas durante 24 horas para garantir a evaporação total do solvente.

#### 4.3 Caracterização por Difração de Raios X

Para identificação da presença dos óxidos de grafeno nos recobrimentos, assim como para determinar as fases presentes no substrato de NiTi, foi utilizado um difratômetro de raios X (DRX - *Panalytical Empyrean*, Holanda) com fonte de Cu  $\kappa\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$ nm) operando com aceleração de 45kV e corrente de 45mA. Foram analisadas as faixas de 20 entre 20° e

120° e os picos de difração foram indexados ao serem comparados com padrões disponíveis no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

#### 4.4 Ensaio de tração e microscopia eletrônica de varredura

Os ensaios foram realizados em uma máquina de teste Instron 5582, para avaliar o grau de deformação dos fios. Seguindo a norma ASTM F2516 (2015), as amostras foram tracionadas até atingir 6% de deformação, depois descarregadas e novamente tracionadas até a fratura. Cada condição de revestimento foi testada em duplicata e foram utilizadas taxas de 1,0mm/min e 10mm/min, para o primeiro e segundo carregamentos, respectivamente. Também foram realizados ciclos de carregamento e descarregamento para avaliar a integridade dos revestimentos após sucessivos carregamentos, nesse caso a taxa de carregamento foi de 6mm/min, valor mediano ao limite superior da faixa estabelecida na norma. Por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV -ThermoFisher Scientific Inspect S50, Waltham, MA) foi realizada a caracterização qualitativa das superfícies antes e após os ciclos de carregamento e descarregamento. Imagens de elétrons secundários das superfícies das amostras em diferentes ampliações foram obtidas para determinar características dos recobrimentos presentes. Também, foram conduzidas análises químicas semiquantitativas por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), utilizando um detector acoplado ao mesmo microscópio para determinação da composição da liga.

#### 4.5 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica se deu por meio de técnicas capazes de descrever os processos corrosivos presentes nas configurações superficiais anteriormente apresentadas. Os ensaios de polarização potenciodinâmica (PP) foram propostos com a intenção de avaliar quantitativamente a efetividade dos recobrimentos. Foram realizados em uma célula com configuração convencional de três eletrodos, utilizando Ag/AgCl (sat.) como eletrodo de referência e um contraeletrodo de platina e foram conduzidos em solução tampão de borato (0,05molL<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0,075molL<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O), segundo a normativa ASTM F2129 (2019). As curvas de polarização obtidas foram geradas a partir da aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre o material e o eletrodo de referência, com início em 250mV abaixo do seu respectivo potencial de circuito aberto (OCP), o qual foi medido após 1h de imersão. A varredura deu-se no sentido anódico até

1,3V, à taxa de 1,0mV s<sup>-1</sup>. O potencial de circuito aberto (OCP) e a densidade de corrente de passivação ( $i_p$ ) foram obtidas a partir das curvas de polarização potenciodinâmica.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados utilizando a mesma configuração de célula eletroquímica de três eletrodos e em solução tampão de borato, anteriormente descrita, na faixa de frequência de 100kHz até 1mHz, com uma perturbação no sinal de 10mV. Os dados de impedância foram modelados utilizando o programa ZView.

Ademais, a análise de Mott-Schottky (MSA) foi empregada para avaliar o comportamento semicondutivo dos recobrimentos empregados. Os ensaios de Mott-Schottky foram conduzidos em solução tampão de borato na frequência fixa de 1kHz, utilizando-se de um sinal sinusoidal de 10mV e 50mV por passo, sempre na direção anódica, partindo inicialmente do potencial de -0,2V até o potencial de 1,0V.

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em triplicata, utilizando um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT302N a temperatura ambiente (22±2)°C.

## **5 RESULTADOS**

#### 5.1 Caracterização superficial

O difratograma do fio sem recobrimento é apresentado na Figura 5.1. Os picos de difração coincidiram com as posições características da fase austenítica das ligas Níquel-Titânio apresentados em outros trabalhos (RIBEIRO *et al.*, 2019).



Figura 5.1. Difratograma da amostra sem recobrimento.

Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura foi possível obter imagens das superfícies antes de qualquer solicitação mecânica. A amostra sem recobrimento (Figura 5.2) apresentou aspecto irregular, com marcas e riscos oriundos do processo de trefilação pelo qual o material passou.



Figura 5.2. Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV da amostra sem recobrimento nos aumentos de (a) 100x, (b) 1000x, (c) 5000x, (d) 10000x.

A partir da análise química via EDX apresentada na Figura 5.3, foi possível identificar e quantificar os elementos Ni, Ti e O e, assim, pode-se confirmar a ocorrência de óxidos sobre a superfície da matriz de Níquel-Titânio. Também é notado que a liga apresenta um excesso de níquel, o que sugere a presença de precipitados, que promove o endurecimento do material. Esse endurecimento leva a um aumento no limite de escoamento e limitação na deformação plástica a valores mais elevados de tensão, favorecendo, assim, os efeitos memória de forma e a superelasticidade (OTSUKA E WAYMAN, 1998).

No caso das amostras recobertas com GO disperso em etanol, Figura 5.4, não se percebe grandes diferenças em relação à condição não recoberta. As mesmas marcas e riscos da etapa de conformação são vistas, assim como as irregularidades advindas da oxidação e dos precipitados. Não foi possível identificar sobre a superfície regiões de acúmulo do óxido de grafeno.



Figura 5.3. Espectro obtido via EDX da superfície da condição sem recobrimento.



Figura 5.4. Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV amostra recoberta com GO disperso em etanol, aumentos de (a)100x, (b)1000x, (c)5000x, (d)10000x.

Na condição recoberta com SEBS reforçado com RGO pode-se visualizar, a partir da Figura 5.5, as marcas e defeitos superficiais do fio, abaixo do filme.



Figura 5.5. Imagens de elétrons secundários obtidas por MEV amostra recoberta com copolímero SEBS reforçado com RGO em tolueno, aumentos de (a)100x, (b)1000x, (c)5000x, (d)10000x.

A análise por EDX, Figura 5.6, confirmou a presença majoritária de C e O. Esses pontos são formados pela aglomeração do copolímero com o RGO (GRIGORESCU *et al.*, 2016).

	EDAX ZAF Element SEC Tabl	Quanti: Normali: e : Defa	fication zed ault	(Standard	less)	
	Element	Wt S	At 9	Z	A	F
	C K O K NaK ClK TiK NiK Total	71.21 19.53 3.70 4.83 0.73 0.00 100.00	79.46 16.36 2.16 1.83 0.20 0.00 100.00	1.0132 0.9942 0.9281 0.8906 0.8289 0.8258	0.4423 0.2193 0.6054 1.0061 1.0138 1.0093	1.000 1.000 1.000 1.000 1.000

Figura 5.6. Espectro obtido via EDX dos pontos de acúmulo.

#### 5.2 Caracterização eletroquímica

As curvas de polarização potenciodinâmica e de OCP da liga NiTi com diferentes recobrimentos, bem como para a amostra sem recobrimento em solução tampão de borato são apresentadas na Figura 5.7. A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos destas respectivas curvas. Observa-se que, após 1h com a estabilização do OCP, o potencial de circuito aberto foi de -94mV para a amostra sem recobrimento e em torno de -10mV para a amostra GO e RGO-P. É possível observar amplas regiões passivas para todas as amostras, evidenciando a excelente resistência à corrosão.



Figura 5.7. (a) Potenciais de circuito aberto e (b) polarização potenciodinâmica para amostras com e sem recobrimento.

A corrente de passivação ( $I_p$ ) foi obtida da curva de polarização para o potencial de 0,8V, uma vez que todas as amostras se encontram na região passiva nesse potencial específico. Comparando os valores de  $I_p$ , observa-se um melhor comportamento protetor para o recobrimento RGO-P, ou seja, menor densidade de corrente de passivação. A amostra GO apresentou  $I_p$  maior que a amostra sem recobrimento, sugerindo alguma limitação na proteção à corrosão para os revestimentos puramente a base de grafeno. Como descrito na literatura esses recobrimentos podem apresentar problemas de baixa adesão do grafeno no substrato (DAS *et al.*, 2013) e formação de par galvânico uma vez que o grafeno é um material mais nobre que muitas ligas (DING *et al.*, 2018).

A	OCP	İp		
Amostra	(mV)	(µA cm <sup>-2</sup> )		
AR	-94,5	1,97		
GO	-8,7	5,61		
RGO-P	-11,6	0,99		

Tabela 5.1. Parâmetros eletroquímicos obtidos da polarização potenciodinâmica.

O sistema eletroquímico foi também caracterizado a partir da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) que possibilita medidas sem causar danos às superfícies estudadas e revela o mecanismo de proteção contra corrosão apresentados pelos revestimentos de grafeno aplicados. Tais medidas podem ser relacionadas com um circuito elétrico para representar fenômenos eletroquímicos envolvidos na célula eletroquímica (LIU *et al.*, 2015). Os modelos de circuitos equivalentes apresentados na Figura 5.8 foram utilizados para analisar os dados obtidos experimentalmente pelas amostras sem recobrimento (AR) e com recobrimento.



Figura 5.8. Circuito equivalente usado para modelagem de dados de impedância para (a) amostras AR, (b) amostras recobertas GO e RGO-P.

A resistência da solução ( $R_s$ ) está associada à resistência ao fluxo de corrente no eletrólito. A resistência ao processo de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) está aliada à densidade de corrente para transferência eletrônica e à concentração iônica dos reagentes e produtos na interface substrato-eletrólito em um momento t, sendo que a passagem de corrente elétrica através desta interface leva à reação de formação de óxidos na superfície (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). Para as amostras com revestimento, foram introduzidos os elementos C<sub>c</sub> e R<sub>c</sub> para representar as respectivas capacitância e resistência do recobrimento.

A capacitância da dupla camada elétrica (Q) está associada a um elemento de fase constante (CPE), devido à evidência de dependência do tempo e da não idealidade da superfície de trabalho, o qual tem relacionado a si o expoente n como indicador de heterogeneidade superficial ou não homogeneidade da distribuição das cargas. Desta forma, obtém-se uma representação mais realista da interface trabalhada. Segundo (FRANSEN *et al.*, 1983; GOMES e VANMAEKELBERGH, 1996), aspectos tais como a relaxação da camada de depressão para níveis doadores mais profundos bem como a própria morfologia irregular do eletrodo contribuem significativamente para o efeito da dispersão da frequência em eletrodos semicondutores. Este efeito é geralmente representado por meio do desvio apresentado pelas respostas da reatância capacitiva se comparadas à idealidade, implicando em valores que diferem da unidade para o expoente n. Para a condição das superfícies recobertas, pontos de aglomeração dos revestimentos sobre a superfície do material contribuem para evidenciar tais irregularidades superficiais (Figura 5.9).

A Figura 5.9 mostra os diagramas de Nyquist e Bode para as amostras com e sem recobrimento. A partir do diagrama de Nyquist (Figura 5.9a), pode-se notar um raio maior para os arcos que representam a amostra RGO-P, indicando uma maior resistência à corrosão quando comparada com as amostras GO e AR.

Nota-se no diagrama de Bode (Figura 5.9b) a presença de dois picos para as amostras recobertas, o que sugere a existência de duas constantes de tempo. Estas constantes de tempo representam vários processos em um sistema eletroquímico e a natureza e as especificidades destes processos podem ser determinadas observando a frequência característica na qual ocorre o máximo de uma constante de tempo específica (MACDONALD e BARSOUKOV, 2005). Para a amostra RGO-P, o gráfico de Bode revela uma constante de tempo em frequências intermediárias (próximo de 100Hz)

atribuída à resposta das propriedades da camada de grafeno (ou seja, capacitância e resistência) na interface grafeno-eletrólito e outra distinta em frequências mais baixas (<0,1Hz), atribuída aos processos controlados por transferência de carga na interface metal-eletrólito (MISKOVIC-STANKOVIC *et al.*, 2014; SANJID, BANERJEE e RAMAN, 2019).



Figura 5.9. Espectros EIE: (a) diagramas de Nyquist, (b) de Bode para amostras AR e revestidas.

Ocasionalmente, quando os máximos de duas ou mais constantes de tempo ocorrem em frequências características próximas umas das outras, essas constantes de tempo se sobrepõem e resultam em uma constante de tempo mais ampla (MACDONALD E BARSOUKOV, 2005; RAMAN *et al.*, 2012). A frequência característica do máximo da constante de tempo amplo depende, então, da predominância da resposta de uma interface específica (MACDONALD e BARSOUKOV, 2005). Assim, o mesmo modelo, utilizado para ajustar os dados obtidos para o NiTi revestido com RGO-P foi utilizado para as amostras recobertas com GO, sobretudo em função da ampla constante de tempo observada. Além disso, a utilização deste modelo foi associada à similaridade entre a disposição dos revestimentos sobre o substrato da liga e tendo em vista que o modelo tal como proposto para as amostras AR, não apresentou ajuste pertinente para as amostras revestidas.

Esta associação das constantes de tempo com a literatura foi relatada por Raman *et al.* (2012) para os revestimentos de grafeno e a natureza da curva disposta na Figura 5.9b para a amostra GO também apresenta uma constante de tempo ampla. Essa sobreposição de constantes de tempo representa as respostas das diferentes interfaces indicadas (grafeno-

eletrólito e metal-eletrólito) (RAMAN *et al.*, 2012; SANJID, BANERJEE e RAMAN, 2019).

A Tabela 5.2 mostra os resultados obtidos pelo ajuste dos dados de impedância, baseados nos circuitos propostos. Para o circuito equivalente para as amostras com recobrimento, a resistência total pode ser obtida a partir do cálculo da Equação 5.1, apresentada abaixo (SANJID, BANERJEE e RAMAN, 2019). Ela é dada como uma estimativa da resistência efetiva total do circuito e seu valor geralmente está relacionado à resistência à polarização (Tabela 5.2).

$$R_{total} = R_c + R_{ct}$$
 5.1

A resistência total sugere uma maior resistência à polarização para a amostra RGO-P. A propriedade de condutividade elétrica pode ser analisada a partir da capacitância dos revestimentos (C<sub>c</sub>), com a indicação de um número maior de vias condutoras no revestimento de óxido de grafeno devido a sua maior capacitância, quando comparado com a amostra RGO-P (RAMAN et al., 2012). Ainda, é possível observar que o RGO associado ao copolímero apresentou o menor valor de capacitância da dupla camada (Q), o que indica uma área consideravelmente menor de metal exposto ao eletrólito, uma vez que a capacitância é diretamente proporcional à área de exposição (SANJID, BANERJEE e RAMAN, 2019). O comportamento capacitivo do revestimento também pode ser relacionado ao valor de n, que varia de 0 a 1, para o qual valores mais baixos são frequentemente atribuídos а superfícies irregulares, ásperas e heterogêneas (MACDONALD e BARSOUKOV, 2005), revelando que tais imperfeições são mais proeminentes nas amostras revestidas.

Amostra	Rs	Rs Cc Rc		Q	Q		Rtotal
	$(\Omega \ \mathrm{cm}^2)$	$(\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})$	$(M\Omega \ cm^2)$	$(\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n)$	п	$(M\Omega \ cm^2)$	$(M\Omega \ cm^2)$
AR	53,58	-		17,8	0,942	4,62	4,62
GO	56,87	62,2	3,42	95,2	0,750	0,380	3,80
RGO-P	61,42	20,5	6,34	76,3	0,756	0,281	6,62

Tabela 5.2. Parâmetros de modelamento a partir dos circuitos da Figura 5.8.

De acordo com Ding *et al.* (2018), quando um substrato metálico é recoberto com um filme fino de grafeno, devido aos defeitos na camada de grafeno, ocorre um ataque de corrosão nesses locais defeituosos, enquanto outras áreas são protegidas por grafeno livre de defeitos. O eletrólito, portanto, atinge eventualmente a superfície do substrato metálico e inicia a corrosão. Além disso, uma camada de grafeno em contato direto com o substrato metálico pode acelerar o processo corrosivo devido à formação de par galvânico entre o grafeno e o substrato. Ainda segundo Ding *et al.* (2018), quando uma camada de grafeno é inserida na matriz polimérica, a penetração de eletrólitos na matriz polimérica é significativamente reduzida, uma vez que esta estrutura fornece um melhor desempenho de proteção, restringindo mais ainda a passagem do eletrólito pelos poros e defeitos. Além disso, o revestimento polimérico utilizado contribui para isolar eletricamente o grafeno do substrato de metal, evitando, assim, um acoplamento galvânico entre si, além de fornecer uma adesão adequada para o revestimento (DAS *et al.*, 2013; DING *et al.*, 2018; LUO *et al.*, 2011).

Uma devida investigação das propriedades semicondutoras do recobrimento passivo sobre a superfície da liga de NiTi viabiliza uma maior compreensão das características protetivas do filme, almejando-se, assim, que tais propriedades elétricas contribuam no entendimento da proteção contra corrosão (DEAN e STIMMING, 1989; LUO *et al.*, 2011). Esses argumentos podem explicar o mecanismo de corrosão envolvido segundo o qual o revestimento de RGO disperso em matriz de copolímero SEBS exibe melhor desempenho de proteção contra corrosão que o revestimento GO.

Fundamentos da eletroquímica do estado sólido sobre materiais semicondutores têm sido utilizados com bastante sucesso para interpretar os resultados obtidos a partir desta investigação, a fim de possibilitar a verificação da aplicabilidade dos modelos de semicondutores, objetivando dispor de informações sobre a variação da distribuição de cargas dentro do semicondutor e descrever a estrutura dos filmes passivos (BOTT, 1998). Em decorrência da presença de defeitos, quando expostos em solução aquosa, esses filmes se comportam como semicondutores extrínsecos, os quais podem ser doadores de elétrons no caso de dopagem do tipo n ou aceptores de elétrons no caso de dopagem do tipo p (BOTT, 1998; GRUNDMANN, 2006; LUO *et al.*, 2011).

Devido à distribuição do potencial aplicado em duas regiões distintas da interface filmeeletrólito, a representação desta interface considera duas capacitâncias,  $C_{SC}$  e  $C_{H}$ , as quais correspondem à capacitância da região de carga espacial e a da dupla camada de Helmholtz, descritas pela Equação 5.2 (LUO *et al.*, 2011).

Utilizando-se da abordagem de Mott-Schottky com validade para zonas de depleção e acumulação do semicondutor, tais características podem ser exploradas medindo-se a capacitância da camada de interface desenvolvida no filme passivo e da camada de Helmholtz, em função do potencial do eletrodo aplicado. Determina-se, assim, as densidades de doadores (N<sub>d</sub>) e/ou aceptores (N<sub>a</sub>) a partir das inclinações apresentadas pelas curvas do gráfico do inverso do quadrado da capacitância em função do potencial ( $1/C^2$  vs. E) (BOTT, 1998).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H}$$
 5.2

Visto que em uma associação de capacitores a capacitância total é determinada pela capacitância de menor valor, e sendo a da camada de carga espacial muito menor que a da camada de Helmholtz, assume-se que o valor da capacitância da região de carga espacial é o próprio valor da capacitância total medido experimentalmente, o qual é expresso por meio da relação de Mott-Schottky - Equação 5.3 (LUO *et al.*, 2011):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_{SC}^2} = \pm \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_q} \left( E_{bp} - E + \frac{kT}{e} \right)$$
5.3

$$C = -\frac{1}{2\pi f Z_{im}}$$
 5.4

sendo C a capacitância da interface filme-eletrólito, calculada em decorrência do componente imaginário da impedância Zim e da frequência f Equação 5.4 (SANJID, BANERJEE e RAMAN, 2019);  $\varepsilon$  denota a constante dielétrica relativa do filme passivo (admitida como sendo igual a 58 (HURLEN e HORNKJØL, 1991));  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo (igual a 8,8542 x 10<sup>-14</sup>Fcm<sup>-1</sup>); *e* representa a carga elementar (igual a 1,6 x 10<sup>-19</sup>C), N<sub>q</sub> é a densidade do portador de carga – aceptores, N<sub>a</sub>, ou doadores, N<sub>d</sub>; E<sub>bp</sub> é o potencial de banda plana; k representa a constante de Boltzmann (igual a 1,38 x 10<sup>-23</sup> JK<sup>-1</sup>);

T, a temperatura absoluta (igual a 298K) e E o potencial aplicado em Volts. O sinal negativo é atribuído à condutividade para semicondutores do tipo p e o sinal positivo, para o tipo n. Um pico apareceu nos gráficos de Mott-Schottky para todas as condições, o que indicava uma inversão do semicondutor do tipo n para o tipo p. A presença de tal pico está associada ao excesso de carga que reside na superfície do óxido (RAMAN *et al.*, 2012). Também foi observado, dentre as amostras revestidas, que o revestimento compósito polimérico tem inclinações mais altas.

A Figura 5.10 apresenta as curvas  $1/C^2$  vs. E(Ag/AgCl) e os resultados de densidade de elétrons (N<sub>d</sub>) calculados a partir da Equação 5.5 (RAMAN *et al.*, 2012). A análise revela que as inclinações positivas apresentadas são características de semicondutores do tipo n.

$$N = \frac{2}{me\varepsilon_s\varepsilon_0}$$
 5.5

sendo m a inclinação do gráfico de Mott-Schottky na região linear de interesse.

Seguindo o modelo de defeito pontual (PDM), formulado para o crescimento e degradação de filmes passivos nas superfícies metálicas e ligas em contato com solução aquosa (MACDONALD, 1992), pode-se sugerir que cátions intersticiais e vacâncias de oxigênio originados na interface do substrato com o filme contribuem para um acúmulo de elétrons na camada passiva, resultando em um aumento da condutividade elétrica e da condutividade do tipo n (MACDONALD, 1992; PALEOLOG *et al.*, 1978).





Figura 5.10. (a) Curvas de Mott-Schottky para as amostras (a) AR, (b) GO e (c) RGO-P e (d) Densidade de doadores de elétrons.

A resistência à corrosão do filme passivo decai conforme tem-se um aumento da densidade de doadores de elétrons, visto que este aumento de densidade está associado a estruturas de filmes mais defeituosos (PALEOLOG *et al.*, 1978). Observa-se, portanto, uma maior resistência à corrosão da amostra revestida com o copolímero SEBS em associação com o óxido de grafeno reduzido, seguido pela liga recoberta com óxido de grafeno e, por último, pela amostra sem recobrimento.

Jinlong *et al.* (2016) avaliando o comportamento de filmes passivos sobre a liga NiTi anodizada em solução tampão de borato, apresentou resultados similares em relação a densidade de doadores de elétrons para as amostras AR e GO, com ordem de grandeza de  $10^{20}$  nos diferentes potenciais de anodização estudados. Já a amostra RGO-P apresentou resultados na ordem de  $10^{17}$ .

## 6 CONCLUSÕES

Foi utilizada a técnica de *dip-coating* como rota de aplicação dos revestimentos com base em óxido de grafeno evidenciando vantagens relacionadas à reprodutibilidade e adequação do método.

A micrografia evidenciou a presença majoritária dos elementos C e O em regiões localizadas sobre a superfície apenas para a amostra recoberta com o copolímero SEBS associado ao óxido de grafeno reduzido.

A polarização potenciodinâmica apresentou amplas regiões passivas indicando uma boa resistência à corrosão para todas as amostras analisadas. Observou-se para o recobrimento RGO-P o melhor comportamento protetor associado à menor densidade de corrente de passivação, enquanto a I<sub>p</sub> para amostra GO indicou limitações na proteção à corrosão. A literatura reforça este resultado ao reportar problemas de adesão do óxido de grafeno em determinados substratos e a formação de par-galvânico.

Os espectros de impedância eletroquímica mostraram melhores resultados obtidos pelas amostras RGO-P com indicações de atuação isolante do polímero utilizado no recobrimento. O revestimento RGO-P apresentou um filme mais resistente quando comparado às amostras AR e GO. A resistência à polarização da amostra RGO-P foi cerca de duas vezes superior à apresentada pelas amostras GO.

A partir da análise de Mott-Schottky, observa-se uma maior resistência à corrosão da amostra revestida com o copolímero SEBS em associação com o óxido de grafeno reduzido, que é atribuído à menor densidade de doadores de elétrons no filme passivo.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ENTIDADE. Número da norma: (atenção para o ":"). título da norma. Cidade: orgão emissor: ano de publicação. Número de páginas p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. F2129-19a: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019. 9p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **F2516-14: Standard Test Method for Tension Testing of Nickel-Titanium Superelastic Materials**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015. 6p.

BOTT, A. W. Electrocthemistry of Semiconductors. **Bioanalytical Systems**, v. 3, n. 17, p. 87–91, 1998.

CIPRIANO, A. F.; MILLER, C.; LIU, H. Anodic growth and biomedical applications of TiO2 nanotubes. Journal of Biomedical Nanotechnology, v. 10, n. 10, p. 2977–3003, 2014.

DAS, S.; LAHIRI, D.; LEE, D. Y.; AGARWAL, A.; CHOI, W. Measurements of the adhesion energy of graphene to metallic substrates. **Carbon**, v. 59, p. 121–129, 2013.

DASTAN, D.; PANAHI, S. L.; CHAURE, N. B. Characterization of titania thin films grown by dip-coating technique. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 12, p. 12291–12296, 2016.

DEAN, M. H.; STIMMING, U. The electronic properties of disordered passive films. **Corrosion Science**, v. 29, n. 2–3, p. 199–211, 1989.

DING, J. H.; ZHAO, H. R.; ZHENG, Y.; ZHAO, X.; YU, H. BIN. A long-term anticorrsive coating through graphene passivation. **Carbon**, v. 138, p. 197–206, 2018.

DUERIG, T.; PELTON, A.; STÖKEL, D. An overview of nitinol medical applications. **Materials Science and Engineering A**, v. 275, p. 149–160, 1999.

DUERIG, T. W. Some unsolved aspects of Nitinol. Materials Science and Engineering A, v. 440, n. December 2005, p. 69–74, 2006.

ELAHINIA, M. H. ; HASHEMI, M.; TABESH, M.; BHADURI, S. B. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 5, p. 911–946, 2012.

FIRSTOV, G. S.; VITCHEV, R. G.; KUMAR, H.; BLANPAIN, B.; HUMBEECK, J. VAN. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. **Biomaterials**, v. 23, n. May, p. 4863–4871, 2002.

FRANSEN, F.; MADOU, M. J.; LAFLERE, W. H.; CARDON, F.; GOMES, W. P. On the dielectric properties of semiconducting materials as obtained from impedance measurements on Schottky barriers. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 16, n. 5, p. 879–888, 1983.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. Nature Materials, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GENTIL, V. Corrosão. 6. ed. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos Científicos, 2011.

GILLESPIE, W. J.; FRAMPTON, C. M. A.; HENDERSON, R. J.; RYAN, P. M. The incidence of cancer following total hip replacement. **The Journal of Bone and Joint Surgery**, v. 70-B, n. 4, p. 539–542, 1988.

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.

GRIGORESCU, R. M.; CIUPRINA, F.; GHIOCA, P.; GHIUREA, M.; IANCU, L.; SPURCACIU, B.; PANAITESCU, D. M. Mechanical and dielectric properties of SEBS modified by graphite inclusion and composite interface. Journal of Physical and Chemistry of Solids, v. 89, p. 97–106, 2016.

GRUNDMANN, M. The Physics of Semiconductors, An Introduction Including Devices and Nonophysics. Berlim, Alemanha: Springer, 2006.

GUTENSOHN, K.; BEYTHIEN, C.; BAU, J.; FENNER, T.; GREWE, P.; KOESTER, R.; PADMANABAN, K.; KUEHNL, P. In vitro analyses of diamond-like carbon coated stents: reduction of metal ion release, platelet activation, and thrombogenicity. **Thrombosis Research**, v. 99, n. 6, p. 577–585, 2000.

HUANG, N.; YANG, P.; LENG, Y. X.; CHEN, J. Y.; SUN, H.; WANG, J.; WANG G.J.; DING, P. D.; XI, T. F.; LENG, Y. Hemocompatibility of titanium oxide films. **Biomaterials**, v. 24, p. 2177–2187, 2003.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. Journal of the American Chemical Society, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

HURLEN, T.; HORNKJØL, S. Anodic growth of passive films on titanium. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 1, p. 189–195, 1991.

JINLONG, L.; TONGXIANG, L.; CHEN, W.; LIMIN, D. Surface corrosion enhancement of passive films on NiTi shape memory alloy in different solutions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 63, p. 192–197, 2016.

JONES, D. A. Principles and prevention of corrosion. New Jersey, USA: Prentice-H, 1996.

KALBACOVA, M.; BROZ, A.; KONG, J.; KALBAC, M. Graphene substrates promote adherence of human osteoblasts and mesenchymal stromal cells. **Carbon**, v. 48, n. 15, p. 4323–4329, 2010.

KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, p. 6515–6530, 2010.

KUSY, R. P. A review of contemporary archwires: Their properties and characteristics. **Angle Orthodontist**, v. 67, n. 3, p. 197–208, 1997.

LIU, J.; HUA, L.; LI, S.; YU, M. Graphene dip coatings: An effective anticorrosion barrier on aluminum. **Applied Surface Science**, v. 327, n. 37, p. 241–245, 2015.

LUO, H.; DONG, C. F.; XIAO, K.; LI, X. G. Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 631–639, 2011.

MACDONALD, D. D. The Point Defect Model for the Passive State. Journal of The Electrochemical Society, v. 139, n. 12, p. 3434–3449, 1992.

MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

MISKOVIC-STANKOVIC, V.; JEVREMOVIC, I.; JUNG, I.; RHEE, K. Electrochemical study of corrosion behavior of graphene coatings on copper and aluminum in a chloride solution. **Carbon**, v. 5, p. 335–344, 2014.

NAKAGAWA, R. K. L.; ALVES, J. L.; BUONO, V. T. L.; BAHIA, M. G. A. Flexibility and torsional behaviour of rotary nickel-titanium PathFile, RaCe ISO 10, Scout RaCe and stainless steel K-File hand instruments. **International Endodontic Journal**, v. 47, n. 3, p. 290–297, 2014.

NAYAK, P. K. Recent Advances in Graphene Research. Mexico: ExLi4EvA, 2016.

NEGRETI, M. A. de P. **Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido**. 2016. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo., São Paulo, 105 p., 2016.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 93–94, 2004.

OKAZAKI, S.; OHHASHI, T.; NAKAO, S.; HIROSE, Y.; HITOSUGI, T.; HASEGAWA, T. Wet Etching of Amorphous TiO<sub>2</sub> Thin Films Using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Aqueous Solution. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 098002, n. 52, p. 3, 2013.

OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 5, p. 511–678, 2005.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 1998.

PALEOLOG, E. N.; FEDOTOVA, A. Z.; DERJAGINA, O. G.; TOMASHOV, N. D. Anodic Process Kinetics on the Passive Surfaces of Titanium, Nickel, and Titanium-Nickel Alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 125, n. 9, p. 1410–1415, 1978.

PEREIRA, E. S. J; GOMES, R. O.; LEROY, A. M. F.; SINGH, R.; PETERS, O. A.; BAHIA, M. G. A.; BUONO, V. T. L. Mechanical behavior of M-Wire and conventional NiTi wire used to manufacture rotary endodontic instruments. **Dental Materials**, v. 29, n. 12, p. e318–e324, 2013.

PETRINI, L.; MIGLIAVACCA, F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. Journal of Metallurgy, v. 2011, p. 1–15, 2011.

RAMAN, R. K. S.; BANERJEE, P. C.; LOBO, D. E.; GULLAPALLI, H.; SUMANDASA, M.; KUMAR, A.; CHOUDHARY, L. TKACZ, R.; AJAYAN, P. M.; MAJUMDER, M. Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating. **Carbon**, v. 50, n. 11, p. 4040–4045, 2012.

RIBEIRO, L. I. de O.; AMIM, J. V. L.; RESENDE, P. D.; SILVA, J. D.; MARTINS, S. C. S.; SANTOS, L. de A.; BUONO, V. T. L. B. **Comparative Analysis of Two Different NiTi Wires' Properties and Fatigue Life**. ABM Week 2019, 74° Congresso Anual da ABM – Internacional São Paulo: 2019.

ROCHA, A. J. M. **Filmes formados pelo copolímero SEBS e nanopartículas de óxidos de ferro: preparação e caracterização**. 2016. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 89 p., 2016.

ROY, R. K.; LEE, K. Biomedical Applications of Diamond-Like Carbon Coatings: A Review. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 83B, n. 1, p. 72–84, 2007.

SANJID, A.; BANERJEE, P. C.; RAMAN, R. K. S. Multi-layer graphene coating for corrosion resistance of Monel 400 alloy in chloride environment. **Surface and Coatings Technology**, v. 370, n. April, p. 227–234, 2019.

SANTORO, M.; NICOLAY, O. F.; CANGIALOSI, T. J. Pseudoelasticity and thermoelasticity of nickel-titanium alloys: A clinically oriented review. Part I: Temperature transitional ranges. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v. 119, n. 6, p. 587–593, 2001.

SANUSI, K. O.; AYODELE, O. L.; KHAN, M. T. E. A concise review of the applications of NiTi shape-memory alloys in composite materials. **South African Journal of Science**, v. 110, n. 7–8, p. 5–9, 2014.

SHAH, A. K.; SINHA, R. K.; HICKOK, N. J.; TUAN, R. S. High-resolution Morphometric Analysis of Human Osteoblastic Cell Adhesion on Clinically Relevant Orthopedic Alloys. **Bone**, v. 24, n. 5, p. 499–506, 1999.

SHARON, M.; SHARON, M.; TIWARI, A. SHINOHARA, H. **Graphene - An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications**. Beverly, MA: John Wiley & Sons, Inc. e Scrivener Publishing LLC, 2015. v. 4

THIERRY, B.; TABRIZIAN, M.; TREPANIER, C.; SAVADOGO, O.; YAHIA, L'H. Effect of surface treatment and sterilization processes on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 51, n. 4, p. 685–93, 2000.

TIAN, H.; SCHRYVERS, D.; SHABALOVSKAYA, S.; VAN HUMBEECK, J. Microstructure of surface and subsurface layers of a Ni-Ti shape memory microwire. **Microscopy and Microanalysis**, v. 15, n. 1, p. 62–70, 2009.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica - Princípios e Aplicações. 2. ed. São Paulo: Edusp, 2005.

WAYMAN, C. M.; DUERIG, T. W. An Introduction to Martensite and Shape Memory. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**, (Editado por T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stoke1 and C. M. Wayman), p. 3–20, 1990.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: EDUSP, 2003.

ZHANG, F.; ZHENG, Z.; CHEN, Y.; LIU, X.; CHEN, A.; JIANG, Z. In vivo investigation of blood compatibility of titanium oxide films. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 42, n. 1, p. 128–133, 1998.