

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Athos Fernandes Araujo

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DE RECOBRIMENTOS
A BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO APLICADOS SOBRE LIGA DE NITI
SUPERELÁSTICA**

Belo Horizonte

2021

Athos Fernandes Araujo

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DE RECOBRIMENTOS
A BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO APLICADOS SOBRE LIGA DE NITI
SUPERELÁSTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física.

Orientador: Prof. Leandro de Arruda Santos.

Co-orientadora: Prof. Dalila Chaves Sicupira

Belo Horizonte

2021

A663c

Araújo, Athos Fernandes.

Caracterização estrutural e eletroquímica de recobrimentos a base de óxido de grafeno aplicados sobre liga de NiTi superelástica [recurso eletrônico] / Athos Fernandes Araújo. – 2021.

1 recurso online (xii, 61f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Leandro de Arruda Santos.

Coorientadora: Dalila Chaves Sicupira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 17-28.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Aço - corrosão - Teses.
3. Ligas de níquel-titânio - Teses. 4. Materiais biomédicos – Teses.
5. Revestimentos – Teses. I. Santos, Leandro de Arruda. II. Sicupira, Dalila Chaves. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

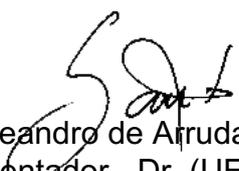
CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



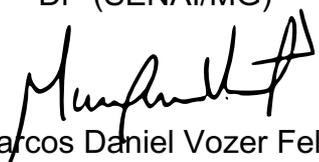
Dissertação intitulada "**Caracterização Estrutural e Eletroquímica de Recobrimentos a Base de Óxido de Grafeno Aplicados sobre Liga de Níti Superelástica**", área de concentração: Metalurgia Física, apresentada pelo candidato **Athos Fernandes Araujo**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:


Prof. Leandro de Arruda Santos
Orientador - Dr. (UFMG)


Profª Dalila Chaves Sicupira
Coorientador - Drª (UFOP)


Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono
Dr. (UFMG)


Natália Isabel de Azevedo Lopes
Drª (SENAI/MG)


Prof. Marcos Daniel Vozer Felisberto
Dr. (CTNano/UFMG)


Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 30 de julho de 2021

Este trabalho é dedicado a todos que me apoiaram, inspiraram e transmitiram parte de seus conhecimentos para a sua realização.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao meu orientador, Leandro Arruda, pela oportunidade, dedicação, paciência e saberes compartilhados. Todas as nossas conversas foram proveitosas e colaboraram para o meu desenvolvimento tanto acadêmico como pessoal.

À minha coorientadora, Dalila Sicupira, pelo suporte e as contribuições dadas a esse trabalho que foram de extrema importância para o resultado final. Assim como ao Marcos Vinícius Ferreira e a sua dedicação em ajudar-nos a obter os resultados eletroquímicos.

Ao CTNano e ao Marcos Felisberto pela parceria e por termos dado os materiais e os meios para o desenvolvimento dos revestimentos que estudamos.

À toda equipe do LabTerm, ao Prof. Vicente Buono, Pedro, Suzanny, Jéssica, Pablo, Maria Mariana, João Victor e também à aqueles que frequentemente nos faziam companhia. Meu muito obrigado a cada um pelas dicas, sugestões, pelas conversas descontraídas e pelos cafés sem açúcar.

Às amizades feitas na salinha da pós à Denise, Igor, Dirci, Luana, Darlan, Guilherme pelas risadas, auxílios e os nossos religiosos sorvetes às quintas-feiras no ICEX. E a toda equipe do PPGEM, professores, técnicos, secretárias e servidores.

Aos meus pais, irmãos e família por todo o incentivo que já me deram na vida.

Aos Gustavo e Vitor que compartilhamos o mesmo ideal de mestrado, mesmo que distantes em outras instituições, sabemos das alegrias e dificuldades desse objetivo. Aos meus apoiadores e amigos André, Isadora, Marcus Paulo, Natália, Nicola, Patrícia, Paulo, Pedro, Rodolfo, Samya, Tayná, e Victor não se esqueçam de alterar meu contato na agenda de vocês.

Ao Rodrigo Paulosi e os dinossauros da BVM, Felipe, Izzy, Matheus, Miguel, Wesley pelos jogos, e todas as palhaçadas nestes tempos de pandemia, foram essenciais para a minha sanidade mental, ou parte dela.

À CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro. À UFMG e à Escola de Engenharia pela infraestrutura e apoio técnico.

“Uma cabeça bem-feita” significa que, em vez de acumular o saber, é mais importante dispor ao mesmo tempo de: uma aptidão geral para colocar e tratar os problemas; princípios organizadores que permitam ligar os saberes e lhes dar sentido.”

Edgar Morin

RESUMO

Foram avaliadas as respostas mecânicas sob ciclos de carregamento superelástico e a capacidade de proteção à corrosão de dois revestimentos à base de grafeno aplicados a uma liga de NiTi. O óxido de grafeno (GO) e um composto de óxido de grafeno reduzido (RGO) incorporado em um copolímero em bloco de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) foram depositados no substrato por imersão. A morfologia dos revestimentos foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura antes e após os ciclos de carregamento uniaxial de até 6%. A microscopia de força atômica também foi usada para avaliar a rugosidade dos revestimentos. O comportamento à corrosão foi estudado por polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e análise de Mott-Schottky. Os resultados mostraram que os revestimentos GO e RGO + SEBS apresentam a capacidade de acompanhar diversos ciclos superelásticos e manter sua integridade morfológica. No entanto, apenas o revestimento RGO + SEBS apresentou uma melhoria significativa em termos de resistência à corrosão.

Palavras-chave: níquel-titânio, corrosão, revestimento por imersão, revestimento à base de grafeno, biomateriais.

ABSTRACT

The mechanical responses under superelastic loading cycles, and the corrosion protection capacity of two graphene-based coatings applied to a NiTi alloy were evaluated. Graphene oxide (GO) and a composite of reduced graphene oxide (RGO) incorporated in a block copolymer of styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) were deposited on the substrate via dip-coating. The morphology of the coatings was characterized by scanning electron microscopy before and after uniaxial loading cycles up to 6%. Atomic force microscopy was also used to evaluate the roughness of the coatings. The corrosion behavior was studied by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, and Mott-Schottky analysis. The results showed that both GO and RGO+SEBS coatings presented the capacity of following several superelastic cycles and maintain their morphological integrity. However, only the RGO+SEBS coating showed a significant improvement in terms of corrosion resistance.

Keywords: nickel-titanium, corrosion, dip-coating, graphene-based coating, biomaterials

LISTA DE FIGURAS

Figura 4. 1 – Diagrama binário de fase NiTi	17
Figura 4. 2 - Ilustração da reação direta e reversa com as respectivas temperaturas de início e fim das transformações ⁽¹⁷⁾	18
Figura 4. 3 - Relação tensão-tensão-temperatura da liga memória de forma NiTi típica demonstrando efeito de memória de forma ⁽¹³⁾	18
Figura 4.4 – Típico ciclo de carregamento pseudoelástico ¹⁷	19
Figura 4.5 – Definição do grafeno e seus derivados de acordo com ISO 80004-13:2017 ⁽²⁴⁾	22
Figura 4.6 - Esquema geral do processo de oxidação da grafita até a obtenção do grafeno (ou óxido de grafeno reduzido) ⁽²⁵⁾	22
Figura 4.7 – Fórmula química estrutural do copolímero SEBS ⁽³¹⁾	25

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1 - Principais propriedades físicas e químicas do grafeno. Adaptado de(30)23

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral.....	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	16
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1	Ligas NiTi.....	17
4.1.1	Processo de fabricação das ligas NiTi	19
4.1.2	Qualidade superficial e resistência a corrosão.....	20
4.2	Óxidos de grafeno	21
4.3	Copolímero SEBS	24
4.4	Revestimentos baseados em óxidos de grafeno, estado da arte	25
4.4.1	Desafio dos revestimentos baseados em grafeno	27
5	ARTIGO CIENTÍFICO.....	29
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	56
7	SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

INTRODUÇÃO

As ligas baseadas em Níquel-Titânio são atualmente as mais importantes ligas com memória de forma, pois apresentam excelentes propriedades de efeito memória de forma e superelasticidade, ligadas a biocompatibilidade e boa resistência à corrosão, que tornam a aplicação dessas ligas especialmente importante na área biomédica.

Sua descoberta se deu em 1963, e desde então, o uso das ligas equiatômicas de níquel e titânio (NiTi) vem se expandido para diferentes aplicações industriais, especialmente nas áreas de estruturas, automotiva, aeroespacial, robótica.

A formação espontânea de uma camada passiva de óxido de titânio, sobre a superfície dessas ligas, em geral, garantem a resistência à fratura e à corrosão de uma liga NiTi e dependem fortemente de sua qualidade superficial. Porém, a presença de defeitos e irregularidades na superfície atua como pontos preferenciais de corrosão e como concentradores de tensão, podendo iniciar a nucleação de trincas e causar falhas prematuras. Uma maneira de minimizar a ação desses defeitos é a aplicação de um revestimento uniforme, coeso e com boa aderência ao substrato que pode suavizar a heterogeneidade de sua superfície.

O grafeno emergiu como um material de enorme interesse científico devido a suas propriedades singulares de transporte de elétrons, resistência mecânica e alta área de superfície. Quando incorporado adequadamente, é capaz de melhorar significativamente as propriedades físicas dos polímeros hospedeiros em cargas extremamente pequenas⁽¹⁾. Assim, a aplicação de um revestimento composto por polímeros reforçados por compostos de grafeno em ligas NiTi pode aumentar sua resistência à corrosão e à fratura, sem afetar a superelasticidade e o efeito memória de forma.

O grafeno, sendo altamente impermeável a gases e quimicamente inerte, tem sido considerado um candidato promissor como uma barreira física para proteção contra corrosão^(1,2). Embora existam resultados promissores para revestimentos de inibição de corrosão de grafeno⁽³⁻⁵⁾ ainda existem alguns problemas que impedem o uso prático de grafeno em aplicações de proteção contra corrosão. Entre os principais podemos destacar a adesão fraca dos óxidos de grafeno em metais quando aplicados diretamente, problemas de corrosão galvânica produzida pelo grafeno quando aplicados em metais menos nobres e ataques corrosivos diretos onde estão localizados os defeitos⁽⁶⁻¹⁰⁾. Uma solução possível

é a utilização de revestimentos compostos a base de grafeno (por exemplo, óxido de grafeno ou óxido de grafeno reduzido) dispersos em uma matriz polimérica como alternativa para minimizar as limitações da utilização direta dos óxidos ^(1,10-12).

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 avaliam as propriedades corrosivas de amostras de NiTi com recobrimentos a base de grafeno e o efeito desses recobrimentos no grau de deformação da liga em questão. Desta forma, este trabalho visa caracterizar e avaliar as propriedades corrosivas de amostras de NiTi com recobrimentos a base de grafeno e se o recobrimento é capaz de suportar os mesmos esforços mecânicos que o substrato, mantendo sua integridade.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho visa caracterizar estruturalmente e avaliar eletroquimicamente o comportamento de diferentes tipos de revestimentos a base de grafeno aplicados sobre um substrato de liga NiTi superelástica.

1.2 Objetivos Específicos

- Aplicar sobre as amostras de NiTi através de imersão 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 revestimento;
- Apontar o mecanismo de proteção contra corrosão apresentado pelos revestimentos e descrever fenômenos que ocorrem na interface metal/solução por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Avaliar o comportamento capacitivo dos revestimentos empregados e relacioná-lo às suas propriedades eletrônicas e semicondutoras, pela análise de Mott-Schottky.

2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho é apresentado por um breve capítulo de introdução onde é feita uma contextualização do problema abordado. O segundo capítulo apresenta os objetivos gerais e específicos do trabalho. O capítulo 3 deste trabalho apresenta a organização deste trabalho, seguida por uma revisão bibliográfica necessária para o entendimento do tema no capítulo 4. O capítulo 5 do trabalho apresenta a metodologia, resultados e discussão apresentados na forma de artigo científico. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões do trabalho e as sugestões futuras.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas NiTi

O sistema NiTi é considerado entre as ligas memória de forma o mais importante e comercialmente utilizado devido às suas aplicações práticas, as excelentes propriedades mecânicas e ótima biocompatibilidade⁽¹³⁾. Este sistema foi descrito pela primeira vez em 1963, no Naval Ordnance Laboratory, (laboratório de material bélico naval dos Estados Unidos, atualmente desativado), o que lhes conferiu também, a denominação de Nitinol. Essas ligas são compostas pelos elementos níquel e titânio em concentrações quase equiatômicas, essa exigência de composição química acaba por elevar o preço da liga⁽¹⁴⁾.

As ligas NiTi apresentam duas fases principais, uma austenítica ou fase β , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado ordenado, possuindo a estrutura B2 e somente é estável em altas temperaturas. A outra fase é a martensítica, formada em baixas temperaturas ou quando sob tensão, cuja estrutura é B19', monoclinica ordenada de simetria inferior⁽¹³⁾.

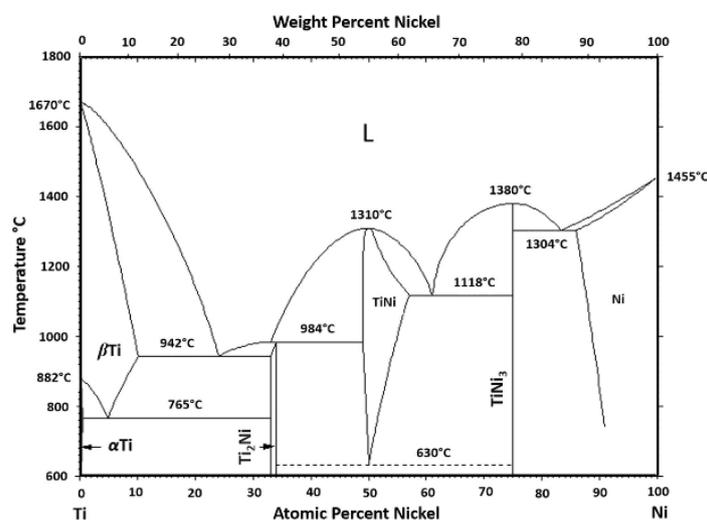


Figura 4. 1 – Diagrama binário de fases NiTi⁽¹³⁾

Com os avanços científicos e aprimoramento das tecnologias, as ligas com memória de forma atualmente vem sendo aplicadas como novas ligas funcionais para antenas de sistemas de comunicação, em equipamentos biomédicos de instrumentação cirúrgica, aparelhos ortodônticos, implantes cardiovasculares e ortopédicos, na engenharia aeroespacial e automotiva e também na produção de sensores e atuadores^(15,16).

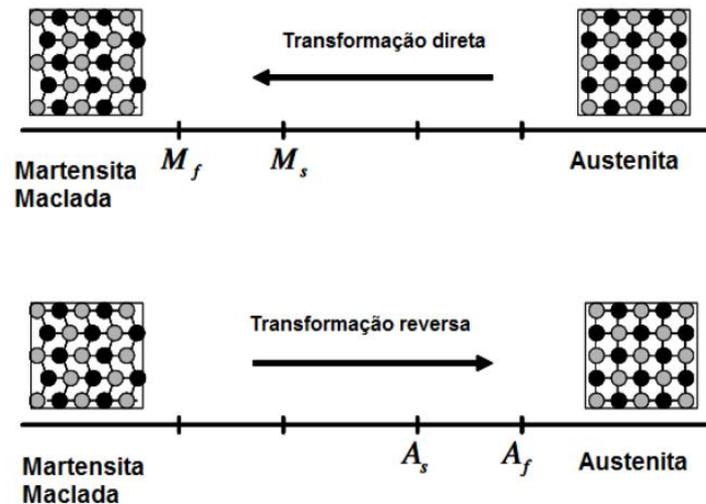


Figura 4. 2 - Ilustração da reação direta e reversa com as respectivas temperaturas de início e fim das transformações⁽¹⁷⁾

O efeito memória de forma parte de uma microestrutura de martensita maclada uma tensão é aplicada provocando a reorientação das variantes e tornando a microestrutura demaclada. A ação da tensão promove uma mudança na forma macroscópica do material, a qual é retida quando o carregamento é liberado. Ao ser aquecido acima da temperatura A_f a transformação reversa acontece, e a martensita demaclada se transforma em austenita, recuperando a forma original. Com o resfriamento a partir desta fase, a martensita maclada forma-se novamente, fechando o ciclo do efeito de memória de forma (13).

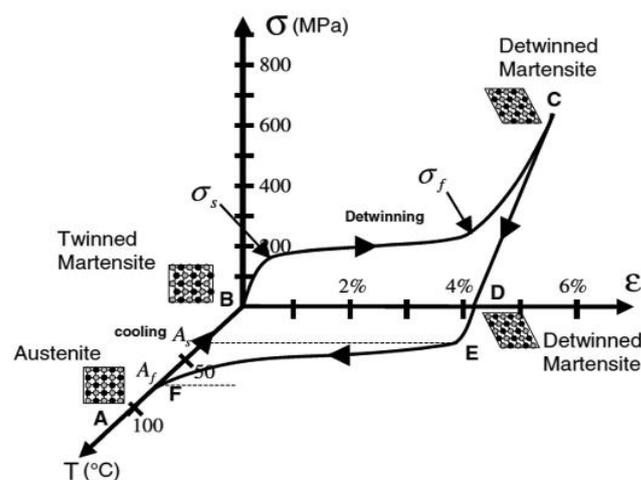


Figura 4. 3 - Relação tensão-tensão-temperatura da liga memória de forma NiTi típica demonstrando efeito de memória de forma (13)

A superelasticidade (pseudoeelasticidade) é decorrente da transformação martensítica induzida por tensão, a uma temperatura constante acima de A_f , ou seja, no campo austenítico do material. Esta transformação martensítica induzida produz no material uma deformação macroscópica. Com a retirada da tensão, a martensita se torna termicamente instável, e se transforma novamente em austenita e recupera a forma inicial. O resultado destas transformações induzidas no carregamento e no descarregamento permite que o material consiga recuperar a forma quando deformado além do limite elástico simplesmente pela retirada de tensão ⁽¹³⁾.

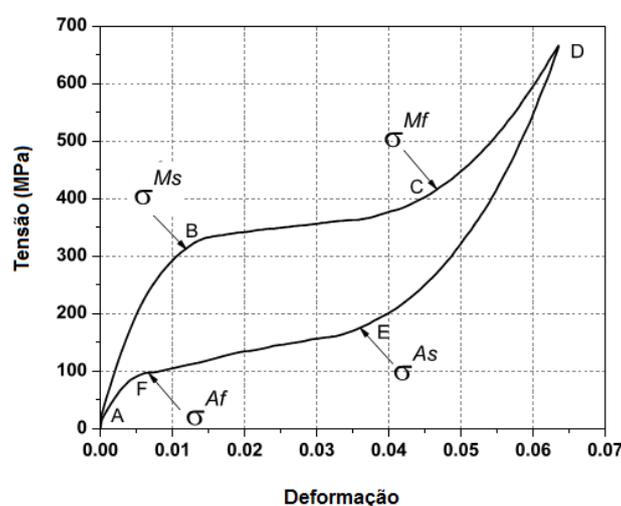


Figura 4.4 - Típico ciclo de carregamento pseudoelástico⁽¹⁷⁾

3.1.1 Processo de fabricação das ligas NiTi

A fabricação das ligas NiTi envolve diferentes etapas como, fundição, laminação a quente, trefilação a frio, conformação e tratamento de memória de forma. O titânio é um elemento altamente reativo com o oxigênio, sendo necessário que a liga seja geralmente fundida em alto vácuo, por indução de alta frequência. Também é possível aplicar outros métodos como fusão por feixe de elétrons, fusão a arco com proteção de argônio e fusão a arco de plasma ⁽¹⁴⁾.

Seguindo o processo, a liga agora solidificada passa pela laminação a quente, na forma de barras ou placas. O trabalho a frio dessas ligas é muito mais difícil, a usinabilidade depende da composição química da liga, sendo que quanto maior o teor de níquel, pior a usinabilidade. Temperaturas superiores a 527°C melhoram a usinabilidade das ligas,

assim, a temperatura ideal para esta etapa está em torno de 800°C, porém deve-se ter consciência do aumento da dureza da superfície ocasionada pela oxidação⁽¹⁴⁾.

A trefilação é a etapa mais complicada na fabricação, sendo necessária uma linha combinando etapas de trefilação e recozimento, devido a baixa trabalhabilidade do material. O uso de lubrificantes adequados é essencial durante o processo pois são frequentes os problemas de aderência entre os fios de NiTi e as ferramentas de carbetto de tungstênio. Apesar da camada mais espessa de óxido sobre o fio diminuir o atrito, a oxidação afeta negativamente as propriedades de memória de forma, sendo necessário controle rígido da espessura⁽¹⁴⁾.

O material é então conformado em sua forma final (fios, molas, dentre outros) e passa para a etapa final de tratamento de memorização de forma. Sendo submetido a tratamentos térmicos para adquirir as propriedades desejadas. Os tratamentos térmicos de superelasticidade e memória de forma são muito parecidos, diferindo apenas quanto às temperaturas de tratamento térmico. Usualmente, o material é aquecido entre 350 e 450°C, por entre 10 e 100 minutos, dependendo das dimensões do produto. Para garantir a homogeneidade da temperatura em todo o material, a temperatura do forno é precisamente controlada e a circulação de ar dentro dele deve ser suficiente, já que a temperatura de tratamento afeta as temperaturas de transformação e outras características do efeito memória de forma. Após, os materiais são retirados do forno e resfriados⁽¹⁴⁾.

3.1.2 Qualidade superficial e resistência à corrosão

Em ligas NiTi há a tendência de formação de uma camada protetora estável composta de óxido de titânio (TiO₂) 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⁽¹⁸⁾.

Embora a camada de TiO₂ garanta boa biocompatibilidade e resistência à corrosão às ligas NiTi, algumas limitações devem ser observadas^(19,20):

- i. Espessura da camada de TiO₂: grandes espessuras não fornecem proteção adequada em materiais sujeitos a deformações, mesmo moderadas;

ii. Presença de defeitos: mesmo pequenas falhas na camada de TiO_2 podem levar à corrosão localizada do material e acelerar a nucleação de trincas, causando falhas prematuras.

iii. Potencial elétrico: em ambientes condutores se a diferença de potencial originada tanto de uma fonte externa como de outros metais próximos for suficientemente elevada pode levar à ruptura da camada de TiO_2 .

Pode-se dizer que a qualidade superficial de uma liga NiTi e a integridade da camada de óxido garantem tanto a resistência à corrosão como a resistência à fadiga. Buscando uma boa combinação de resistência à corrosão e à abrasão; e à propagação de trincas e à fadiga a ela associada recobrimentos que combinam metais resistentes a corrosão, fases duras e carbetos vêm sendo desenvolvidos. A aplicação de revestimentos nanoestruturados é também uma área em ascensão, podendo melhorar a resistência à abrasão e à corrosão, sem afetar as propriedades mecânicas do substrato ^(21,22).

3.2 Óxidos de grafeno

Os óxidos de grafeno são derivados valiosos do grafeno. Assim como diamante e grafite, o grafeno é um alótropo do carbono, e está entre os materiais mais importantes desde a sua descoberta em 2014. O grafite é composto por folhas hexagonais de cristal de carbono empilhadas umas sobre as outras, ocorre naturalmente e é a forma mais estável sob condições padrão. Desde o século XVI, o grafite vem sendo utilizado de diversas maneiras, atualmente a sua mais importante aplicação tem sido a produção do grafeno ^(9,10,23).

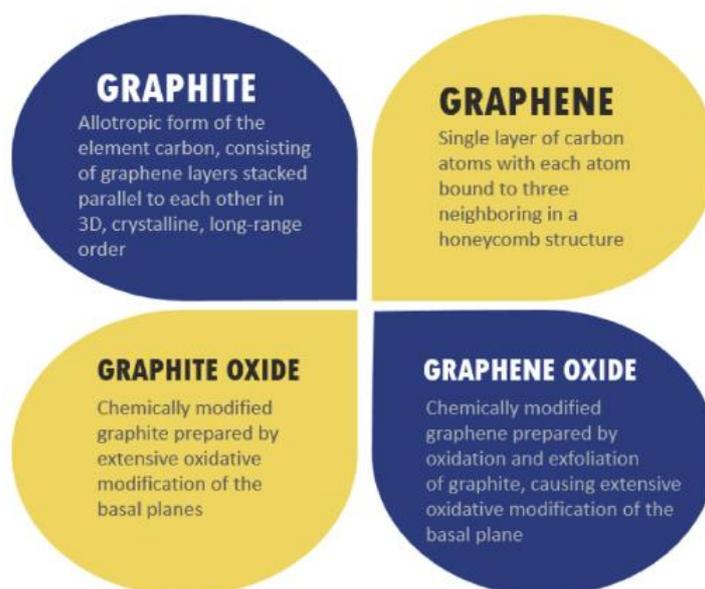


Figura 4. 1 – Definição do grafeno e seus derivados de acordo com ISO 80004-13:2017⁽²⁴⁾

Para a obtenção dos óxidos de grafeno normalmente aplica-se o método de Hummers modificado, as grandes vantagens desse método é a produção em larga escala e o mais utilizados até os dias atuais, por ser o mais seguro. A rota é resumidamente dividida em três etapas, oxidação da grafita, esfoliação e redução ⁽²⁵⁾.

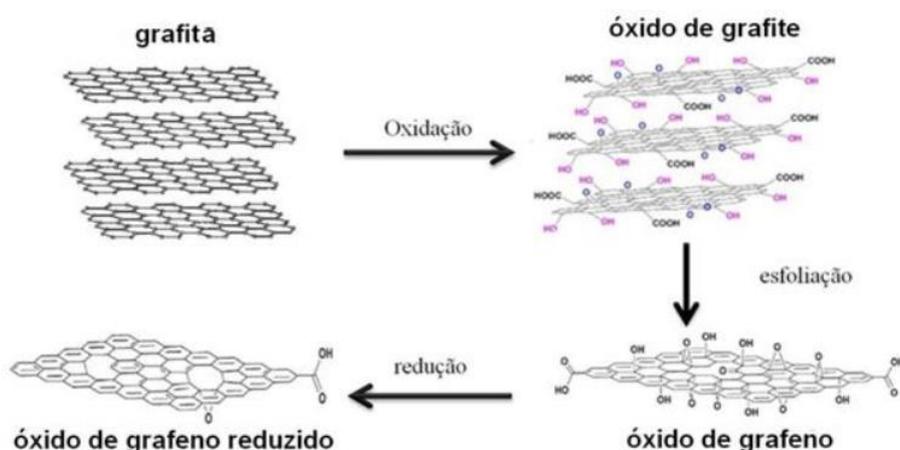


Figura 4. 6 – Esquema geral do processo de oxidação da grafita até a obtenção do grafeno (ou óxido de grafeno reduzido)⁽²⁵⁾

Utilizando uma mistura de permanganato de potássio (KMnO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3), a grafita é oxidada a óxido de grafite. Assim, diferentes grupos funcionais como, hidroxilas, carboxilas, fenóis são fixados a estrutura do material. Em seguida, realiza-se a esfoliação que pode ser mecânica ou térmica gerando as folhas de óxido de grafeno (GO). Na mecânica, o GO é disperso em água, álcool, ou outro solvente polar e suas folhas são dispersas por ultrassom ou mecanicamente por longos períodos, obtendo-se um líquido de coloração marrom. Já no térmico, o GO é aquecido rapidamente em um ambiente inerte, possibilitando a liberação de CO, CO_2 e água, forçando a separação das folhas. A vantagem desse procedimento é que as etapas de esfoliação e redução são realizadas simultaneamente. Por fim, na etapa de redução após a esfoliação mecânica, a dispersão é reduzida utilizando hidrazina, que remove os grupos funcionais anteriormente fixados na estrutura formando assim o rGO ^(23,26,27).

As diferenças entre as propriedades dos dois materiais baseiam-se principalmente na relação C/O em sua estrutura, o que possibilita aplicações diversas desses nanomateriais na comunidade científica e na indústria ^(28,29). Embora a relação C/O seja muito baixa em estruturas GO, é significativamente maior em estruturas rGO que se aproximam de um teor de oxigênio quase zero. A propriedade considerada mais importante e influenciada por essa relação é a condutividade elétrica. Enquanto GO mostra comportamento isolante ou semiconductor, o rGO mostra alta condutividade elétrica (6300 S/cm), abrindo diferentes possibilidades de aplicação para esses materiais ⁽²⁹⁾. Outra diferença significativa entre as estruturas é a área de superfície específica. GO apresenta uma área de superfície relativamente menor (890 m^2/g) em comparação com a estrutura rGO que quase restaura a área de superfície extremamente alta de grafeno puro ($\sim 2600 \text{m}^2/\text{g}$). A resistência mecânica do GO também é inferior à resistência mecânica da estrutura do rGO e O módulo de Young do GO é quase a metade do rGO e do grafeno ⁽²⁸⁾.

Tabela III. 1 - Principais propriedades físicas e químicas do grafeno. Adaptado de Cordeiro⁽³⁰⁾

<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>	<i>Comparação com outros materiais</i>
Resistência à fratura	42 N/m	>100 vezes superior ao aço
Limite de elasticidade	~20%	
Mobilidade de portador	$2 \times 10^5 \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	>100 vezes superior ao Si

Condutividade térmica	$\sim 5 \cdot 10^3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	>10 vezes superior ao Cu
Máxima densidade de corrente	$>108 \text{ A}/\text{cm}^2$	~ 100 vezes superior ao Cu
Coefficiente de absorção óptica	2,3%	~ 50 vezes superior ao GaAs

Outro efeito importante dos compostos contendo oxigênio é o comportamento hidrofílico induzido pelo aumento da carga superficial. Consequentemente, as estruturas GO mostram um comportamento hidrofílico, enquanto o rGO mostra um comportamento hidrofóbico devido à perda de compostos contendo oxigênio. As diferenças entre o comportamento hidrofílico / hidrofóbico também induzem uma diferença na dispersibilidade de GO e rGO. O óxido de grafeno mostra alta dispersibilidade em meio aquoso, enquanto rGO mostra dispersibilidade significativamente menor. Por exemplo, como o conteúdo de oxigênio de rGO é reduzido de 31% para 9%, a dispersibilidade do material após sonicação diminuiu de 8 para 2,5 $\mu\text{g} / \text{ml}$. Além disso, o comportamento coloidal do rGO segue a mesma tendência da dispersibilidade ^(28,29).

3.3 Copolímero SEBS

Os polímeros são macromoléculas formadas pela junção de uma grande quantidade de monômeros (moléculas pequenas que se repetem) numa cadeia. As repetições dessas unidades podem ser linearmente ramificadas, ou interconectadas formando redes tridimensionais. Quando há uma única repetição do monômero temos homopolímeros, enquanto aqueles com várias repetições são denominados heteropolímeros ⁽³¹⁾.

Copolímeros são formados por uma sequência de dois tipos de monômeros sendo os mais comuns entre os heteropolímeros. A alternância entre os monômeros neste caso pode ser simples como A-B-A-B ou aleatória como A-A-B-A-A-A-B-B-A-A-A-A-B, onde A e B representam monômeros. Dependendo do modo de disposição dos polímeros na cadeia copolimérica obtém-se quatro classificações: bloco, alternado, estatístico e enxertado. Dentre os muitos copolímeros, o SEBS (Figura 4.7) ou PS-PEB-PS, abreviações para poli(estireno)-bloco-poli(etileno-ran-butileno)-bloco-poli(estireno), é um copolímero tribloco composto de três regiões, formadas uma cadeia de poli(etileno-ran-butileno) ligados por meio de ligações covalentes entre dois blocos de poliestireno ⁽³¹⁾.

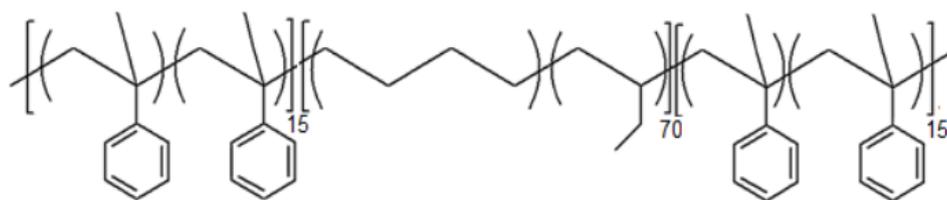


Figura 4. 7 – Fórmula química estrutural do copolímero SEBS⁽³¹⁾

O SEBS atraiu o interesse para a comunidade acadêmica e industrial, devido à sua elasticidade e termoplasticidade, estabilidade termo-oxidativa, resistência aos raios UV, alta temperatura de serviço e boas propriedades em baixa temperatura. É comumente utilizado em aplicações no mercado automotivo, construção civil, utilidades domésticas entre outras ⁽³²⁾.

Como o SEBS tem comportamento elástico e propriedades de processamento termoplástico, é muito promissor combiná-lo com os óxidos de grafeno aprimorando novas capacidades nas aplicações mencionadas acima. Além disso, a capacidade de auto-organização de copolímeros de bloco SEBS em superestruturas ordenadas em nível de micron e a estrutura em camadas de grafite podem ser exploradas para novos materiais inteligentes ^(32,33). Porém, um problema chave nos compósitos SEBS, que limita sua aplicação, é a má adesão na interface, com efeito dramático sobre a dispersão do enchimento e o nível de propriedades elétricas e mecânicas ⁽³²⁾.

3.4 Revestimentos baseados em óxidos de grafeno, estado da arte

O desenvolvimento de materiais compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com grafeno vem ganhando importância nas pesquisas. Sabe-se que os óxidos de grafeno desempenham um papel promissor devido às suas melhores propriedades estruturais, funcionais quando aplicados reforçando diversos materiais promovendo alterações substanciais nas propriedades mecânicas, elétricas, e anticorrosivas da matriz ^(1,11).

Jabbar et. al. ⁽³⁴⁾ desenvolveram revestimentos eletrodepositados de compósito de Ni-grafeno em diferentes temperaturas de aplicação (15°C, 30°C, 45°C e 60°C). Foi percebido que a morfologia da superfície, espessura e composição dos revestimentos são muito

afetadas pela temperatura de eletrodeposição. A rugosidade da superfície, o teor de carbono e a espessura dos revestimentos estão diretamente relacionados ao aumento da temperatura de deposição, porém as duas primeiras propriedades atingem um valor de pico na temperatura de 45°C, após o teor de carbono diminui com o aumento temperatura de e a rugosidade permanece quase a mesma. As análises de difração de raio x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia de força atômica (AFM), polarização potenciodinâmica (PP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) revelaram que os tamanhos de grão, microdureza e resistência à corrosão dos revestimentos compostos mudam com a temperatura de deposição da mesma forma que o teor de carbono, atingindo seus valores de máximos na temperatura ótima de 45°C ⁽³⁴⁾.

O objetivo do estudo de Rokaya et. al. ⁽²⁶⁾ foi avaliar as propriedades mecânicas e tribológicas de uma liga de níquel-titânio para aplicação biomédica (NiTi) revestida com óxido de grafeno acrescida de nanopartículas de prata (GO/AgNP). Os substratos de liga foram revestidos por deposição eletroforética com diferentes tempos (1, 5 e 10 min), caracterizados por MEV, espectroscopia Raman, EDS. Os revestimentos GO/AgNP foram confirmados com espectroscopia Raman. A espessura do revestimento variou de 0,46-1,34 µm e a rugosidade superficial média (Ra) variou de 50,72-69,93 nm. O aumento do tempo de revestimento promoveu o aumento da rugosidade, da espessura e do módulo de Young do revestimento da superfície. A liga de NiTi revestida com GO/AgNP demonstrou melhor resistência mecânica e um coeficiente de atrito reduzido que seria mais favorável para aplicações biomédicas ⁽²⁶⁾.

No estudo de Rajitha e Mohana ⁽¹²⁾, nanopartículas de grafeno funcionalizadas (FGO) foram incorporadas à policaprolactona (PCL), a fim de melhorar sua ação anticorrosiva. O revestimento compósito foi aplicado em aço macio e a superfície das amostras revestidas foram examinadas usando técnicas de ângulo de contato, MEV e AFM. O desempenho da barreira e da proteção contra corrosão das amostras revestidas foi estudado usando (EIS) e métodos de Polarização Potenciodinâmica (PP) em meio NaCl 3,5%. Os resultados mostraram que o revestimento FGO-PCL exibe propriedades superiores de barreira e anticorrosão, melhorando a dispersão e esfoliação do FGO na

matriz PCL. Verificou-se que a incorporação de nanofolhas FGO tornam o PCL mais hidrofóbico e também fornece força de adesão adicional ao polímero ⁽¹²⁾.

Impulsionados pela crescente demanda de óleo e gás, Zhu et. al. ⁽³⁵⁾ aplicaram sobre liga N80 (composição: 0,33% C, 0,24% Si, 1,68% Mn, 0,016% P, 0,011% S, 0,19% Cr, e Fe) revestimentos epóxi reforçados com diferentes teores de rGO. Buscaram assim identificar a aplicabilidade de revestimentos de epóxi modificado com RGO em tubos N80 em ambientes de produção de petróleo e gás com alta temperatura e alta salinidade. Para caracterização do rGO e os revestimentos foram utilizados Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e MEV. A adesão, tenacidade e resistência à corrosão de revestimentos de compósitos epóxi foram investigados. Isso indicou que a adição adequada de nanofolhas rGO reduziu efetivamente o número e o tamanho dos poros nos revestimentos de compósitos de epóxi e melhorou a adesão, tenacidade e resistência à corrosão dos revestimentos de compósitos de epóxi. Tendo o revestimento de compósito epóxi com 1,0% em peso de RGO apresentou o melhor desempenho anticorrosivo em solução de NaCl a 10,0%.

Pourhashem et. al. ⁽³⁶⁾ desenvolveram revestimentos compósitos de óxido de grafeno e epóxi para aumentar a proteção contra corrosão de substratos de aço macio. Foram preparados revestimentos com diferentes concentrações de GO em peso (0,05%, 0,1%, 0,3% e 0,5%). Os revestimentos protegeram com eficiência o substrato de aço devido às suas propriedades de barreira aprimoradas em comparação com os revestimentos de epóxi puro. Foi observado também que a qualidade da dispersão GO em revestimento de polímero é de grande importância para que uma boa proteção contra corrosão seja alcançada. Com base em resultados de SEM e medições eletroquímicas, 0,1% em peso de GO foi determinado como a melhor concentração a ser adicionada ao sistema GO/epóxi, ao aumentar a quantidade de GO para 0,3 e 0,5%, houve a agregação de GO, reduzindo as propriedades de barreira dos revestimentos ⁽³⁶⁾.

3.4.1 Desafio dos revestimentos baseados em grafeno

Apesar das promissoras vantagens como melhoria na microdureza, resistência à corrosão, lubrificação, resistência ao desgaste, condutividade elétrica, adesividade e tenacidade que

a adição de grafeno e seus óxidos promovem nos revestimentos, ainda existem alguns desafios importantes a serem investigados e analisados.

Nos estudos de corrosão, o objetivo da adição de nanopartículas na matriz é criar uma via de difusão tortuosa para espécies corrosivas, melhorando assim o desempenho geral de barreira do revestimento. Entretanto, é geralmente difícil controlar o empilhamento de nanocargas na matriz de revestimento e sua aglomeração pode, em última análise, limitar o desempenho de barreira do revestimento, permitindo, de fato, mais vias de difusão através da matriz ^(9,11). Temos também, os danos que podem ser causados durante o uso que pode levar a corrosão, não só pela exposição do substrato, mas também devido ao acoplamento galvânico metal/óxido de grafeno ^(9,10). Devido as propriedades catódicas e excelente condutividade elétrica do grafeno e seus óxidos que aceleram o processo corrosivo, outras alternativas são necessárias para mitigar as desvantagens e alcançar melhores aplicações anticorrosivas. Além disso, a dificuldade de distribuição uniforme seja em ligas metálicas ou em matrizes poliméricas pode ser um empecilho ⁽³⁷⁾.

E destaca-se também os possíveis riscos biológicos normalmente associados ao processo de obtenção dos GO, processo Hummers modificado, onde são utilizados diversos oxidantes químicos e agentes redutores. Assim impurezas metálicas e contaminações orgânicas podem ser geradas, alterando suas interações com células, tecidos e órgãos, resultando em dano celular e apoptose. A dispersão dos óxidos em matrizes poliméricas é bem vista pois são capazes de inibir a interação do grafeno e contribuir para adesão e proliferação celular. Porém, avaliações de segurança e pesquisas devem ser realizadas para garantir que esses nanocompósitos de polímero sejam biocompatíveis com tecidos humanos antes das aplicações clínicas e que comprovem e garantam sua segurança nas condições de aplicação ⁽³⁸⁾.

4 ARTIGO CIENTÍFICO

Mechanical behavior and corrosion resistance of graphene-based coatings applied to a superelastic NiTi alloy

Athos F. Araujo¹, Marcos V. F. Ferreira², Marcos D. V. Felisberto³, Dalila C. Sicupira²,
Leandro A. Santos¹

¹Department of Metallurgical and Materials Engineering, School of Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brazil.

²Department of Chemistry, Institute of Exact and Biological Sciences, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto, MG, Brazil.

³Center of Technology in Nanomaterials and Graphene (CTNano/UFMG), Parque Tecnológico de Belo Horizonte (BH-TEC), Belo Horizonte, MG, Brazil.

Correspondence:

Professor Leandro de Arruda Santos

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Universidade Federal de Minas Gerais

Av. Antônio Carlos, 6627–Campus Pampulha

31270–901, Belo Horizonte, MG, Brazil.

Phone: +55 31 3409–1814

E-mail: leandroarruda@ufmg.br

Abstract

The mechanical responses under superelastic loading cycles, and the corrosion protection capacity of two graphene-based coatings applied to a NiTi alloy were evaluated. Graphene oxide (GO) and a composite of reduced graphene oxide (rGO) incorporated in a block copolymer of styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) were deposited on the substrate via dip-coating. The morphology of the coatings was characterized by scanning electron microscopy before and after uniaxial loading cycles up to 6%. Atomic force microscopy was also used to evaluate the roughness of the coatings. The corrosion behavior was studied by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, and Mott-Schottky analysis. The results showed that both GO and rGO+SEBS coatings presented the capacity of following several superelastic cycles and maintain their morphological integrity. However, only the rGO+SEBS coating showed a significant improvement in terms of corrosion resistance.

Keywords: nickel-titanium, corrosion, dip-coating, graphene-based coating, biomaterials.

1. Introduction

Near-equiatomic nickel-titanium (NiTi) alloys are well known for being a benchmark case among other smart materials due to their shape memory effect and superelasticity [1]. These alloys also present excellent biocompatibility, being applied to several biomedical devices, such as expandable vascular stents, implants, orthodontic wires, and endodontic instruments [2–6]. The spontaneous formation of a passive titanium oxide layer provides good corrosion resistance for these alloys [7], but the presence of defects and irregularities on the surface may act as initial corrosion sites and stress concentrators,

which can cause cracks and premature failures [8,9]. Furthermore, some studies pointed out concerns over the nickel ion release and its systemic toxicity when NiTi devices are in contact with blood [10,11], which is a major clinical problem. In the last decade, several surface modification techniques have been studied in order to modify the corrosion properties of the NiTi surface. Among them, the deposition of different titanium-based oxides [8,12,13], zirconia [9,14], and hydroxyapatite [15] were reported as promising improvements in terms of corrosion resistance. However, these coatings are known for having a fragile mechanical behavior, which is an important concern when they are applied to an alloy that undergoes expressive reversible deformation [1].

Recently, graphene and its derivatives, including graphene oxide and reduced graphene oxide, have been applied to several metallic substrates as protective coatings against corrosion and wear [16,17]. Graphene is a single-atom sheet made of sp^2 carbon atoms distributed in a hexagonal honeycomb array [18]. Its thin-layered structure, combined with remarkably mechanical properties [19], thermal stability [20], and biocompatibility [21], makes this material an interesting option to tailor the surface of shape memory NiTi alloys. Zhang et al. [22] covered a NiTi alloy with graphene via chemical vapor deposition (CVD) and reported improvements in terms of biocompatibility and Ni^{2+} release prevention. Nevertheless, CVD is a high-temperature process that may exceed 1000 °C, jeopardizing structural features of the alloy and, consequently, damaging its shape memory effect and/or superelasticity [1]. The deposition of GO on NiTi by electrophoretic deposition (EPD) was described by Zhang et al. [23] as an enhancement in terms of surface quality and corrosion protection over the CVD method. These findings are consistent with the recent results reported by Srimaneepong et al. [24], who studied the corrosion resistance and viability of human pulp fibroblasts of GO layers deposited

on NiTi via EPD. Furthermore, the dip-coating technique has been proved to be another effective method to deposit graphene and its derivatives on metals under relatively low temperatures [25]. However, to the best of our knowledge, this process has not been yet investigated when applied to coat superelastic NiTi with graphene, GO, and rGO. Also, an investigation about the integrity of these coatings when the substrate is subjected to superelastic loading cycles is not cleared presented in the literature.

In the present work, we investigate the mechanical behavior and corrosion prevention capacity of two graphene-based materials [26] applied to the surface of a superelastic NiTi alloy by dip-coating: GO and rGO/SEBS block-copolymer nanocomposites. The use of SEBS reinforced with rGO is justified by the extensively reported biocompatibility of this elastomer [27,28]. Uniaxial load cycles and scanning electron microscopy (SEM) were applied in order to evaluate the integrity of the coatings after some amount of superelastic work. The corrosion behavior was characterized by employing the following electrochemical techniques: potentiodynamic polarization (PP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and Mott-Schottky analysis (MSA).

2. Experimental procedure

2.1. Sample preparation and dip-coating

Superelastic NiTi wires of nominal composition 50.8 at.% Ni (supplied by NDC, Fremont, CA, USA) were used as the substrate samples. These wires had 1 mm diameter and were cut into 12 cm long specimens. Before the dip-coating process, the samples were etched in a solution of 50 wt.% H_3PO_4 and 30 wt.% H_2O_2 at 80 °C for 20 min [8,29] to remove the oxides and manufacturing defects from the surface.

GO were synthesized by a modified Hummer's method [30], and the rGO was obtained following the procedure described by Godoy et al. [31]. The two nanofillers were applied in the dip-coating process as follow: 1) GO 1 wt.% suspension in ethanol, and 2) rGO 1 wt.% dispersed in SEBS copolymer matrix. Prior to the addition of rGO, the SEBS copolymer was dissolved in toluene under constant agitation in a glycerin water bath at 50 °C for 30 min. Then, rGO was incorporated and dispersed in ultrasonic bath for another 30 min at room temperature, to achieve a stable and homogeneous dispersion. The weight percent of rGO in the composite is calculated according to the SEBS mass. Two-thirds of the samples' length were dipped into the solutions with the help of a tensile test machine to guarantee speed and stability control. The immersion and withdrawing speed were approximately 10 cm/min. The samples were dried for 24h at room temperature for complete evaporation of the solvents.

2.2. Microstructural characterization

The coated samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) in a PANalytical Empyrean diffractometer operating with Cu-K α radiation ($\lambda = 0.15406\text{nm}$) in a 2θ range from 5° to 110°, using a scan rate of 0.02°/s at room temperature. The morphology of the surfaces was analyzed by means of field emission-SEM (FEI Quanta 3D) using an acceleration potential of 15 kV and secondary electron imaging. Qualitative composition data was obtained through energy dispersive spectroscopy (EDS). In order to evaluate the mean roughness of the coatings, atomic force microscopy (AFM) measurements were acquired on a $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ area using a Cypher ES microscope (Asylum Research) in the tapping mode with a cantilever force of 0.2 N/m and a resonant frequency of 23 kHz.

2.3. Mechanical evaluation

Uniaxial tensile tests were performed using a universal test machine (Instron 5582), following the ASTM F2516–14 standard [32], to evaluate the mechanical behavior of the coatings. Two conditions were used in this work.: 1) samples were subjected to 10 superelastic cycles, being loaded until $\varepsilon = 6\%$ and then unloaded until the complete load removal, and 2) samples were tested until the rupture. SEM was used to characterize possible damages in the coatings caused by these efforts. Tests were performed in duplicate, and different specimens were used for each condition.

2.4 Electrochemical characterization

Potentiodynamic polarization (PP) tests were performed in a cell with a conventional configuration of three electrodes using Ag/AgCl (sat.) as the reference electrode, and a platinum counter electrode. The tests were conducted in a borate buffer solution ($0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) according to the ASTM F2129 standard [33], starting at 250 mV below its respective open circuit potential (OCP), which was measured after 1 hour of immersion. The scan took place in the anodic direction up to 1.3 V, at the rate of 1.0 mV s^{-1} . The OCP and the passivation current density (I_p) were obtained through the PP curves.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were performed using the same electrode cell configuration previously described at open-circuit potential conditions and AC potential with the amplitude of 10 mV in the frequency range of 100 kHz to 1 mHz. The acquired impedance spectra are presented as Nyquist and Bode plots and interpreted in terms of equivalent electrical circuits using ZView (Scribner Assoc.) program.

Mott–Schottky analysis (MSA) was used to evaluate the semiconductive behavior of the coatings. The MSA was conducted in a borate buffer solution at a fixed frequency of 1 kHz, using a sinusoidal signal of 10 mV and 50 mV per step, always in the anodic direction, starting from the potential of -0.2 V up to the potential of 1.0 V. All electrochemical experiments were performed in triplicate, using an AUTOLAB potentiostat model PGSTAT302N at room temperature (22 ± 2) °C.

3. Results and Discussions

The XRD patterns obtained for the samples coated with GO and rGO are shown in Fig. 1. In both patterns, intense and well-defined peaks of the NiTi substrate are identified (ICSD #166366). In Fig. 1(a) the broad characteristic (001) peak of GO (using Cu radiation) was identified about $2\theta = 12^\circ$ [34]. On the other hand, Fig. 1(b) depicts only the peaks relative to the substrate, not showing the rGO characteristic peak (about $2\theta = 22^\circ$). This can be explained by the fact that this peak is quite shorter in terms of intensity when compared to the GO one [34]. Also, only a small quantity of rGO dispersed in SEBS was used, which may impact the intensity of its characteristic peak.

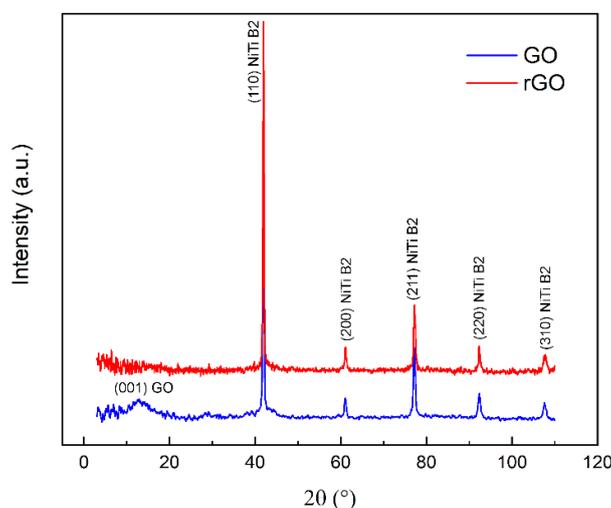


Fig. 1. XRD patterns for the samples (a) coated with GO, and (b) coated with rGO.

The morphology of the studied surfaces obtained by SEM and the EDS qualitative composition analysis are shown in Fig. 2. The surface of the bare substrate presents needle-type marks due to the forming process. These marks are covered by the GO coating or smoothed by the rGO+SEBS one. When comparing the two studied coatings, the images suggest that rGO+SEBS forms an even and uniform layer, while GO presents a rougher aspect. The EDS analysis confirmed an elevated presence of carbon (Fig. 2(e–f)) for the two coatings in comparison with the bare substrate. From AFM analyses (Fig. 2(g–i)), it can be observed that the surface roughness measured after the deposition of GO was quite similar to the one measured for the bare substrate. On the other hand, a significantly lower roughness is observed for the sample coated with rGO+SEBS.

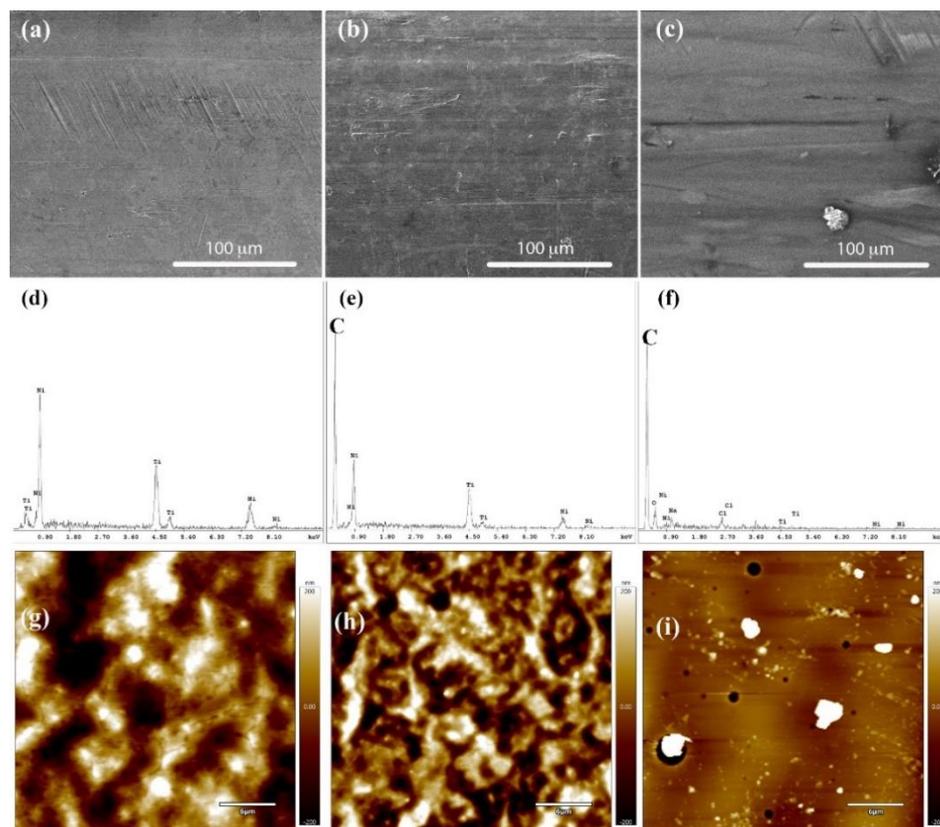


Fig. 2. (a–c) SEM images, (d–f) EDS analysis, and (g–i) AFM images of the bare NiTi substrate, NiTi coated with GO, and NiTi coated with rGO+SEBS.

Figure 3 shows the morphology of the coatings used in this work after superelastic uniaxial tensile cycles up to $\varepsilon = 6\%$, followed by the load removal, and after the rupture

of the substrate. After 10 loading cycles (Figs. 3(a and c)) the aspect of the coatings was quite similar to their feature before loading (see Fig. 2), suggesting that no relevant morphological damages were caused during this mechanical work. This is an interesting result for a substrate material that undergoes a high level of recoverable deformation, which is the case of the superelastic NiTi alloys. The improvement of NiTi surfaces depends on the capacity of the coatings to undergo superelastic cycles. Figs. 3(b) and 3(d) depict extreme situations when the substrate is loaded up to the rupture. In this case, the GO coating presented several microcracks along the sample's longitudinal axis. On the other hand, the rGO+SEBS coating collapsed in the region close to the fracture, which was expected because of the presence of the polymer matrix. This mechanical/morphological analysis shows that these coatings have an enormous potential to follow high deformations, presenting cracks and structural damages only when the substrate is subjected to plastic deformation and/or rupture.

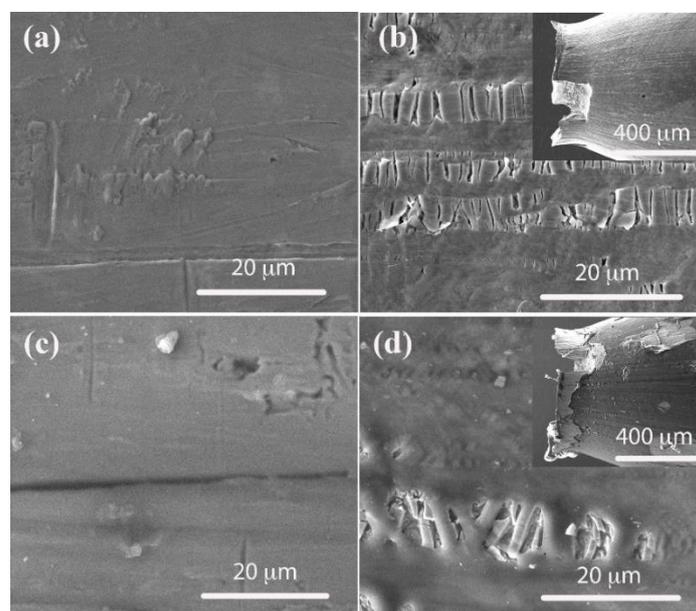


Fig. 3. SEM images of the coatings after 10 tensile cycles up to 6% and after the rupture: (a) GO after 10 cycles, (b) GO close to the fracture region, (c) rGO+SEBS after 10 cycles, and (d) rGO+SEBS close to the fracture region.

The PP and OCP curves of the NiTi alloy with GO and rGO+SEBS coatings, as well as for the sample without coating, are shown in Figure 4. Table 1 shows the electrochemical parameters obtained from these respective curves. It is observed that, after 1 h of immersion and stabilization (Fig. 4(a)), the OCP was -94 mV for the bare NiTi, while the OCP value was around -10 mV for the samples coated with GO and rGO+SEBS. In Figure 4(b) it is possible to observe wide passive regions in all samples, indicating an excellent resistance to corrosion.

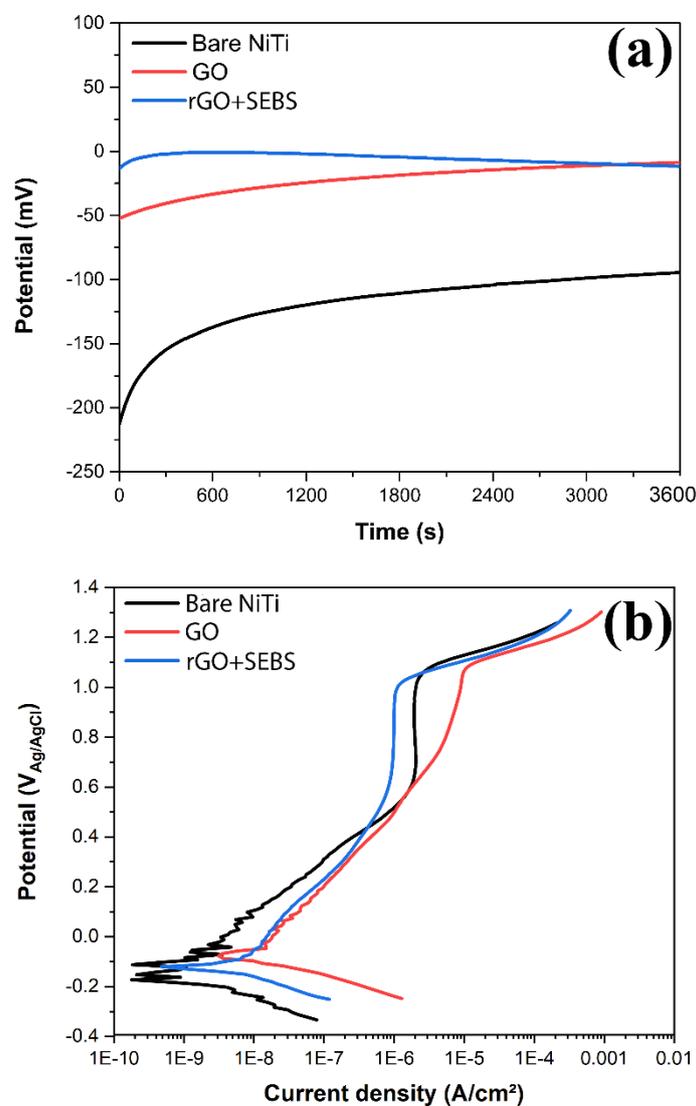


Fig. 4. (a) Open circuit potentials, and (b) potentiodynamic polarization of the bare NiTi (black line), NiTi coated with GO (red line), and NiTi coated with rGO+SEBS (blue line).

Table 1. Electrochemical parameters obtained from PP tests.

Sample	OCP (mV)	I_p ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
Bare NiTi	-94.5	1.97
GO	-8.7	5.61
RGO+SEBS	-11.6	0.99

The passivation currents (I_p) were obtained from the polarization curve at 0.8 V since all samples are in the passive region at that specific potential. Comparing the values of I_p , the better protective behavior is observed for the rGO+SEBS coating, which presented the lowest passivation current density. The sample coated with GO showed I_p higher than the sample without coating, suggesting some limitations in the corrosion protection for coatings purely based on this graphene derivative. As described in the literature, these coatings may present problems with low adhesion of graphene to the substrate [35] and formation of a galvanic pair since graphene is a more noble material [36]. Mallick and Arunachalam [37] studied the effect of as-deposited and annealed graphene coatings on the biocompatibility of Nitinol. The results showed better corrosion resistance for the annealed sample due its low surface roughness and number of microcracks compared to as-deposited coating with rough surface. This fact could explain the difference between GO and rGO+SEBS presented in Table 1 since the rGO+SEBS coating forms a more

uniform and smoother layer compared to GO coating, as shows the SEM and AFM results (see Fig. 2).

The electrochemical system was also characterized by EIS, which is a technique that allows measurements without causing damages to the studied surfaces and reveals the mechanism of protection against corrosion presented by the applied graphene coatings. Such measurements can be related to an electrical circuit to represent electrochemical phenomena involved in the electrochemical cell [25]. The equivalent circuit models presented in Fig. 5 were used to analyze the data obtained experimentally for the samples. R_s is the resistance of the solution, R_{ct} is the charge transfer resistance. For coated samples, the elements C_c and R_c were introduced to represent the capacitance and resistance of the coating, respectively. The capacitance of the double electric layer (Q) is associated with a constant phase element (CPE), due to the evidence of time dependence and the non-ideality of the work surface, which is related to the exponent n as an indicator of superficial heterogeneity or a heterogeneous load distribution [38].

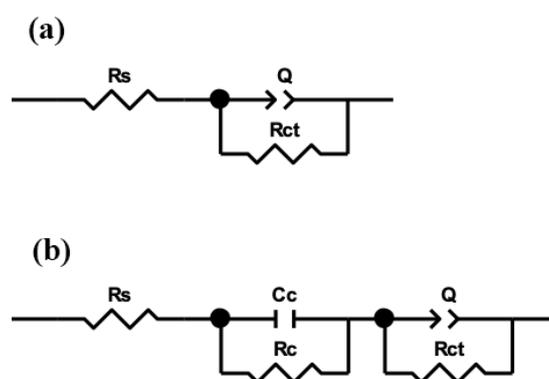


Fig. 5. Equivalent circuits used for modelling impedance data.

Figure 6 shows the Nyquist and Bode diagrams for the tested samples. From the Nyquist diagram (Fig. 6(a)), a larger diameter of the semicircle formed by the curve can be noted for the sample coated with rGO+SEBS, indicating a greater resistance to corrosion when

compared to the GO coated and bare NiTi specimens. Similar results were reported by Zhu et al. [39] when epoxy composite coatings were reinforced with reduced graphene oxide nanosheets on an N80 substrate. According to this study, the addition of rGO nanosheets effectively reduces the number and size of pores in the epoxy composite coatings, and improves the corrosion resistance of the epoxy composite coatings.

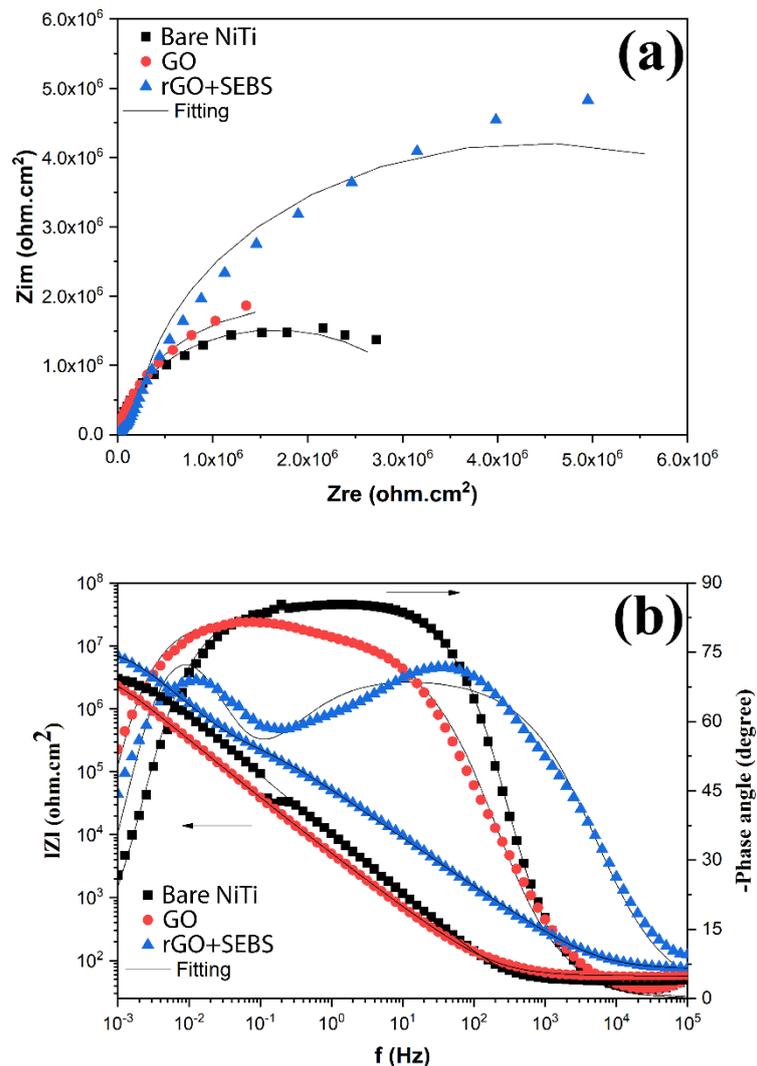


Fig. 6. EIS spectra: (a) Nyquist diagrams, (b) Bode diagrams for the studied samples.

It is noted in the Bode diagram (Fig. 6(b)) the presence of two peaks for the coated samples, which suggests the existence of two-time constants. These time constants

represent various processes in an electrochemical system and the nature and specificities of these processes can be determined by observing the characteristic frequency at which the maximum of a specific time constant occurs [38]. In the case of the sample coated with rGO+SEBS, the Bode plot reveals a time constant at intermediate frequencies (close to 100 Hz) attributed to the properties of the coating (*i.e.* capacitance and resistance) at the graphene–electrolyte interface, and a different one at lower frequencies (<0.1 Hz), attributed to processes controlled by charge transfer at the substrate–electrolyte interface [40,41].

Occasionally, when the maximums of two or more–time constants occur at characteristic frequencies close to each other, these time constants overlap and result in a broader time constant [16,38]. The characteristic frequency of the maximum of the wide time constant depends, then, on the predominance of the response of a specific interface [38]. Thus, the same model used to adjust the data obtained for NiTi coated with rGO+SEBS was used for samples covered with GO, mainly due to the wide time constant observed, as also reported by Raman et al. [16] for graphene coatings.

Table 2 shows the results obtained by adjusting the impedance data based on the proposed circuits (Fig. 5). In the case of the equivalent circuit for the coated samples, the total resistance (R_{total}) can be obtained from the calculation of Eq. (1) [41]:

$$R_{\text{total}} = R_c + R_{\text{ct}} \quad (1)$$

where R_{total} is given as an estimate of the total effective resistance of the circuit and its value is generally related to the polarization resistance (Table 2). The total resistance suggests a greater resistance to polarization for the rGO+SEBS coating. The property of

electrical conductivity can be analyzed from the capacitance of the coatings (C_c), with the indication of a greater number of conductive pathways in the GO coating due to its greater capacitance, when compared with the sample coated with rGO+SEBS [16]. Still, it is possible to observe that the rGO+SEBS coating showed the lowest capacitance value of the double layer (Q), which indicates a considerably smaller area of metal exposed to the electrolyte, since the capacitance is directly proportional to the exposure area [41]. The capacitive behavior of the samples can also be related to the value of n , which ranges from 0 to 1. Lower values are often attributed to irregular, rough and heterogeneous surfaces [38], revealing that such imperfections are more prominent in the coated samples. According to Ding et al. [36] when a metallic substrate is covered with a thin film of graphene, due to defects in the graphene layer, a corrosion attack occurs in these defective locations, while other areas are protected by defect-free graphene. Eventually, the electrolyte reaches the surface of the metal substrate and starts corrosion. In addition, a layer of graphene in direct contact with the metallic substrate can accelerate the corrosive process due to the formation of a galvanic pair between the graphene and the substrate. Also, according to Ding et al. [36], when a layer of graphene is inserted in the polymeric matrix, the penetration of electrolytes in the polymeric matrix is significantly reduced, since this structure provides a better protective performance, further restricting the passage of the electrolyte pores and defects. Additionally, the polymeric coating contributes to electrically isolate graphene from the metal substrate, thus preventing galvanic coupling to each other, and providing adequate adhesion to the coating [35,36,42].

Table 2. Modeling parameters from the proposed circuits.

Sample	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_c ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)	R_c ($M\Omega \text{ cm}^2$)	Q ($\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$)	n	R_{ct} ($M\Omega.\text{cm}^2$)	R_{total} ($M\Omega.\text{cm}^2$)
Bare NiTi	53.6	-	-	17.8	0.942	4.62	4.62
GO	56.9	62.2	3.42	95.2	0.750	0.380	3.80
rGO+SEBS	61.4	20.5	6.34	7.63	0.756	0.281	6.62

These arguments may explain the corrosion mechanism involved in the case of rGO+SEBS samples, which exhibited better corrosion protection performance than the GO samples.

Fundamentals of solid–state electrochemistry on semiconductor materials have been used with great success to interpret the results obtained from this investigation [43,44]. Due to the presence of defects, when exposed in aqueous solution, the passive films behave as extrinsic semiconductors, which can be electron donors (n–type doping) or electron acceptors (p–type doping) [42–44].

Using the MSA, these characteristics can be explored by measuring the capacitance of the interface layer developed, as a function of the electrode potential applied. Thus, the densities of donors (N_d) and/or acceptors (N_a) are determined through the slopes shown by the curves of the plot of the inverse of the capacitance square as a function of the potential ($1/C^2$ vs. E) [44].

The space charge capacitance of the passive film showing n–type semiconductor can be expressed through the Mott–Schottky relation (Eq. (2)) [42,44]:

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

$$C = -\frac{1}{2\pi f Z_{\text{im}}} \quad (3)$$

where C (Eq. 3) is the capacitance of the film–electrolyte interface, calculated as a result of the imaginary component of the impedance Z_{im} and frequency f (Eq. Erro! Fonte de referência não encontrada. [42,44]; ε denotes the relative dielectric constant of the passive film [45]; ε_0 is the permissiveness of the vacuum (equal to $8.8542 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$); e represents the elementary charge (equal to $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), N_q is the density of the load carrier acceptors, N_a , or donors, N_d ; E_{bp} is the flat band potential; k represents the Boltzmann constant (equal to $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$); T , the absolute temperature (equal to 298 K) and E the potential applied in volts.

Figure 7 shows curves $1/C^2$ vs. $E_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ and results of donor density (N_d) calculated from Mott–Schottky plots. The analysis reveals that the positive slopes presented are characteristic of n–type semiconductors in all the cases. Following the point defect model (PDM), it can be suggested that interstitial cations and oxygen vacancies, originated at the substrate interface with the film, contribute to an accumulation of electrons in the passive layer, resulting in an increase in electrical conductivity and n–type conductivity [44].

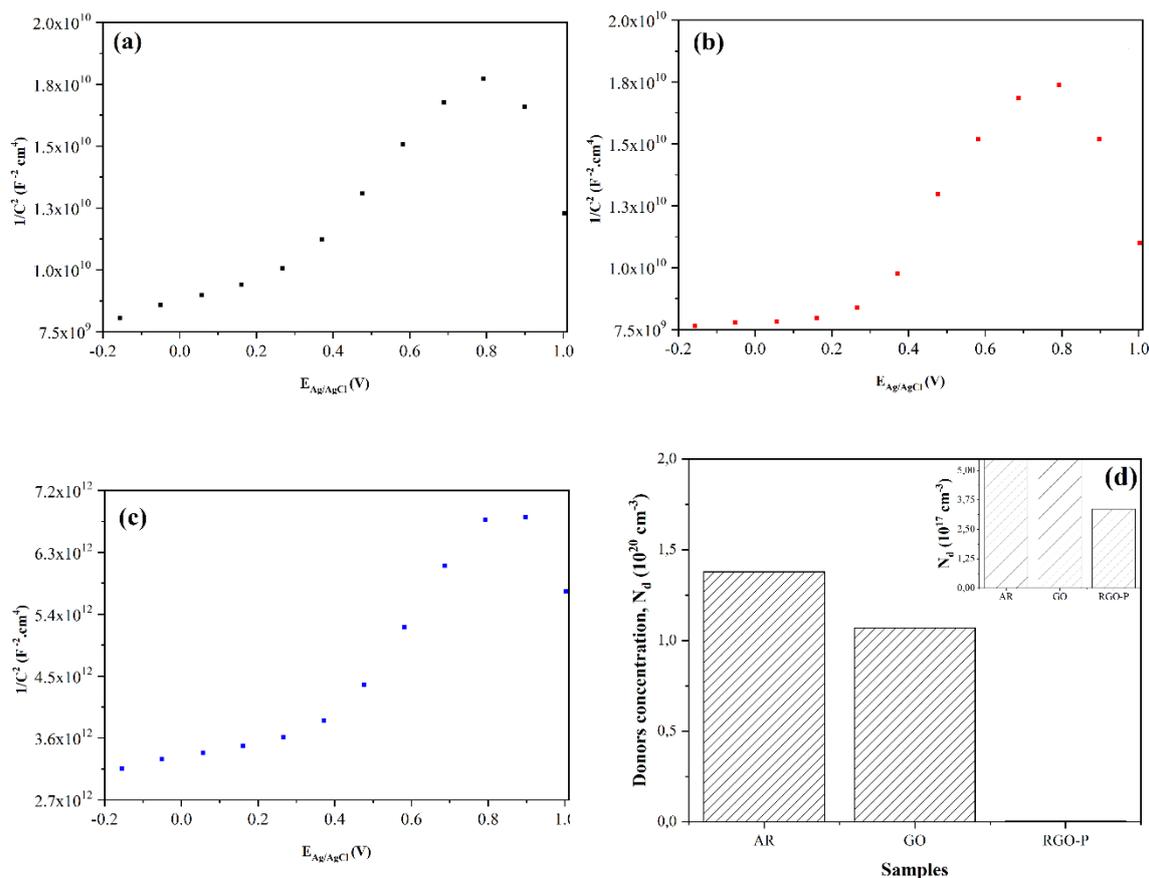


Fig. 7. Mott–Schottky curves of the (a) bare NiTi, (b) GO coated NiTi, and (c) rGO+SEBS coated NiTi, and (d) Density of electron donors.

An increase in the concentration of the number of electron donors is associated with more disordered film structures. In other words, higher concentrations of donors in the passive film impair the corrosion resistance of the substrate [40–44]. Results showed N_d for bare NiTi and GO coated samples with an order of magnitude of 10^{20} and rGO+SEBS with an order of magnitude of 10^{17} . Therefore, a greater resistance to corrosion is observed for the sample rGO+SEBS (Fig. 7(d)), which is in accordance with the results of the PP and EIS. Jinlong et al. [42] reported that rGO reinforced in composite coatings decreases cation vacancies in the passive film and increases the resistance of the metal to electrochemical degradation. This is consistent with our results.

SEM images of the tested surface after corrosion are shown in Fig 8. The bare NiTi surface presents a uniform and generalized distribution of corrosion marks. On the other hand, both coated samples presented areas with preferential corrosion, revealing a heterogenic corrosion process. Since the samples coated with rGO+SEBS has a higher capacity to protect the surface, these images show that a morphological analysis may indicate which areas of the surface were more subjected to corrosion. However, it is important to notice that this is only a qualitative analysis, not showing the capacity of the surface to protect the substrate against corrosion.

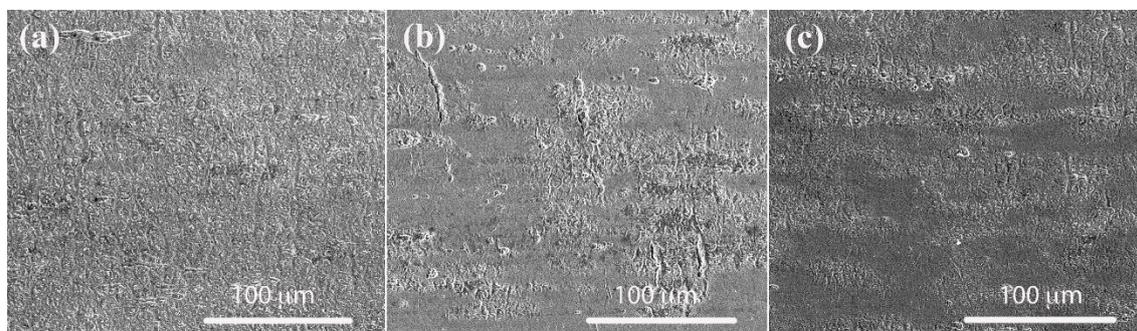


Fig. 8. SEM surface images of the (a) bare NiTi, (b) GO coated, and (c) rGO+SEBS coated samples after corrosion tests.

4. Conclusions

In this work, the mechanical behavior and the corrosion resistance of graphene derivatives–based coatings applied to a NiTi alloy were studied. Based on the results, the main conclusions can be summarized as follows:

- Both tested coatings (GO and rGO+SEBS) showed a homogeneous morphology, being able to follow several superelastic loadings without the appearance of defects and flows.
- From PP and EIS results, the parameters observed for the rGO+SEBS sample indicated the greatest resistance to corrosion when compared with the GO coating and bare NiTi.

- The results of the MSA indicated that the films behave like n-type semiconductor and titanium interstitials and oxygen vacancies are the most common defects.
- The rGO+SEBS coating decreased the oxygen vacancies in the passive film compared with the bare NiTi and GO coating.

Credit authorship contribution statement

Athos Araujo: Investigation, Data Curation, Writing – Original Draft. **Marcos Ferreira:** Investigation, Data Curation, Writing – Original Draft. **Marcos Felisberto:** Resources. **Dalila Sicupira:** Methodology, Supervision, Writing – Review & Editing. **Leandro Santos:** Supervision, Conceptualization, Methodology, Visualization, Project administration, Writing – Review & Editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (Capes) – Finance Code 001, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq), and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – Brasil (Fapemig).

References

- [1] K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys,

- Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 511–678. doi:10.1016/j.pmatsci.2004.10.001.
- [2] T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel, An overview of nitinol medical applications, Mater. Sci. Eng. A. 273–275 (1999) 149–160. doi:10.1016/S0921-5093(99)00294-4.
- [3] H. Walia, W.A. Brantley, H. Gerstein, An initial investigation of the bending and torsional properties of nitinol root canal files, J. Endod. 14 (1988) 346–351. doi:10.1016/S0099-2399(88)80196-1.
- [4] C. Trepanier, M. Tabrizian, L. Yahia, L. Bilodeau, D.L. Piron, Effect of modification of oxide layer on NiTi stent corrosion resistance, J. Biomed. Mater. Res. 43 (1998) 433–440. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(199824)43:4<433::AID-JBM11>3.3.CO;2-R.
- [5] M.H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, S.B. Bhaduri, Manufacturing and processing of NiTi implants: A review, Prog. Mater. Sci. 57 (2012) 911–946. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.11.001.
- [6] F. Miura, M. Mogi, Y. Ohura, H. Hamanaka, The super-elastic property of the Japanese NiTi alloy wire for use in orthodontics, Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop. 90 (1986) 1–10. doi:10.1016/0889-5406(86)90021-1.
- [7] I. Milošev, B. Kapun, The corrosion resistance of Nitinol alloy in simulated physiological solutions: Part 1: The effect of surface preparation, Mater. Sci. Eng. C. 32 (2012) 1087–1096. doi:10.1016/j.msec.2011.11.007.
- [8] D.P. Aun, M. Houmard, M. Mermoux, L. Latu-Romain, J.C. Joud, G. Berthomé, V.T.L. Bueno, Development of a flexible nanocomposite TiO₂ film as a protective coating for bioapplications of superelastic NiTi alloys, Appl. Surf. Sci. 375 (2016) 42–49. doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.064.

- [9] N.I.A. Lopes, N. Henrique Jardim Freire, P.D. Resende, L.A. Santos, V.T.L. Bueno, Electrochemical deposition and characterization of ZrO₂ ceramic nanocoatings on superelastic NiTi alloy, *Appl. Surf. Sci.* 450 (2018) 21–30. doi:10.1016/j.apsusc.2018.04.154.
- [10] E. Denkhaus, K. Salnikow, Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 42 (2002) 35–56. doi:10.1016/S1040-8428(01)00214-1.
- [11] G. Rondelli, Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy, *Biomaterials.* 17 (1996) 2003–2008. doi:10.1016/0142-9612(95)00352-5.
- [12] J. Witkowska, J. Kamiński, T. Płociński, M. Tarnowski, T. Wierzchoń, Corrosion resistance of NiTi shape memory alloy after hybrid surface treatment using low-temperature plasma, *Vacuum.* 137 (2017) 92–96. doi:10.1016/j.vacuum.2016.12.034.
- [13] P.D. Resende, R.M.R. Junqueira, J.D. Silva, N.I.A. Lopes, L.A. Santos, V.T.L. Bueno, Comparative study of nanostructured titania grown by electrochemical anodization of α -Ti and β -TiNi substrates in organic electrolytes, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 10121–10129. doi:10.1016/j.jmrt.2020.07.009.
- [14] D. Qiu, A. Wang, Y. Yin, Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite/zirconia composite coating on NiTi fabricated by electrochemical deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1774–1778. doi:10.1016/j.apsusc.2010.09.014.
- [15] N. Shokri, M.S. Safavi, M. Etminanfar, F.C. Walsh, J. Khalil-Allafi, Enhanced corrosion protection of NiTi orthopedic implants by highly crystalline hydroxyapatite deposited by spin coating: The importance of pre-treatment, *Mater. Chem. Phys.* 259 (2021) 124041. doi:10.1016/j.matchemphys.2020.124041.

- [16] R.K.S. Raman, P.C. Banerjee, D.E. Lobo, H. Gullapalli, M. Sumandasa, A. Kumar, L. Choudhary, R. Tkacz, Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating, *Carbon* N. Y. 50 (2012) 4040–4045. doi:10.1016/j.carbon.2012.04.048.
- [17] D. Prasai, J.C. Tuberquia, R.R. Harl, G.K. Jennings, K.I. Bolotin, Graphene: Corrosion-inhibiting coating, *ACS Nano*. 6 (2012) 1102–1108. doi:10.1021/nn203507y.
- [18] J. Campos-Delgado, J.M. Romo-Herrera, X. Jia, D.A. Cullen, H. Muramatsu, | Yoong, A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D.J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M.S. Dresselhaus, M. Terrones, Bulk Production of a New Form of sp² Carbon: Crystalline Graphene Nanoribbons, (n.d.). doi:10.1021/nl801316d.
- [19] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Prog. Mater. Sci.* 90 (2017) 75–127. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
- [20] A.A. Balandin, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nat. Mater.* 10 (2011) 569–581. doi:10.1038/nmat3064.
- [21] A.M. Pinto, I.C. Gonçalves, F.D. Magalhães, Graphene-based materials biocompatibility: A review, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 111 (2013) 188–202. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.05.022.
- [22] L. Zhang, Y. Duan, Z. Gao, J. Ma, R. Liu, S. Liu, Z. Tu, Y. Liu, C. Bai, L. Cui, F. Yang, J. Liu, J. Kong, Y. Li, Graphene enhanced anti-corrosion and biocompatibility of NiTi alloy, *NanoImpact*. 7 (2017) 7–14. doi:10.1016/j.impact.2016.10.003.

- [23] K. Zhang, H. Zhang, P. Liu, C. Zhang, W. Li, X. Chen, F. Ma, F. Zhong, Y. He, P. Wang, C. Chen, Y. Lin, Y. Wu, J. Chen, F. Yu, L. Camilli, T. Wang, D.M.A. Mackenzie, M. Curioni, R. Akid, P. Bøggild, Electrophoretic deposition of graphene oxide on NiTi alloy for corrosion prevention, *Vacuum*. 132 (2019) 78–84. doi:10.1016/j.apsusc.2019.05.321.
- [24] V. Srimaneepong, D. Rokaya, pasutha thunyakitpisal, J. Qin, K. Saengkiattiyut, corrosion Resistance of Graphene oxide/Silver coatings on ni-ti alloy and Expression of IL-6 and IL-8 in Human oral fibroblasts, (2020). doi:10.1038/s41598-020-60070-x.
- [25] J. Liu, L. Hua, S. Li, M. Yu, Graphene dip coatings: An effective anticorrosion barrier on aluminum, *Appl. Surf. Sci.* 327 (2015) 241–245. doi:10.1016/j.apsusc.2014.11.187.
- [26] Y. Xiaowen, H. Cheng, M. Zhang, Y. Zhao, L. Qu, G. Shi, Graphene-based smart materials, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017). doi:doi.org/10.1038/natrevmats.2017.46.
- [27] C.G.M. Gennari, G.M.G. Quaroni, C. Creton, P. Minghetti, F. Cilurzo, SEBS block copolymers as novel materials to design transdermal patches, *Int. J. Pharm.* 575 (2020) 118975. doi:10.1016/j.ijpharm.2019.118975.
- [28] X. Li, S. Luan, H. Shi, H. Yang, L. Song, J. Jin, J. Yin, P. Stagnaro, Improved biocompatibility of poly (styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene) elastomer by a surface graft polymerization of hyaluronic acid, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 102 (2013) 210–217. doi:10.1016/j.colsurfb.2012.08.010.
- [29] S. Okazaki, T. Ohhashi, S. Nakao, Y. Hirose, T. Hitosugi, T. Hasegawa, Wet Etching of Amorphous TiO₂ Thin Films Using H₃PO₄–H₂O₂ Aqueous Solution, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 098002. doi:10.7567/JJAP.52.098002.

- [30] Y.D.C. de Oliveira, L.G. Amurin, F.C.F. Valim, G.J.M. Fachine, R.J.E. Andrade, The role of physical structure and morphology on the photodegradation behaviour of polypropylene-graphene oxide nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 176 (2019) 146–158. doi:10.1016/J.POLYMER.2019.05.029.
- [31] A.P. Godoy, L.G. Amurim, A. Mendes, E.S. Gonçalves, A. Ferreira, C.S. de Andrade, R. Kotsilkova, E. Ivanov, M. Lavorgna, L.A.M. Saito, H. Ribeiro, R.J.E. Andrade, Enhancing the electromagnetic interference shielding of flexible films with reduced graphene oxide-based coatings, *Prog. Org. Coatings*. 158 (2021) 106341. doi:10.1016/J.PORGOAT.2021.106341.
- [32] American Society for Testing and Materials, ASTM F2516–14: Standard Test Method for Tension Testing of Nickel-Titanium Superelastic Materials, ASTM Int. (2015) 6. doi:10.1520/F2516-14.2.
- [33] ASTM International, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices, (2019) 1–9. doi:10.1520/F2129.
- [34] X. Qiao, S. Liao, C. You, R. Chen, Phosphorus and nitrogen dual doped and simultaneously reduced graphene oxide with high surface area as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction, *Catalysts*. 5 (2015) 981–991. doi:10.3390/catal5020981.
- [35] S. Das, D. Lahiri, D.Y. Lee, A. Agarwal, W. Choi, Measurements of the adhesion energy of graphene to metallic substrates, *Carbon N. Y.* 59 (2013) 121–129. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.063.
- [36] J.H. Ding, H.R. Zhao, Y. Zheng, X. Zhao, H. Bin Yu, A long-term anticorrosive coating through graphene passivation, *Carbon N. Y.* 138 (2018) 197–206.

- doi:10.1016/j.carbon.2018.06.018.
- [37] M. Mallick, N. Arunachalam, Electrophoretic deposited graphene based functional coatings for biocompatibility improvement of Nitinol, *Thin Solid Films*. 692 (2019) 137616. doi:10.1016/j.tsf.2019.137616.
- [38] J.R. Macdonald, E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [39] L. Zhu, C. Feng, Y. Cao, Corrosion behavior of epoxy composite coatings reinforced with reduced graphene oxide nanosheets in the high salinity environments, *Appl. Surf. Sci.* 493 (2019) 889–896. doi:10.1016/j.apsusc.2019.06.271.
- [40] V. Miskovic-Stankovic, I. Jevremovic, I. Jung, K. Rhee, Electrochemical study of corrosion behavior of graphene coatings on copper and aluminum in a chloride solution, *Carbon N. Y.* 5 (2014) 335–344. doi:10.1016/j.carbon.2014.04.012.
- [41] A. Sanjid, P.C. Banerjee, R.K.S. Raman, Multi-layer graphene coating for corrosion resistance of Monel 400 alloy in chloride environment, *Surf. Coatings Technol.* 370 (2019) 227–234. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.04.077.
- [42] H. Luo, C.F. Dong, K. Xiao, X.G. Li, Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 631–639. doi:10.1016/j.apsusc.2011.06.077.
- [43] S.A. Ali Yahia, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, E.M.M. Sutter, Effect of Anodizing Potential on the Formation and EIS Characteristics of TiO₂ Nanotube Arrays, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) K83–K92. doi:10.1149/2.077204jes.
- [44] L. Jinlong, L. Tongxiang, W. Chen, The effects of molybdenum and reduced graphene oxide on corrosion resistance of amorphous nickel–phosphorus as

- bipolar plates in PEMFC environment, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 9738–9745. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.104.
- [45] L. Jinlong, L. Tongxiang, W. Chen, D. Limin, Surface corrosion enhancement of passive films on NiTi shape memory alloy in different solutions, *Mater. Sci. Eng. C*. 63 (2016) 192–197. doi:10.1016/j.msec.2016.02.066.
- [46] D.D. Macdonald, The Point Defect Model for the Passive State, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3434–3449. doi:10.1149/1.2069096.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, o comportamento mecânico e a resistência à corrosão dos revestimentos baseados em derivados do grafeno aplicados a uma liga de NiTi foram estudados. Com base nos resultados, as principais conclusões podem ser resumidas da seguinte forma:

- Ambos os revestimentos testados (GO e RGO + SEBS) apresentaram um comportamento morfológico homogêneo, tendo enorme potencial de acompanhar vários carregamentos superelásticos apresentando fissuras e danos estruturais somente quando o substrato é submetido à deformação plástica e / ou ruptura.
- A partir dos resultados de PP e EIS, os parâmetros observados para a amostra RGO + SEBS indicaram a maior resistência à corrosão quando comparado ao revestimento de GO e NiTi não recoberto. O acoplamento galvânico entre as partículas de GO com o substrato metálico promoveu ataque direto contribuindo para maior degradação do que para a sua proteção. A combinação com o SEBS deu ao segundo revestimento maior proteção, dificultando o contato direto do substrato à liga e isolando o sistema do meio corrosivo ao que foi exposto.
- Os resultados da análise de Mott-Schottky indicaram que os filmes se comportam como semicondutores do tipo n e que os defeitos mais comuns são interstícios de titânio e vazios de oxigênio originados na interface substrato/recobrimento. Permitindo o acúmulo de elétrons na camada passiva resultando em um aumento da condutividade elétrica.
- O revestimento RGO + SEBS diminuiu as vacâncias de oxigênio no filme passivo em comparação com o revestimento de GO e NiTi não recoberto. A presença de estruturas defeituosas no filme está associada ao aumento da densidade de doadores de elétrons que acarreta no decaimento da resistência à corrosão do filme passivo

Os resultados mostraram-se promissores no ponto de vista da integridade morfológica dos revestimentos, pois foram capazes de acompanhar diversos ciclos superelásticos que o substrato é normalmente submetido. No entanto, apenas o revestimento RGO + SEBS apresentou uma melhoria significativa em termos de resistência à corrosão. Sendo necessário o aprofundamento de novas formas de melhorar o desempenho.

7 SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a esse trabalho alguns ensaios ainda podem ser executados para uma compreensão ainda mais aprofundada dos revestimentos obtidos, entre eles destaca-se:

- Realização de ensaio de molhabilidade e adesão; para avaliar a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade das superfícies revestidas e determinar quantitativamente quão forte é a adesão do revestimento ao substrato.
- Realização de teste de corrosão após os ensaios mecânicos; para avaliar como a solicitação mecânica que o substrato é submetido interfere na proteção contra a corrosão dos revestimentos.

A fim de ajudar no desenvolvimento das potencialidades dos revestimentos baseados em óxido de grafeno sugere-se que sejam realizadas novas análises variando alguns dos parâmetros utilizados como:

- Aplicação de revestimentos de múltiplas camadas; ambos os revestimentos desse trabalho são monocamadas, a aplicação de camadas múltiplas pode minimizar até eliminar a presença de defeitos que podem propiciar danos ao substrato.
- Alteração da concentração das adições de óxido de grafeno; valores superiores e inferiores a 1%, a fim de encontrar a melhor concentração que maximizaria a proteção à corrosão em todos os casos.
- Utilização de outros meios de deposição além do método de imersão; técnicas como deposição por centrifugação (spin coating), por spray ou camada por camada (layer by layer). Esses processos são mais complexos, porém geram revestimentos mais uniformes, com menor quantidade de defeitos, podendo alcançar melhores resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kim H, Abdala AA, Macosko CW. Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*. 2010 Aug 24;43(16):6515–30.
2. Yu F, Version D. Graphene based coatings for corrosion protection. 2018;
3. Asgar H, Deen KM, Rahman ZU, Shah UH, Raza MA, Haider W. Functionalized graphene oxide coating on Ti6Al4V alloy for improved biocompatibility and corrosion resistance. *Mater Sci Eng C* [Internet]. 2019;94(October 2018):920–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.046>
4. Liu S, Zeng TH, Hofmann M, Burcombe E, Wei J, Jiang R, et al. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2019 Nov;41(4):801–12. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.035>
5. Sanjid A, Banerjee PC, Raman RKS. Multi-layer graphene coating for corrosion resistance of Monel 400 alloy in chloride environment. *Surf Coatings Technol* [Internet]. 2019;370(April):227–34. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.077>
6. Zhou F, Li Z, Shenoy GJ, Li L, Liu H. Enhanced Room-Temperature Corrosion of Copper in the Presence of Graphene. 2013;(8):6939–47.
7. Cui C, Lim ATO, Huang J. A cautionary note on graphene anti-corrosion coatings. *Nat Publ Gr* [Internet]. 2017;12(9):834–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2017.187>
8. Jung I, Rhee K. Electrochemical study of corrosion behavior of graphene coatings on copper and aluminum in a chloride solution. 2014;5.
9. Ding JH, Zhao HR, Zheng Y, Zhao X, Yu H Bin. A long-term anticorrosive coating through graphene passivation. *Carbon N Y* [Internet]. 2018;138:197–206. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.018>
10. Yu F, Camilli L, Wang T, Mackenzie DMA, Curioni M, Akid R, et al. Complete long-term corrosion protection with chemical vapor deposited graphene. *Carbon N Y* [Internet]. 2018;132:78–84. Available from:

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.035>

11. Mittal G, Dhand V, Rhee KY, Park SJ, Lee WR. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *J Ind Eng Chem* [Internet]. 2015;21:11–25. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.022>
12. Rajitha K, Mohana KN. Application of modified graphene oxide – Polycaprolactone nanocomposite coating for corrosion control of mild steel in saline medium. *Mater Chem Phys*. 2020;241(May 2019).
13. Otsuka K, Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Prog Mater Sci*. 2005 Jul;50(5):511–678.
14. Y. SUZUKI. Fabrication of shape memory alloys. In: *Shape Memory Materials*. Cambridge: Cambridge; 1998. p. 133–49.
15. Otsuka. *SHAPE MEMORY MATERIALS*. Cambridge; 1998. 284 p.
16. Kaya E, Kaya İ. A review on machining of NiTi shape memory alloys: the process and post process perspective. *Int J Adv Manuf Technol*. 2019 Feb 13;100(5–8):2045–87.
17. Mazzer EM, Kiminami CS, Bolfarini C, Cava RD, Botta WJ, Gargarella P, et al. Phase transformation and shape memory effect of a Cu-Al-Ni-Mn-Nb high temperature shape memory alloy. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2016 Apr;663:64–8. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509316302234>
18. Firstov G., Vitchev R., Kumar H, Blanpain B, Van Humbeeck J. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. *Biomaterials*. 2002 Dec;23(24):4863–71.
19. Duerig T, Pelton A, Stöckel D. An overview of nitinol medical applications. *Mater Sci Eng A*. 1999 Dec;273–275:149–60.
20. Duerig TW. Some unsolved aspects of Nitinol. *Mater Sci Eng A*. 2006 Nov;438–440(SPEC. ISS.):69–74.
21. Thierry B, Tabrizian M, Trepanier C, Savadogo O, Yahia L. Effect of surface treatment and sterilization processes on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy. *J Biomed Mater Res*. 2000 Sep 15;51(4):685–93.

22. ASTM Standard G61-86. "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel or Cobalt Based Alloys." *Annu B ASTM Stand.* 2010;86(G61-86):1–5.
23. Quezada-Rentería JA, Cházaro-Ruiz LF, Rangel-Mendez JR. Synthesis of reduced graphene oxide (rGO) films onto carbon steel by cathodic electrophoretic deposition: Anticorrosive coating. *Carbon N Y.* 2017 Oct;122:266–75.
24. Husna N, Che M, Mustapha M, Sallih N, Eng K, Ahmad R. Progress in Organic Coatings Graphene-based polymer nanocomposites as barrier coatings for corrosion protection. *Prog Org Coatings [Internet].* 2019;135(July 2018):82–99. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.030>
25. Daoudi M. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2016.
26. Rokaya D, Srimaneepong V, Qin J, Siraleartmukul K, Siritwongrungsom V. Graphene Oxide/Silver Nanoparticle Coating Produced by Electrophoretic Deposition Improved the Mechanical and Tribological Properties of NiTi Alloy for Biomedical Applications. *J Nanosci Nanotechnol.* 2019 Jul 1;19(7):3804–10.
27. Liu J, Hua L, Li S, Yu M. Graphene dip coatings: An effective anticorrosion barrier on aluminum. *Appl Surf Sci [Internet].* 2015;327(37):241–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.187>
28. Suk JW, Piner RD, An J, Ruoff RS. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. 2010;4(11):6557–64.
29. Lawal AT. Biosensors and Bioelectronics Graphene-based nano composites and their applications . A review. *Biosens Bioelectron [Internet].* 2019;141(May):111384. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111384>
30. Cordeiro GL. SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO: ABORDAGENS NO DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES SUPOSTADOS PARA OXIDAÇÃO DE

- ETANOL. Universidade de São Paulo; 2018.
31. ROCHA AJM. FILMES FORMADOS PELO COPOLÍMERO SEBS E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO. Universidade de Brasília; 2016.
 32. Grigorescu RM, Ciuprina F, Ghioca P, Ghiurea M, Iancu L, Spurcaci B, et al. Mechanical and dielectric properties of SEBS modified by graphite inclusion and composite interface. *J Phys Chem Solids* [Internet]. 2016;89:97–106. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.10.008>
 33. Hofmann D, Thomann R, Mülhaupt R. Thermoplastic SEBS Elastomer Nanocomposites Reinforced with Functionalized Graphene Dispersions. *Macromol Mater Eng*. 2018;303(1):1–12.
 34. Jabbar A, Yasin G, Khan WQ, Anwar MY, Korai RM, Nizam MN, et al. RSC Advances Electrochemical deposition of nickel graphene composite coatings : effect of deposition temperature on its surface morphology and. 2017;31100–9.
 35. Zhu L, Feng C, Cao Y. Corrosion behavior of epoxy composite coatings reinforced with reduced graphene oxide nanosheets in the high salinity environments. *Appl Surf Sci*. 2019 Nov;493(January):889–96.
 36. Pourhashem S, Reza M, Rashidi A. Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel. *Eval Program Plann* [Internet]. 2017;115:78–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.008>
 37. Sun J. Application of graphene derivatives and their nanocomposites in tribology and lubrication : 2019;40642–61.
 38. Liao C, Li Y, Tjong SC. *Graphene Nanomaterials : Synthesis* ., 2018;