



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO TECNOLÓGICO
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**EFEITO DO TRATAMENTO
TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA LIGA DE
MAGNÉSIO AZ31 EM SALIVA
ARTIFICIAL**

**ALUNO: Gabriel da Rocha Torres
ORIENTADOR: Prof. Dr. Sc. Elivelton Alves
Ferreira.**



Volta Redonda, Agosto de 2019

Gabriel da Rocha Torres

Efeito do Tratamento Térmico na Resistência à Corrosão da Liga de Magnésio AZ31 em Saliva Artificial

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sc. Elivelton Alves Ferreira.

Volta Redonda

2019

GABRIEL DA ROCHA TORRES

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA DE MAGNÉSIO AZ31 EM SALIVA ARTIFICIAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 30 de agosto de 2019.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Elivelton Alves Ferreira, D. Sc. (orientador)
UFF-Universidade Federal Fluminense



Prof. Ladário da Silva, D. Sc.
UFF-Universidade Federal Fluminense



Prof.ª Camila Pereira, D. Sc.
IFSP - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo

Volta Redonda, RJ

2019

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, que se dedicaram sempre aos seus filhos proporcionando condições para o alcance de seus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, Criador da vida e que é fonte de bondade e misericórdia, que sempre nos deu e nos dará a esperança da vida eterna, principalmente àqueles que Nele esperam.

Aos meus familiares e amigos, que proporcionaram momentos de alegria mesmo em momentos conturbados.

Aos Professores Eivelton, Ladário e Denise que colaboraram para a elaboração desta pesquisa e pela pronta disponibilidade.

Aos colaboradores do MEV, Leonardo Martins da Silva (UFF) e Alberto Nei Carvalho Costa (CSN).

Ao Professor José Adilson e à ex-aluna Camila Queiroz por ceder as amostras tratadas termicamente para este estudo.

À amiga Pâmella Rodrigues pelo auxílio durante a pesquisa e companheirismo.

À minha namorada Thainara pelos momentos de felicidade e apoio emocional.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense (PPGEM-UFF).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

RESUMO

As ligas de Magnésio são utilizadas em diversas aplicações, como na indústria automobilística por sua elevada razão resistência/peso, aeronáutica, de armas e na construção de materiais para implantes em seres humanos. Todavia é um material que possui baixa resistência à corrosão em meios aquosos, principalmente com a presença de íons agressivos como F^- e Cl^- , o que causa preocupação em certas aplicações. A presença do fluoreto no meio fisiológico pode afetar as taxas de corrosão da liga uma vez que esta liga tem como uma das aplicações o de “stent” esofágico. Neste caso, a presença de fluoreto pode ser proveniente de cremes dentais, dos sistemas de abastecimentos de água e dos próprios alimentos. Neste trabalho foi avaliado a resistência à corrosão da liga de magnésio AZ31 com diferentes tratamentos térmicos em solução de saliva artificial com e sem a presença de NaF. As amostras previamente solubilizadas a 440°C e em seguida envelhecidas a 220°C por 4, 6 e 12 horas foram submetidas a testes eletroquímicos para a obtenção de curvas de polarização (CP). Após os ensaios de curva de polarização, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Foram realizadas também quantificações de íons em solução provenientes da corrosão da liga em 1, 5 e 10 h de imersão em solução de saliva artificial sem a presença de NaF. Depois de 10 h de imersas em saliva artificial (com e sem a presença de NaF), as amostras foram analisadas por Elipsometria (EP). Neste estudo os resultados eletroquímicos indicavam que as amostras tratadas termicamente por longos períodos de tempo teriam a tendência em ser mais resistentes à corrosão, porém as análises de íons por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OS) e de superfícies por EP e SEM indicaram que a amostra 4 foi a que sofreu, em solução de saliva artificial, mais corrosão. Foi proposto que o aumento do tamanho dos grãos em função dos tratamentos térmicos por períodos de tempo longos podem ter favorecido a incompatibilidade da interface óxido/metal base através do aumento do estresse compressivo provocando rachaduras no filme de óxido. Com isto, os ensaios eletroquímicos de corrosão não foram capazes de detectar este estresse da interface.

Palavras-chave: Ligas de magnésio; implantes; corrosão; saliva artificial; tratamento térmico, NaF.

ABSTRACT

Magnesium alloys are used in many applications, such as the automotive industry for their high strength/weight ratio, aeronautics, weapons and in the materials construction for human implants. However it is a low corrosion resistance material in aqueous media, especially with the presence of aggressive ions such as F^- and Cl^- , which causes concern in certain applications. The presence of fluoride in the physiological environment may affect the corrosion rates of the alloy since this alloy has as one of its applications the esophageal stent. In this case, the presence of fluoride may come from toothpastes, water supply systems and in the food itself. In this work, the corrosion resistance of magnesium alloy AZ31 with different heat treatments in artificial saliva solution with and without NaF was evaluated. The samples previously solubilized at $440^\circ C$ and then aged at $220^\circ C$ for 4, 6 and 12 hours were submitted to electrochemical tests to obtain polarization curves (PC). After polarization curves, scanning electron microscopy (SEM) analyzes were performed. The ions quantification in solution from alloy corrosion at 1, 5 and 10 hours of immersion in artificial saliva solution without NaF were also performed. After 10 hours of immersion in artificial saliva (with and without the presence of NaF), the samples were analyzed by Ellipsometry (EP). In this study the electrochemical results indicated that heat treated samples for longer periods of time would tend to be more resistant to corrosion, but ion analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OS) and surface by EP and SEM indicated that sample 4 suffered more corrosion in artificial saliva solution. It has been proposed that increasing grain size as a function of heat treatments over long periods of time may have favored the incompatibility of the oxide / base metal interface through increased compressive stress causing cracking of the oxide film. As a result, the electrochemical corrosion tests were unable to detect this interface stress.

Key-words: magnesium alloys; implants; implants; corrosion; artificial saliva; grain.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1 <i>Objetivo Geral</i>	19
2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 <i>Magnésio</i>	20
3.1.1 <i>Histórico</i>	20
3.1.2 <i>Magnésio e Suas Ligas</i>	21
3.1.3 <i>Liga de Magnésio AZ31</i>	27
3.1.4 <i>Tipos de Corrosão do Magnésio e Suas Ligas</i>	28
3.1.5 <i>Corrosão da Ligas Mg (MgAlZn)</i>	34
3.2 <i>Monitoramento da corrosão em implantes</i>	39
4. TÉCNICAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO	41
4.1 <i>Potencial em Circuito Aberto (Eocp)</i>	41
4.2 <i>Curvas de Polarização (CP)</i>	43
4.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	45
4.4 <i>Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado</i> ...	47
4.5 <i>Elipsometria</i>	48
5. MATERIAIS E MÉTODOS	50
5.1 <i>Eletrodos, Célula e soluções</i>	50
5.2 <i>Equipamentos Utilizados</i>	52
5.2.1 <i>Potenciostato</i>	52
5.2.2 <i>Microscópio Eletrônico de Varredura</i>	52
5.2.3 <i>Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado</i> .53	
5.2.4 <i>Elipsômetro</i>	54
5.3 <i>Procedimentos Experimentais</i>	55

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6.1 <i>Ensaio de Potencial em Circuito Aberto</i>	57
6.2 <i>Ensaio de Curvas de polarização</i>	59
6.3 <i>Analises morfológicas por SEM</i>	66
6.3.1 Análises morfológicas por SEM após ensaio de curva de polarização em saliva artificial.....	66
6.3.2 Análises morfológicas por SEM após ensaio de curva de polarização em saliva artificial com NaF.....	74
6.4 <i>Analises da composição química dos produtos de corrosão por EDS</i>	83
6.4.1 Analises químicas pontuais de EDS	83
6.5 <i>ICP OES</i>	96
6.6 <i>Elipsometria</i>	100
7. CONCLUSÃO	103
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tubo endotraqueal entre os dois stents esofágicos prolapsados na traqueia. [D'Souza et al., 2017].	24
Figura 2 - Equilíbrio do sistema Mg-H ₂ O na presença de H ₂ a 25°C [Pourbaix, 1974].	30
Figura 3 - Taxas de corrosão das ligas binárias, por imersão em solução de cloreto de sódio [Hanawalt et al., 1942].	32
Figura 4 - Exemplo de corrosão por pites na superfície de um metal [Caldeira, 2011].	33
Figura 5 – Micrografias da seção longitudinal da liga de magnésio AZ31, aumento de 100x. (a) Amostra 1 (0h) solubilizada por 24h a 440°C; (b) Amostra 2 solubilizada e envelhecida por 4h a 220° C; (c) Amostra 3 solubilizada e envelhecida por 6h a 220°C; (d) Amostra 4 solubilizada e envelhecida por 12h a 220° C [Fernandes, 2018].	35
Figura 6 - Evolução do E _{ca} (a); Evolução de Δ e Ψ (em 670 nm) na imersão da Liga AZ40 em solução simulada da água do mar [Lingjie, et al., 2011].	38
Figura 7 – Modelo óptico do espectro elipsométrico da Liga AZ40 em meio corrosivo [Lingjie, et al., 2011].	39
Figura 8 – Características corrosivas do magnésio: (a) Equilíbrio do sistema Mg-H ₂ O na presença de H ₂ a 25°C; (b) Representação esquemática da degradação do magnésio, onde o Mg se dissolve em Mg ²⁺ que reage com a água, gerando bolhas de hidrogênio, criando grupos de hidroxila e aumentando o pH. Microbolhas que aumentam e se dispersam no ar são geradas por pites ou locais ativos de corrosão. Íons de Mg ²⁺ reagem com grupos hidroxilados (OH ⁻) e precipitam como hidróxido de Mg. Também um filme passivo de hidróxido de Mg ou óxido de Mg é formado na degradação superficial [Yun et al., 2010].	40
Figura 9 – Reconstrução 3D de um implante de liga de magnésio corroída: (a) Liga AZ91 após 18 semanas de implantação; (b) Liga LAE442 após 18 semanas de implantação [Yun et al., 2010].	41
Figura 10 - Representação de vários tipos de curva de potencial de circuito aberto. [Caldeira, 2011].	42
Figura 11 – Curva de polarização esquemática em condições onde o pite pode ou não ocorrer [Sedriks, 1996].	43
Figura 12 – Esquema para obtenção de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra eletrodo [Wolyneec, 2000].	45
Figura 13 – Imagens de MEV da amostra da liga de magnésio contendo elemento terras raras em e seu perfil de elementos químicos [Bartex, 2012].	46
Figura 14 – Imagens de MEV da matriz da amostra da liga de magnésio contendo elemento terras raras [Bartex, 2012].	46

Figura 15 - Célula Eletroquímica do tipo Tait com eletrodos.	51
Figura 16 – Potenciostato EmStat.	52
Figura 17 – Espectrômetro de emissão óptica Shimadzu, ICPE-9000.	53
Figura 18 – Elipsômetro Espectrométrico GES 5E Semilab com amostra da Liga AZ31.	54
Figura 19 – Esquema óptico do Elipsômetro.	55
Figura 20 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras da liga AZ31 tratada termicamente, em saliva artificial. Amostras envelhecidas por 4, 6 e 12 horas a 220 °C.	58
Figura 21 - Curva de polarização cíclica da amostra 4 depois de imersa em saliva artificial com a presença de NaF por 30 min em potencial em circuito aberto.	60
Figura 22 - Curva de polarização cíclica das amostras envelhecidas por 4, 6 e 12 horas depois de imersas em saliva artificial sem a presença de NaF por 30 min em potencial em circuito aberto.	61
Figura 23 - Comparação de E_{corr} para as amostras atacadas pelas diferentes soluções.	62
Figura 24 - Comparação de E_{pite} para as amostras atacadas pelas diferentes soluções.	63
Figura 25 - Comparação de $E_{pite}-E_{corr}$ para as amostras atacadas pelas diferentes soluções.	63
Figura 26 - Curva de polarização cíclica da amostra 2 (4 h de envelhecimento), 3 (6 h de envelhecimento) e 4 (12 h de envelhecimento) depois de imersa em saliva artificial na presença de NaF por 30 min em potencial em circuito aberto.	65
Figura 27 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 1 após experimento de curva de polarização. Ampliação de 100 vezes.	67
Figura 28 - Micrografias MEV da superfície da amostra 2 após experimento de curva de polarização. Ampliação de 295 vezes.	68
Figura 29 - Micrografias MEV da superfície da amostra 3 após ensaio de curva de polarização. Ampliação de 295 vezes.	69
Figura 30 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 3 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 295 vezes.	70
Figura 31 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 295 vezes.	71
Figura 32 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 (ponto 2) após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 295 vezes.	72
Figura 33 - Amostras posicionadas no porta amostra, para análise no MEV, após ensaio de curva de polarização.	73
Figura 34 - Micrografias de SEM da superfície da amostra 1 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 250 vezes.	75

Figura 35 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 2 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 250 vezes.	76
Figura 36 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 3 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 350 vezes.	77
Figura 37 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 2000 vezes.	78
Figura 38 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 3500 vezes.	79
Figura 39 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 3500 vezes.	80
Figura 40 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 3500 vezes.	81
Figura 41 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 3500 vezes.	82
Figura 42 - Regiões em que foram feitas análises de EDS na superfície da amostra 2 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 2000 vezes.....	84
Figura 43 – Resultados de EDS no ponto 1 (PT1) na superfície da amostra 2 (imagem mostrada na figura 42) após o experimento de curva de polarização.	85
Figura 44 - Resultados de EDS no ponto 2 (PT2) na superfície da amostra 2 (imagem mostrada na figura 42) após o experimento de curva de polarização.	86
Figura 45 - Regiões em que foram feitas análises de EDS na superfície da amostra 3 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 2500 vezes.....	87
Figura 46 - Resultados de EDS no ponto 1 (PT1) na superfície da amostra 3 (imagem mostrada na figura 45) após o experimento de curva de polarização.	88
Figura 47 - Resultados de EDS no ponto 2 (PT2) na superfície da amostra 3 (imagem mostrada na figura 45) após o experimento de curva de polarização.	89
Figura 48 - Regiões em que foram feitas análises de EDS na superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 3500 vezes.....	90
Figura 49 - Resultados de EDS no ponto 1 (PT1) na superfície da amostra 4 (imagem mostrada na figura 48) após o experimento de curva de polarização.	91
Figura 50 - Resultados de EDS no ponto 2 (PT2) na superfície da amostra 4 (imagem mostrada na figura 48) após o experimento de curva de polarização.	92
Figura 51 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da amostra 2 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 2000 vezes.....	94

Figura 52 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da amostra 3 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 350 vezes.....	95
Figura 53 - Gráfico da Evolução da Dissolução do íon metálico Mg na solução de saliva artificial.....	97
Figura 54 - Gráfico da evolução do pH na solução de saliva artificial.	99
Figura 55 - Cos delta vs. comprimento de onda das amostras da Liga AZ31, após imersão por 10 horas em saliva artificial.	101
Figura 56 - Cos delta vs. comprimento de onda das amostras da Liga AZ31, após imersão por 10 horas em saliva artificial na presença de NaF.....	102

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Densidade do magnésio em comparação ao alumínio e aço [Catorceno, 2008].	21
Tabela 2 - Propriedades do magnésio puro [Kayner, 2003].	22
Tabela 3 - Característica dos elementos de liga comercialmente utilizados com o magnésio [Avedesian and Baker, 1999].	25
Tabela 4 - Código ASTM para os Elementos de Liga do Magnésio [Kayner, 2003].	26
Tabela 5 - Composição da Liga AZ31 [Avedesian and Baker, 1999].	27
Tabela 6 - Propriedades Mecânicas da chapa da Liga AZ31 [Fernandes, 2018].	50
Tabela 7 - Composição química da chapa da liga AZ31 [Fernandes, 2018].	50
Tabela 8 - Composição química da saliva artificial [Pytko-Polonczyk, 2017].	51
Tabela 9 - Valores de Potencial em circuito aberto para as amostras imersas por 30 minutos em saliva artificial com e sem a presença de NaF.	59
Tabela 10 - Concentração dos íons metálicos durante imersão da solução de saliva artificial na amostra envelhecida por 4 horas.	96
Tabela 11 - Concentração dos íons metálicos durante imersão da solução de saliva artificial na amostra envelhecida por 12 horas.	97
Tabela 12 - Evolução do pH da solução de saliva artificial durante imersão da amostra envelhecida por 4 horas.	99
Tabela 13 - Evolução do pH da solução de saliva artificial durante imersão da amostra envelhecida por 12 horas.	99

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

E_{ocp} - Potencial de circuito aberto
 E_{pit} - Potencial de pite
 E_{corr} - Potencial de corrosão
 E_{rep} - Potencial de repassivação
 E_r - Eletrodo referência
CE - Contra eletrodo
ET - Eletrodo de trabalho
AZ31 - Liga de magnésio contendo 3% de alumínio e 1% de zinco
 i_p - Densidade de corrente passiva
CP - Curva de Polarização
SEM / MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X
EP - Elipsometria
ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
MPa - Megapascal
GPa - Gigapascal
 Ψ - Parâmetro Elipsométrico Psi
 Δ - Parâmetro Elipsométrico Delta
 R_p - Coeficiente de Fresnel
 R_s - Coeficiente de Fresnel

1. INTRODUÇÃO

O magnésio e suas ligas se destacam nas indústrias, aeronáutica, automotiva e de armas devido sua grande razão entre resistência e peso. Novos estudos e aplicações dessas ligas estão sendo realizados pela facilidade em usinabilidade e qualidade de fundição. Outra aplicação que se tornou comum foi a utilização das ligas de magnésio em implantes no corpo humano [Zeng et al, 2008; Witte et al, 2008; Caoa, et al, 2016].

Um dos grandes obstáculos para o uso do magnésio em aplicações estruturais está no fato de ele sofrer rapidamente um processo de corrosão, portanto sua utilização em meios úmidos e salinizados tem sido evitados [Revie, et al., 2000].

As ligas de magnésio com grãos finos apresentam uma preocupação, já que o processamento do refinamento e o ambiente de serviço podem melhorar ou piorar a resistência à corrosão destes materiais, dependendo do tipo de liga [Ben-Hamu et al, 2009; Song et al, 2010; Zhang et al, 2011; Orlov et al, 2011].

Estudos mostram que a taxa de corrosão para a liga AZ31 em solução de cloreto de sódio diminui com o tamanho de grão, uma explicação para isso se dá pelo fato de que os limites dos grãos atuam como uma barreira anticorrosão. Todavia, essa afirmação é contrária ao conhecimento de que os limites dos grãos são mais ativos quimicamente em relação ao centro do grão e os limites dos grãos não podem impedir a propagação da corrosão. A melhora da resistência à corrosão pode ser explicada pela presença de um filme óxido mais estável na superfície das ligas de magnésio com grãos mais finos, porém, existe a necessidade de mais pesquisas para a verificação desta afirmação [Song and Xu, 2012; Op'thoog et al., 2008; Liao et al, 2012].

A aplicação destas ligas de magnésio em implantes biodegradáveis está sendo bastante estudada, com caracterizações que envolvem imersão em solução similar ao meio fisiológico ou a fluidos corporais, favorecendo a formação de filmes óxidos protetivos [Agarwal et al, 2016; He et al, 2010; Ghoneim et al, 2010].

No corpo humano, o Mg reage com água e se degrada naturalmente, eliminando a necessidade de um segundo procedimento cirúrgico para a remoção do implante. Os produtos da degradação do Mg podem ativar ou catalisar mais de

300 tipos de enzimas e são necessárias para diversos processos metabólicos no corpo humano [Zhang et al., 2018]

Finalmente, baseando-se no que foi relatado acima, este trabalho se justificativa pelo fato de que o efeito do tamanho dos grãos na resistência à corrosão das ligas de magnésio é um assunto que ainda não está totalmente elucidado na literatura e é necessário levar-se em conta a necessidade de se entender o mecanismo e cinética de corrosão destas ligas com intuito de ser utilizada em diferentes aplicações, desde aeronaves até implantes cirúrgicos.

Estudos de resistência à corrosão da liga AZ31, após realização de diferentes tratamentos térmicos, mostraram que houve a dissolução da fase beta $Mg_{17}Al_{12}$, o desaparecimento das maclas e aumento do tamanho dos grãos melhorando significativamente a resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5 % [Tsao, 2010; Fernandes, 2019]. Levando-se em conta que o tratamento térmico pode proporcionar aumento da resistência à corrosão, a proposta desta dissertação foi avaliar a resistência à corrosão da liga AZ31 tratada termicamente em solução que simula a saliva artificial com e sem fluoreto à temperatura ambiente.

A presença do fluoreto no meio fisiológico pode afetar as taxas de corrosão da liga uma vez que esta liga tem como uma das aplicações o de “stant” esofágico [Wanga et al., 2014]. Neste caso, presença de fluoreto pode ser proveniente de cremes dentais, dos sistemas de abastecimentos de água e dos próprios alimentos.

O entendimento dos mecanismos de corrosão poderá trazer informações de como controlar a taxa de corrosão do material em meio que simula o fisiológico uma vez que as ligas de Mg são biomateriais biodegradáveis, ou seja, dependendo das taxas de corrosão e dos produtos de corrosão fornecidos por este material, depois de implantado, pode não haver a necessidade de se realizar outras cirurgias para a retirada do mesmo permitindo uma redução de custos e uma recuperação provavelmente mais rápida do paciente transplantado.

Os estudos de corrosão foram realizados por meio das medidas de Potencial de Circuito Aberto (E_{ca}) e Curvas de Polarização (CP). A superfície da liga, antes e após a imersão no eletrólito, foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Separação de Energia de Raios X (EDS) e Elipsometria (EP). Também foram discutidos resultados relacionados à dissolução

dos íons na solução de saliva artificial provenientes do processo de corrosão por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ICP OES.

2. OBJETIVOS

2.1 *Objetivo Geral*

Esta dissertação teve como objetivo geral avaliar a resistência à corrosão da liga de magnésio AZ31 em saliva artificial.

2.2 *Objetivos Específicos*

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão da liga.
- Verificar o efeito do flúor presente na solução que simula a saliva artificial na resistência à corrosão da liga. Neste caso, presença de fluoreto pode ser proveniente de cremes dentais, dos sistemas de abastecimentos de água e dos próprios alimentos.
- Caracterizar as propriedades ópticas e estimar as espessuras dos filmes de óxidos passivantes.
- Monitorar as concentrações dos íons provenientes do processo de corrosão da liga na solução que simula o meio fisiológico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Magnésio*

3.1.1 Histórico

No ano de 1618 em Epsom, Inglaterra, identificou-se uma das primeiras referências contendo o magnésio. Cristais de $MgSO_4$ encontravam-se dissolvidos em água e foram nomeados como sais de Epsom, de composição química ainda não identificada na época sendo utilizados para fins medicinais como tratamentos de pele e intestinal [Caldeira, 2011].

O óxido de magnésio foi estabelecido como um óxido de um novo metal em 1808 por Sir Humphrey Davy, sendo mais tarde, em 1828, isolado na forma metálica pelo cientista francês Antoine-Alexander Bussy. Em 1833, Michael Faraday tornou possível a produção de magnésio por redução eletrolítica [Avedesian and Baker, 1999].

A produção comercial do metal teve início em meados do século XIX em Paris, através do processo Deville-Caron, o qual utiliza potássio para reduzir o magnésio em um recipiente aquecido. Sua forma final era comercializada em fios ou em pó, muito utilizado para fins fotográficos, permanecendo assim por muitos anos. A partir de 1900 a produção mundial atingiu uma marca de 10 toneladas de magnésio por ano, em 1915 a produção anual atingiu 350 toneladas. A partir de então muitos outros países como os Estados Unidos, deram início a produção e os números anuais saltaram para 3000 toneladas até o último ano da Primeira Guerra Mundial. Em 1939 a produção chegou a 32.000 toneladas por ano. Na década de 1990 a produção ocidental chegou a aproximadamente 250.000 toneladas por ano [Avedesian and Baker, 1999].

Na área da saúde a partir do século XX, reconheceu-se a superioridade de implantes bioabsorvíveis compostos por magnésio e suas ligas em relação aos compostos por polímeros devido a propriedades mecânicas e toxicidade [Whitham et.al., 2005].

3.1.2 Magnésio e Suas Ligas

O magnésio é considerado o metal mais leve em relação a todos os metais estruturais, por isso é utilizado como base em diversas ligas comerciais em uma variada escala de aplicações, compreende cerca de 2,7% da crosta terrestre, sendo considerado um elemento abundante. Na natureza, ele não pode ser obtido diretamente na forma metálica e é encontrado na forma de óxidos como: magnesita ($MgCO_3$) e dolomita ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$). Sua maior fonte encontra-se na água do oceano, constituindo cerca de 0,13% de todos os oceanos [Avedesian and Baker, 1999].

O magnésio possui uma estrutura hexagonal compacta e é alcalino-terroso. É um metal de estrutura leve, de baixa densidade comparado ao alumínio e ao aço [Catorceno, 2008]. A tabela 1 apresenta a densidade do magnésio comparada ao do alumínio e aço.

Tabela 1 - Densidade do magnésio em comparação ao alumínio e aço [Catorceno, 2008].

Material	Densidade (g/cm^3)
Magnésio	1,7
Alumínio	2,7
Aço	7,8

Em aplicações estruturais é raramente utilizado quando em sua forma pura, devido a propriedades como baixa resistência mecânica e baixa resistência à oxidação e corrosão [Kayner, 2003]. A tabela 2 mostra as propriedades do magnésio puro.

Tabela 2 - Propriedades do magnésio puro [Kayner, 2003].

Estrutura cristalina	Hexagonal compacta
Densidade	1,738 g/cm ³
	1,584 g/cm ³
Módulo de Young	45 GPa
Resistência à tração	80-180 MPa
Alongamento em fratura	1-12%
Ponto de fusão	650 +/- 0,5°C
Ponto de ebulição	1090°C
Calor específico	1,05 kJ/(kg K)
Calor de fusão	195 kJ/kg
Condutividade térmica	156 W/(m.K) (na temperatura ambiente)
Coeficiente de expansão linear	26.10 ⁴ K ⁻¹ (na temperatura ambiente)

O magnésio é raramente utilizado para aplicações em engenharia, se não estiver ligado a outro metal. Alguns metais como alumínio, zinco, zircônia, prata e tório são adicionados ao magnésio para conferir resistência mecânica e leveza para aplicações estruturais [Avedesian and Baker, 1999].

3.1.2.1 Processos de Produção

A produção de magnésio na forma de metal se resume em dois processos básicos: a eletrólise de anídeos fundidos de cloreto de magnésio (MgCl₂) derivados da água do mar, salmoura ou magnesita, ou da redução térmica de óxido de magnésio (MgO) a partir de ferro-silício derivado de óxidos de carboneto [Avedesian and Baker, 1999].

3.1.2.2 Aplicações

O magnésio é utilizado principalmente no campo metalúrgico na produção de ferro fundido nodular, atuando na remoção de enxofre e esferoidiza o grafite melhorando a ductilidade e resistência. Ele é também utilizado na desoxidação durante processos de fabricação de ligas a base de cobre e para a dessulfuração do aço. Além disso é utilizado como reagente para a produção de flash de máquinas fotográficas, em sinalizadores, fogos de artifício e em artefatos pirotécnicos e como agente redutor para a produção de urânio e outros metais a partir de seus sais [Avedesian and Baker, 1999; Biancardi et al.,2011].

Na área médica, o magnésio cuja corrosividade pode ser alterada, permite sua utilização em implantes, próteses e instrumentos ou ferramentas cirúrgicas. Comparado aos de aço e titânio, os implantes de magnésio possuem vantagens consideráveis relacionados a propriedades mecânicas, especialmente na estabilidade em relação às propriedades mecânicas. Nos casos em que existe contato direto com osso humano, no caso de uma prótese, por exemplo, o objetivo principal é conferir estabilidade e resistência ao osso, isso é possível já que a elasticidade modular do magnésio é similar ao de um osso humano. Há também uma necessidade de ligas de magnésio ter alta resistência à corrosão para uso em implantes permanentes, próteses, instrumentos médicos e outros objetos que venham a ter contato com partes do corpo humano ou fluidos corporais [Whitham et.al., 2005].

Além disso, as ligas de Mg são candidatas promissoras para aplicações ortopédicas pelo fato do mesmo ser um elemento natural do corpo humano, mostrando boa biocompatibilidade sem reação inflamatória sistêmica ou efeitos na composição celular. Seus produtos de degradação não são tóxicos à região da lesão [Kraus et al., 2017].

A presença do fluoreto no meio fisiológico pode afetar as taxas de corrosão da liga uma vez que esta liga tem como uma das aplicações o de “stant” esofágico [Wanga et al., 2014] (Figura 1). Neste caso, presença de fluoreto pode ser proveniente de cremes dentais, dos sistemas de abastecimentos de água e dos próprios alimentos.

Figura 1 - Tubo endotraqueal entre os dois stents esofágicos prolapsados na traqueia. [D'Souza et al., 2017].



O entendimento dos mecanismos de corrosão poderá trazer informações de como controlar a taxa de corrosão do material em meio que simula o fisiológico uma vez que as ligas de Mg são materiais biodegradáveis, ou seja, dependendo das taxas de corrosão e dos produtos de corrosão fornecidos por este material, depois de implantado, pode não haver a necessidade de se realizar outras cirurgias para a retirada do mesmo permitindo uma redução de custos e uma recuperação provavelmente mais rápida do paciente transplantado.

3.1.2.3 Propriedades das Ligas de Magnésio

As propriedades físicas do magnésio são alteradas pela quantidade de cada elemento de liga adicionado a ele. As propriedades dos elementos de liga são mais importantes nos aspectos estruturais do que nas propriedades físicas [Avedesian and Baker, 1999].

Alguns elementos comercialmente mais aplicados e suas propriedades estão indicados na tabela 3.

Tabela 3 - Característica dos elementos de liga comercialmente utilizados com o magnésio [Avedesian and Baker, 1999].

Elemento	Característica
Alumínio (Al)	Efeito mais favorável em relação a todos os outros elementos de liga aumenta a resistência à corrosão e dureza e torna a liga mais fácil de ser fundida.
Berílio (Be)	Diminui a tendência da superfície do metal fundido em oxidar durante a fusão, fundição e soldagem.
Cálcio (Ca)	Quando adicionado a ligas fundidas reduz a oxidação na condição de fundição assim como durante subsequente tratamento térmico.
Cobre (Cu)	Afeta a resistência à corrosão das ligas quando em quantidades excedentes a 0,05% (m/m), todavia aumenta a resistência à alta temperatura.
Ferro (Fe)	Reduz a resistência à corrosão mesmo em quantidades mínimas.
Lítio (Li)	A adição de Lítio diminui a resistência e aumenta a ductilidade. Esta liga possui aplicações limitadas.
Manganês (Mn)	Não altera consideravelmente a resistência à tração, mas aumenta o limite de elasticidade. Sua função mais importante é aumentar a resistência à corrosão em água do mar nas ligas Mg-Al e Mg-Al-Zn.
Níquel (Ni)	Reduz a resistência à corrosão mesmo em quantidades mínimas.
Terras raras	São adicionados na forma de metais misturados, que são formados em sua maioria por Cério (Ce) associado a Lantânio (La), Neodímio (Nd), Praseodímio (Pr). A adição desses elementos aumenta a resistência à corrosão a altas temperaturas.
Silício (Si)	Diminui a resistência á corrosão na presença de ferro e aumenta a fluidez.
Prata (Ag)	Melhora o endurecimento por envelhecimento.
Tório (Th)	Aumenta o limite de escoamento das ligas em temperaturas acima de 370°C.
Zircônio (Zr)	Confere um poderoso efeito no refinamento de grãos nas ligas de magnésio, principalmente nas que contém Zn, Th, terras raras ou uma combinação desses elementos.

3.1.2.4 Classificação das Ligas de Magnésio

As ligas de Magnésio geralmente podem ser classificadas em dois grupos, sendo que no primeiro contem ligas que possuem teor de alumínio que varia entre 2% a 10% e outros elementos em menor porcentagem como manganês e zinco. Apresentam grande variedade e baixo preço e possuem boas propriedades mecânicas em temperaturas até 120°C. No outro grupo incluem-se as ligas que contém elementos como terras raras, zinco, tório ou prata contendo uma pequena porcentagem de zircônia. Essas ligas apresentam comportamento mecânico melhor, mas seu processo de fabricação possui preços maiores [Caldeira, 2011].

A identificação das ligas de magnésio é realizada conforme a composição química, além de tratamentos térmicos e mecânicos, pela norma ASTM adotando caracteres alfanuméricos. Os dois principais elementos presentes na liga são representados pelas duas primeiras letras, já os números estão relacionados aos teores nominais de cada elemento. A letra posterior aos números representa outros elementos adicionados em proporções menores. O tratamento termomecânico utilizado é representado após o hífen. A tabela 4 mostra os elementos de liga e suas respectivas letras para a representação [Avedesian and Baker, 1999].

Tabela 4 - Código ASTM para os Elementos de Liga do Magnésio [Kayner, 2003].

Elemento de liga	Abreviação	Elemento de liga	Abreviação
Alumínio	A	Níquel	N
Bismuto	B	Chumbo	P
Cobre	C	Prata	Q
Cádmio	D	Cromo	R
Terras Raras	E	Silício	S
Ferro	F	Estanho	T
Tório	H	Ítrio	W
Zircônio	K	Antimônio	Y
Lítio	L	Zinco	Z
Manganês	M		

Os tratamentos térmicos e termomecânicos são representados por: F = como fabricado, O = recozido, H10 a H11 = levemente encruado, H23, H24, H26 = encruado e parcialmente recozido, T4 = solubilizado, T5 = envelhecido

artificialmente, T6 = solubilizada e envelhecida artificialmente, T8 = solubilizada, trabalhada a frio e envelhecida artificialmente [Avedesian and Baker, 1999].

Assim, uma liga de magnésio nomeada AZ92A-T6, possui 9% de alumínio e 2% de zinco em sua composição básica (A) e submetida ao tratamento térmico de solubilização e envelhecimento com o objetivo de obter dureza máxima (T6) [Avedesian and Baker, 1999].

3.1.3 Liga de Magnésio AZ31

A liga de magnésio composta pelo sistema Mg-Al tornou-se a base das ligas mais utilizadas durante a 1ª e 2ª Guerra Mundial quando começaram a ser produzidos na Europa, mais especificamente na Alemanha, e nos Estados Unidos. Porém mesmo com o desenvolvimento tecnológico e conhecimento sobre essas ligas, elas ainda são pouco utilizadas para fins estruturais. Nas indústrias automobilística e aeroespacial, a liga de magnésio AZ31 tem destaque entre as demais. Os elementos de liga principais desta liga são o alumínio e o zinco, que conferem aumento de resistência, enquanto que a baixa concentração mássica de ferro, níquel e cobre está relacionada a resistência à corrosão. A tabela 5 mostra a composição química nominal desta liga [Avedesian and Baker, 1999].

Tabela 5 - Composição da Liga AZ31 [Avedesian and Baker, 1999].

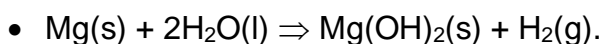
Elemento	Mín. (% em peso)	Máx. (% em peso)
Al	2,5	3,5
Zn	0,6	1,34
Mn	0,2	1,0
Cu	0,01	0,054
Si	-	0,1
Ni	-	0,005
Fe	-	0,005
Outros	-	0,3
Mg	Balanço	

3.1.4 Tipos de Corrosão do Magnésio e Suas Ligas

3.1.4.1 Corrosão generalizada e passivação

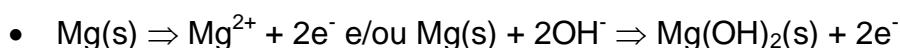
O magnésio exposto ao ar é recoberto por um filme de óxido cinza que o protege de mais oxidação. O Magnésio pode se aquecido ao ar até o ponto de fusão sem queimar, Porém, o metal em pó reage vigorosamente pelo aquecimento quando em contato com água ou atmosfera húmida. A evolução de hidrogênio a partir das suas reações pode resultar em uma mistura explosiva.

Em solução aquosa, o magnésio se dissocia através da reação eletroquímica com a água para produzir um filme cristalino de hidróxido de magnésio $Mg(OH)_2$ e gás hidrogênio sendo esta reação altamente intensificada pela concentração de oxigênio. Subsequentemente, tudo que é necessário para a rápida corrosão são sítios fáceis de descarga de hidrogênio [Revie, 2000]. A provável reação global de corrosão primária para magnésio em solução aquosa é

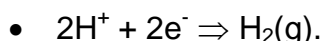


Esta reação geral pode ser descrita em termos de reações anódica e catódicas, como se segue:

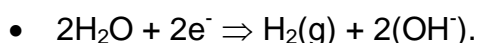
Reação anódica (dissolução de magnésio):



Reação catódica (reação de desprendimento de hidrogênio):



Uma subsequente reação formando íons OH^- pode ocorrer e/ou:



Em geral, o produto de corrosão do magnésio resultante a partir da reação anódica depende do meio e pode incluir carbonato, hidróxidos, sulfetos e/ou compostos sulfato. O filme de hidróxido, brucita, tem uma estrutura cristalina hexagonal que está em camada alternada entre Mg e íons hidróxidos facilitando a clivagem basal. Rachaduras e ondulações através do filme são observadas não sendo claro se isto ocorre a partir das propriedades do filme ou do desprendimento de hidrogênio. A razão de Pilling/Bedworth do $Mg(OH)_2$ é igual a

1,77, que indica a presença de um filme em compressão. A combinação de tensões internas e clivagem basal facilitada podem ser responsáveis por uma parte das rachaduras e ondulações do filme. Desta forma, a estrutura do produto de corrosão influencia diretamente no comportamento corrosivo do metal base. O magnésio pode formar um filme superficial, que o protege em meios alcalinos, e em meios tamponados fracamente onde o pH superficial pode aumentar. A passividade do magnésio é destruída por ânions severos incluindo cloretos, sulfatos e nitratos. Os elementos de liga afetam a natureza destes filmes, mas estes efeitos não são bem compreendidos [Revie, 2000].

O diagrama de Pourbaix (potencial-pH) (Pourbaix, 1974) mostra possíveis proteções do magnésio a altos valores de pH, que é devido a formação do $Mg(OH)_2$ durante a reação de corrosão. Considerando a existência da formação de MgH_2 e Mg^{2+} assume-se que o equilíbrio termodinâmico não pode existir para um eletrodo de magnésio em contato com solução aquosa. Tal equilíbrio é, portanto, possível se o sobrepotencial do hidrogênio é aproximadamente de 1 V e o pH menor que 5. As seguintes reações são consideradas no diagrama de E vs. pH mostrados na figura 2 [Pourbaix, 1974].

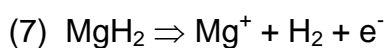
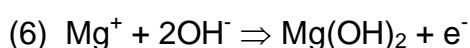
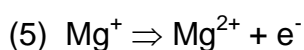
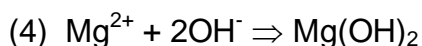
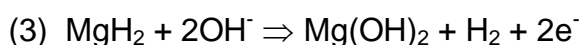
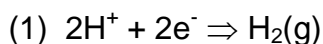
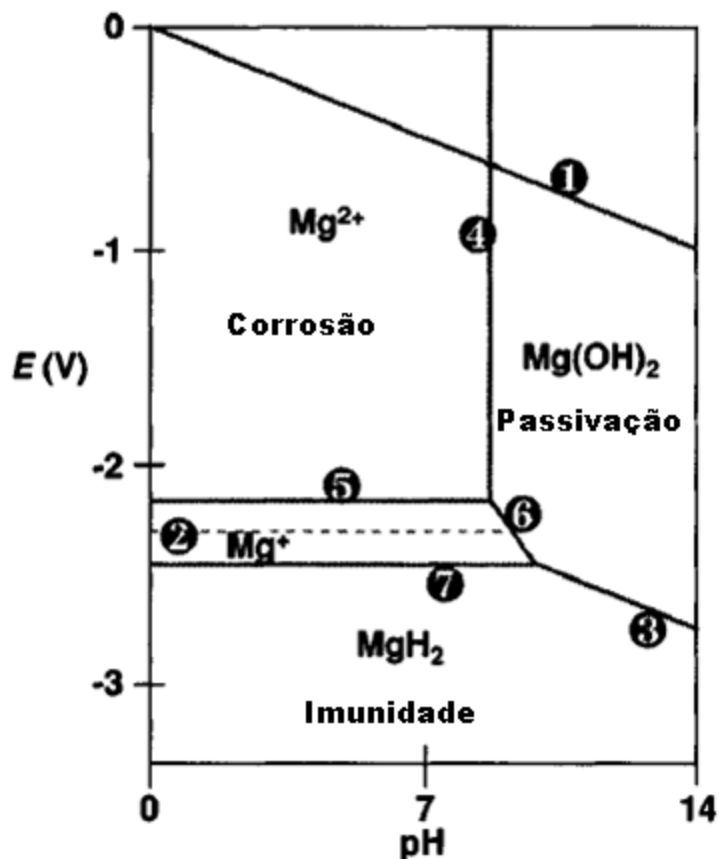


Figura 2 - Equilíbrio do sistema Mg-H₂O na presença de H₂ a 25°C [Pourbaix, 1974].



Embora o magnésio tenha um potencial padrão de eletrodo a 25 °C de – 2,37 V, seu potencial é mais negativo do que – 1,5 V em solução de cloreto diluído ou solução neutra em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio devido a polarização do filme formado de Mg(OH)₂. O filme de óxido sobre o magnésio oferece uma considerável proteção superficial em ambientes rurais e industriais. A taxa de corrosão do magnésio está entre a do alumínio e a dos aços de baixo carbono [Pourbaix, 1974].

3.1.4.2 Corrosão Galvânica

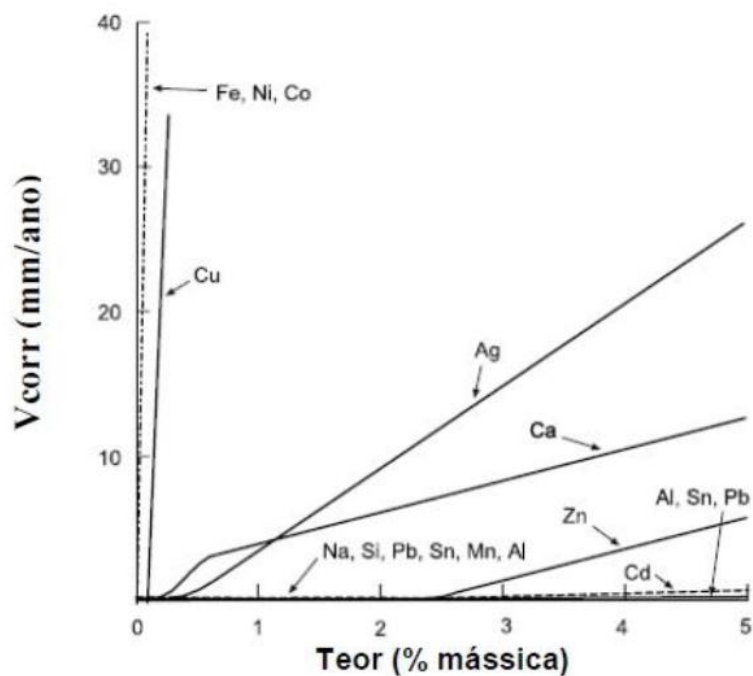
A corrosão galvânica é uma grande preocupação, uma vez que o magnésio é anódico com relação à maior parte dos outros metais, proporcionando o desenvolvimento de micro-células galvânicas entre o magnésio e os elementos de

liga ou impurezas. A introdução de ligas com um elevado grau de pureza alterou esse cenário [Thornburg and Piehler, 1975].

Os efeitos de alguns elementos sobre o desempenho à corrosão em água salgada das ligas binárias de magnésio com níveis crescentes dos elementos individuais mostram que o alumínio, o manganês, o sódio, o silício, o estanho e o chumbo, bem como o tório, o zircônio, o berílio, o cério, o praseodímio e o ítrio, possuem pouco ou nenhum efeito nocivo sobre o desempenho da corrosão da liga em água salgada. Outros elementos como cádmio, zinco, cálcio e prata têm efeitos nocivos sobre as taxas de corrosão, enquanto o ferro, níquel, cobre e cobalto possuem efeitos extremamente nocivos devido aos seus baixos limites de solubilidade e suas capacidades de servir como sítios catódicos ativos para a redução da água sacrificando o magnésio. Controlar o nível de impurezas da liga de magnésio é, portanto, extremamente importante para prevenir a corrosão galvânica e não prejudicar a formação de película superficial protetiva. Contudo, a utilização de uma liga com alta pureza não garante que esta não sofrerá corrosão [Thornburg and Piehler, 1975].

A figura 3 mostra o efeito que alguns elementos provocam no comportamento da corrosão do magnésio em água salgada. Elementos como alumínio, manganês, sódio, silício, chumbo e estanho não têm qualquer efeito prejudicial na resistência à corrosão do magnésio em teores de até 5% [Hanawalt et al., 1942].

Figura 3 - Taxas de corrosão das ligas binárias, por imersão em solução de cloreto de sódio [Hanawalt et al., 1942].



3.1.4.3 Corrosão localizada

A corrosão localizada pode conduzir à corrosão por pites, que é favorável por um eletrólito fraco e uma pequena razão relativa entre as áreas anodo/catodo. A corrosão localizada toma a forma de corrosão por pites, rachaduras e filiforme. A figura 4 mostra a característica da corrosão por pites, que inicia-se em ponto enfraquecido da camada de óxido [Caldeira, 2011].

Figura 4 - Exemplo de corrosão por pites na superfície de um metal [Caldeira, 2011].



A corrosão por pites inicia-se em falhas adjacentes as partículas intermetálicas devido à ruptura da passividade do filme de óxido. Isto é seguido pela formação de uma célula eletrolítica em que as partículas intermetálicas são o catodo do tipo $AlMnFe$, $Mg_{17}Al_{12}$ ou Mg_2Cu e a matriz em torno de Mg , o catodo [Revie, 2000].

O desprendimento de hidrogênio, a reação catódica predominante e a razão Fe/Mn no intermetálico $AlMnFe$ parece determinar a taxa de corrosão global. A matriz alfa (constituída de magnésio) corrói preferencialmente deixando intermetálicos mais nobres em relevo ao longo dos limites de grãos [Revie, 2000].

Alguns estudos de pites do Mg e suas ligas foram realizados por meio da associação do comportamento dos pites com o rápido resfriamento das ligas de Mg [Revie, 2000]. Nestes estudos, dois parâmetros que indicam a resistência por corrosão por pites foram medidos:

- a) A densidade de corrente passiva, i_p , que é a medida da qualidade protetiva do filme passivo [Revie, 2000];
- b) O potencial de ruptura ou de pites, E_p , que indica a resistência à ruptura do filme passivo contra a corrosão por pites. Quanto mais positivo o valor de E , mais protetivo é o filme na superfície do metal [Revie, 2000].

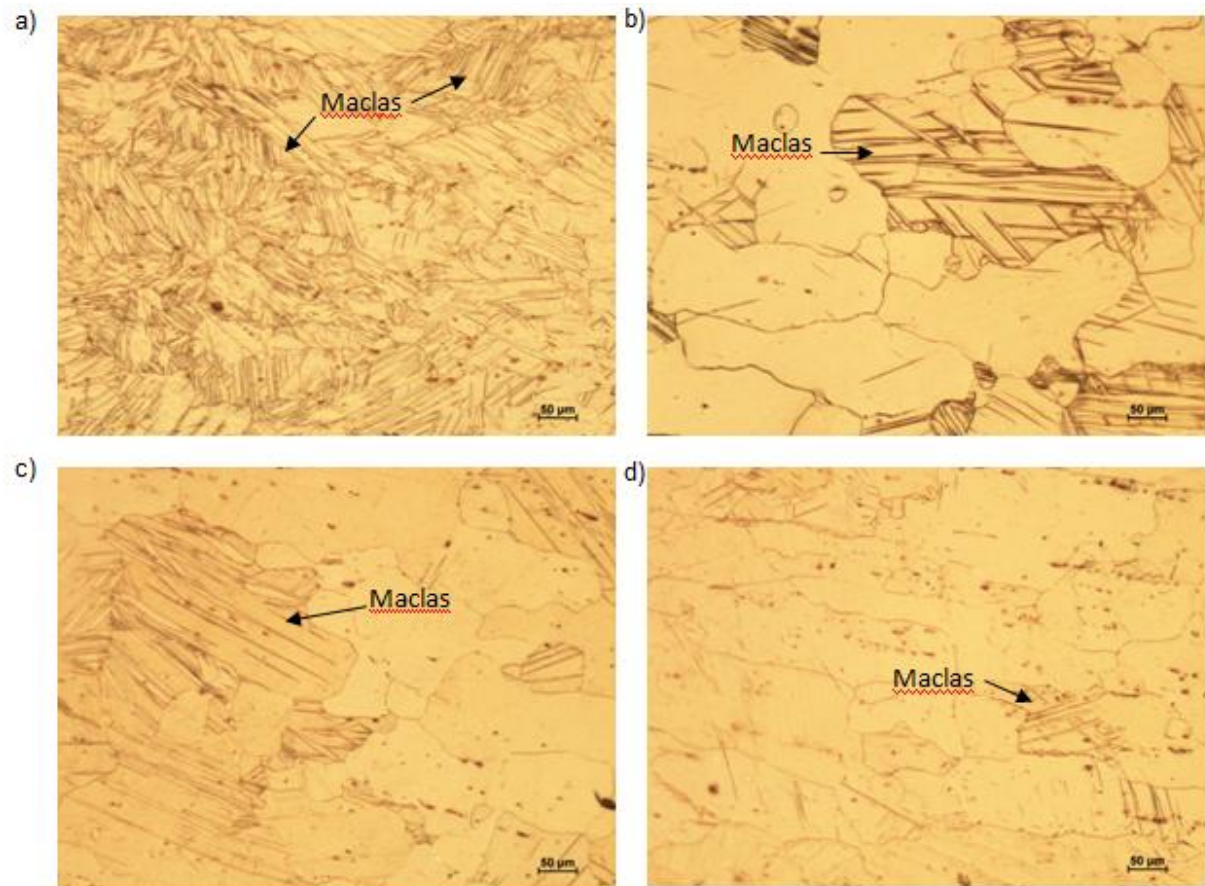
3.1.5 Corrosão da Ligas Mg (MgAlZn)

Durante várias décadas, as ligas de magnésio tiveram uma fraca reputação no que respeita à corrosão, principalmente em ambientes salinizados. Mas a introdução de ligas com um elevado grau de pureza, nos anos 80, alterou o comportamento das ligas de forma significativa [Caldeira, 2011].

As primeiras ligas comercializadas de magnésio foram as com os elementos Al e Zn como elementos de liga e o sistema Mg-Al-Zn se mantém como o mais amplamente usado. As ligas AZ31 (3% de Al, 1% de Zn e 0,3% de Mn) são vastamente usadas devido ao fato de oferecerem uma boa combinação de maleabilidade, ductilidade e resistência à corrosão [Revie, 2000].

Fernandes (2018) realizou tratamentos térmicos na liga AZ31 primeiramente solubilizado a 440°C por 24 horas e em seguida resfriou em água. Após a solubilização, três amostras foram envelhecidas cada uma por 4, 6 e 12 horas respectivamente, e em seguida resfriadas em água. Variou-se o tempo de envelhecimento justamente para obter microestruturas diferentes para que posteriormente essas mudanças pudessem ser correlacionadas às diferenças nas medidas eletroquímicas de corrosão. As amostras que foram expostas a maiores tempos de envelhecimento tiveram o tamanho médio dos grãos aumentados, assim como a dureza e diminuição da quantidade de maclas. A análise dos indicadores de corrosão em solução de NaCl 3,5 % (m/m) como potencial em circuito aberto, potencial de corrosão, potencial de pite, densidade de corrente e taxa de corrosão mostraram que quanto maior o tempo de envelhecimento e conseqüentemente maior tamanho de grão, menor a resistência à corrosão da liga. A figura 5 mostra a evolução da microestrutura da liga em relação aos tempos de tratamento térmico em cada amostra, onde as maclas de deformação, oriundas do processo de fabricação da liga, diminuem à medida que aumenta o tempo do tratamento térmico. Nota-se também um aumento do tamanho de grão para maiores tratamentos térmicos [Fernandes, 2018].

Figura 5 – Micrografias da seção longitudinal da liga de magnésio AZ31, aumento de 100x. (a) Amostra 1 (0h) solubilizada por 24h a 440°C; (b) Amostra 2 solubilizada e envelhecida por 4h a 220° C; (c) Amostra 3 solubilizada e envelhecida por 6h a 220°C; (d) Amostra 4 solubilizada e envelhecida por 12h a 220° C [Fernandes, 2018].



O comportamento corrosivo de ligas de magnésio com grãos finos é uma preocupação significativa, uma vez que seu refinamento, seu método de processamento e o ambiente de serviço podem melhorar ou piorar a resistência à corrosão destes materiais, dependendo do tipo de liga [Ben-Hamu et al., 2009; Song et al., 2010, Zhang et al., 2011, Orlov et al., 2011].

Para a liga AZ31, estudos mostram que sua taxa de corrosão em solução de cloreto de sódio diminui com o tamanho de grão. Uma explicação para o aumento da resistência à corrosão da liga AZ31 com grãos mais finos é que os limites dos grãos, onde ocorrem os maiores defeitos cristalográficos de policristais incluindo as ligas de magnésio, atua como barreira contra corrosão possibilitando uma inibição da propagação da corrosão. Porém, essa explicação se opõe ao

conhecimento de que limites de grãos são mais ativos quimicamente em relação ao centro do grão e os limites dos grãos não podem impedir a propagação da corrosão. O aumento da densidade de limites dos grãos pode compensar na incompatibilidade da interface óxido/metal base através da diminuição do estresse compressivo que, de outra forma, deveria provocar rachaduras no filme de óxido. Deste modo, um filme de óxido mais estável sobre a superfície da liga de magnésio com grãos finos pode explicar o melhoramento da resistência à corrosão. Porém, existe uma lacuna com evidências suficientes que suportem esta interpretação, sendo, desta forma, necessário mais pesquisas para verificar tal afirmação [Song and Xu, 2012; Op'Thoog et al., 2008; Liao et al., 2012].

Os materiais metálicos nanocristalinos são uma classe de materiais com tamanhos de grãos menores que 100 nm. Estes materiais podem ser produzidos através de uma variedade de técnicas tais como deformação plástica, fresagem mecânica e eletrodeposição. Estes materiais podem ter um aumento ou decréscimo da resistência à corrosão em função do refinamento dos grãos que está associado com a dependência do material se passivar ou não em diferentes meios. Em meios ativos, o refinamento dos grãos diminui a resistência à corrosão enquanto em um meio que favorece a passivação, os grãos refinados favorecem o aumento da resistência à corrosão [Gollapudi, 2012].

As ligas de magnésio para o uso como implantes biodegradáveis vêm sendo bastante pesquisadas [Agarwal et al, 2016]. As caracterizações envolvem imersão em solução que simula o meio fisiológico ou a simulação em fluidos do corpo tipicamente a 37°C favorecendo a produção de filmes óxidos protetivos [He et al., 2010; Zhang et al., 2010; Ghoneim et al., 2010].

Abidin et al., 2011, comparou a resistência à corrosão das ligas típicas de magnésio (AZ91, ZE41 e Mg-2%Zn-0,2%Mn) e Mg puro em solução de Hank na temperatura ambiente e em solução de 3% NaCl. O processo corrosivo foi caracterizado através da evolução de hidrogênio. O processo corrosivo na solução de Hank foi mais fracamente influenciada pela microestrutura em contraste com a corrosão em solução de NaCl. Este comportamento foi atribuído à formação de um filme mais protetivo sobre a superfície na solução de Hank causando uma resistência à corrosão melhor entre a matriz de magnésio e a segunda fase.

O comportamento corrosivo da liga de magnésio AZ31 com diferentes tamanhos de grãos foi avaliado quando imersa nas soluções de cloreto de sódio (8

g/L) e tampão de fosfato. Foi observado que a resistências à corrosão foram similares para ambos os tamanhos de grãos da liga AZ31 e mais alta em solução de NaCl do que em solução tampão de fosfato. No entanto, o comportamento corrosivo foi revertido depois de longos períodos de imersão devido à estabilização dos produtos de corrosão de óxido de magnésio pelo fosfato [Alvarez-Lopez et al., 2010].

Em uma liga, as fases cristalinas presentes são sempre um constituinte crítico que determina o desempenho da corrosão destas ligas. É importante investigar o comportamento corrosivo das fases na matriz metálica com o intuito de compreender o mecanismo da corrosão da liga. Um plano cristalino densamente compacto normalmente tem uma coordenação atômica elevada e ligações atômicas mais estreitas e, desta forma, uma menor tendência de dissolução do que um plano cristalino fracamente compacto. Esta teoria pode ser aplicada ao Mg puro [Song and Xu, 2012].

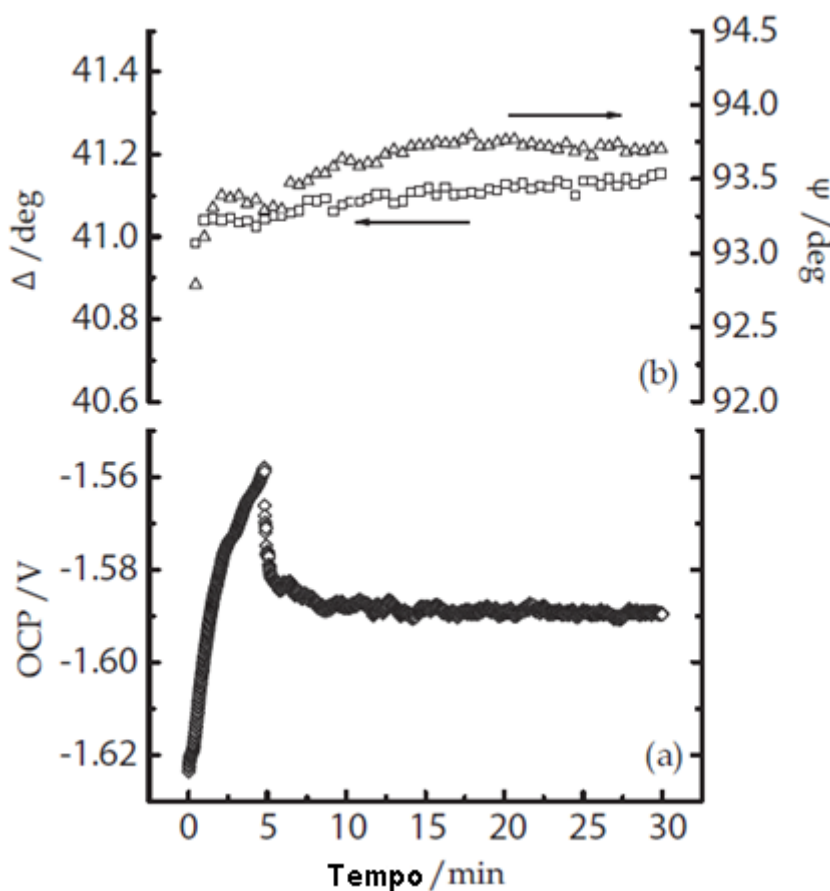
Liu et. al. mostrou que os grãos de Mg puro com orientação (0001) em HCl 0,1 N foram dissolvidos lentamente do que aqueles com outras orientações. Este fenômeno da dependência da corrosão com a orientação dos grãos foi observado também para a liga AZ31. Liu et al., 2008, apresentou, porém, resultados de corrosão sem dados eletroquímicos que poderiam comprovar as evidências.

Por outro lado, embora Song et al., 2010, tenha estudado o comportamento eletroquímico das diferentes orientações na superfície da liga AZ31 em uma solução diluída de cloreto de sódio, os resultados somente representam a performance média de muitos grãos finos ao invés do comportamento eletroquímico ou a corrosão de um simples grão com uma definida orientação cristalina. Portanto, são necessários estudos eletroquímicos de grãos individuais que proporcionam informações essenciais para uma mais compreensível e fundamental entendimento da corrosão do Mg e suas ligas policristalinas.

Os íons Cl^- em algumas soluções são altamente corrosivos à maioria dos metais e ligas. Um exemplo disso é o efeito deste íon na corrosão da liga de magnésio AZ40 imersa em solução que simula água do mar. Na figura 6 (b) abaixo se observa a evolução do potencial de circuito aberto (E_{ca}) para esta liga em solução que simula água do mar. Nota-se que o E_{ca} cresce do potencial inicial em -1,624V até -1,558V, mostrando a presença de produtos de corrosão insolúveis que se depositam na superfície da amostra conferindo-a certa proteção.

Em seguida o potencial cai a $-1,571\text{V}$ e em seguida estabiliza até o fim da imersão. Essa queda de potencial é referente a falha dos produtos da corrosão da superfície da liga, e a estabilização do potencial acontece pois o equilíbrio dinâmico da corrosão e a taxa de corrosão pouco variam [Lingjie, et al., 2011].

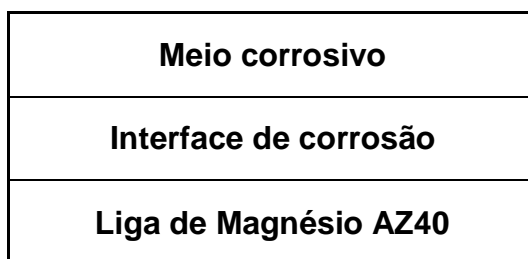
Figura 6 - Evolução do E_{ca} (a); Evolução de Δ e Ψ (em 670 nm) na imersão da Liga AZ40 em solução simulada da água do mar [Lingjie, et al., 2011].



Na figura 6(a) observam-se os parâmetros elipsométricos Δ e Ψ e suas variações com o tempo de imersão, esse dois parâmetros crescem levemente durante a imersão da liga na solução. Para a obtenção de informação quantitativa das propriedades ópticas e da espessura da interface de corrosão, um modelo óptico deverá ser montado e os dados elipsométricos serão modelados [Lingjie, et al., 2011].

Uma simulação utilizada para simplificar a modelagem dos parâmetros é apresentada na figura 7, pois a interface de corrosão é de composição complexa e heterogênia.

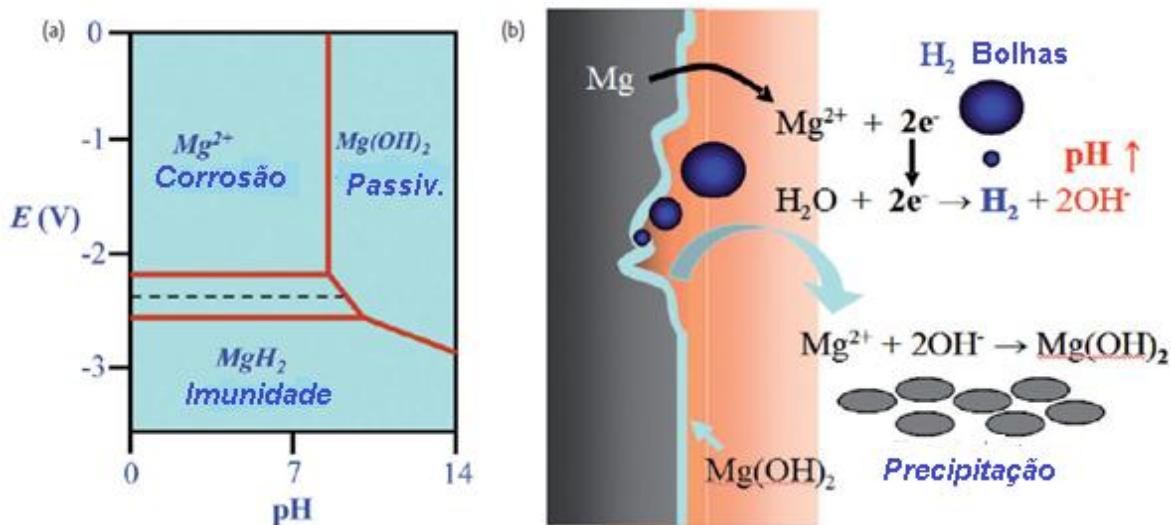
Figura 7 – Modelo óptico do espectro elipsométrico da Liga AZ40 em meio corrosivo [Lingjie, et al., 2011]



3.2 Monitoramento da corrosão em implantes

O potencial padrão de eletrodo do magnésio é de $-2,37$ V medido contra um eletrodo padrão de hidrogênio, que é dado um potencial de eletrodo padrão de zero volts. Este potencial padrão é tão negativo que o magnésio é amplamente utilizado para ânodos de sacrifício para proteção catódica do metal. A taxa de corrosão do magnésio é muito baixa no ar, porém alta em soluções de cloretos e sulfato. Como mostrado no diagrama de Pourbaix (Potencial-pH) na figura 8(a), a corrosão do magnésio pode ser controlada mudando o pH ou potencial local. Os processos de degradação de implantes de magnésio biodegradáveis são complexos. O magnésio é dissociado por uma reação de corrosão com água para produzir um filme cristalino de hidróxido de magnésio e hidrogênio, e partículas de magnésio também são mecanicamente removidas por trincas por estresse de hidrogênio. A figura 8(b) mostra um esquema da corrosão do magnésio. Os produtos de reação mais importantes para aplicações biológicas são evolução de hidrogênio (H_2), grupos hidroxila (OH^-) e hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) [Yun et al., 2010].

Figura 8 – Características corrosivas do magnésio: (a) Equilíbrio do sistema Mg-H₂O na presença de H₂ a 25°C; (b) Representação esquemática da degradação do magnésio, onde o Mg se dissolve em Mg²⁺ que reage com a água, gerando bolhas de hidrogênio, criando grupos de hidroxila e aumentando o pH. Microbolhas que aumentam e se dispersam no ar são geradas por pites ou locais ativos de corrosão. Íons de Mg²⁺ reagem com grupos hidroxilados (OH⁻) e precipitam como hidróxido de Mg. Também um filme passivo de hidróxido de Mg ou óxido de Mg é formado na degradação superficial [Yun et al., 2010].

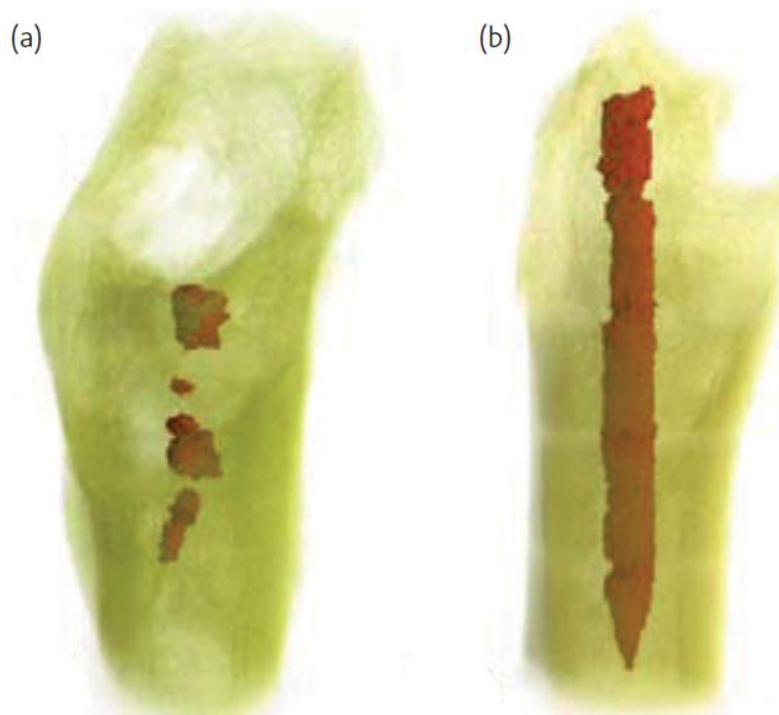


Em comparação com metais convencionais, como alumínio e ferro e suas ligas, as ligas de magnésio possuem um comportamento corrosivo incomum. Um mecanismo de corrosão diferente do magnésio e suas ligas chamado efeito de diferença negativa (EDN), que descreve o fenômeno do qual a taxa da evolução de hidrogênio aumenta com o aumento da polarização anódica do magnésio. Além da corrosão eletroquímica típica, sabe-se que o magnésio também apresenta desprendimento físico de porções de metal do metal anódico. Os hidretos de magnésio podem falhar por fratura frágil. O estresse causado pela pressão do hidrogênio chamado de fragilização por hidrogênio ocorre ao longo dos limites dos grãos podendo causar fratura frágil [Yun et al., 2010].

Uma visualização *in vivo* não invasiva do Mg e suas ligas é importante para medir a estabilidade do implante e a osteointegração. As propriedades mecânicas que mudam com a degradação das ligas de Mg podem ser monitoradas como observamos na figura 9, onde podemos observar a reconstrução em 3D de um

implante corroído de liga de magnésio (vermelho) segmentado da matriz óssea (amarelo) [Yun et al., 2010].

Figura 9 – Reconstrução 3D de um implante de liga de magnésio corroída: (a) Liga AZ91 após 18 semanas de implantação; (b) Liga LAE442 após 18 semanas de implantação [Yun et al., 2010].



4. TÉCNICAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO

Nesta seção será abordada uma visão geral das diferentes técnicas utilizadas nesta dissertação de mestrado.

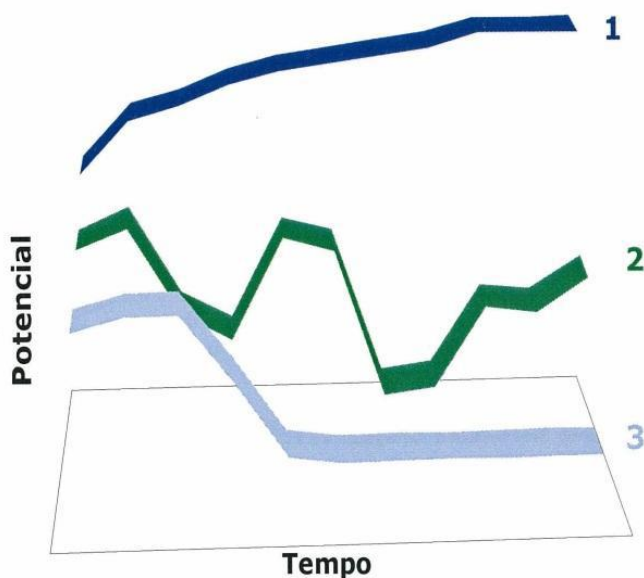
4.1 *Potencial em Circuito Aberto (Eca)*

O potencial de circuito aberto, que também pode ser chamado de potencial de corrosão, se estabelece espontaneamente à superfície de um metal quando em contato com um meio, sem a aplicação de corrente externa. Ao valor do potencial de circuito aberto as reações de oxidação e de redução ocorrem simultaneamente e com velocidades iguais na superfície do metal, com isso seu valor depende dos

potenciais de equilíbrio e das sobretensões associadas a cada uma das semi-reações parciais e também da relação entre as áreas disponíveis para os processos anódicos e catódicos. [Caldeira, 2011]. Este potencial é dado pela interseção da curva de polarização anódica com a curva de polarização catódica [Wolyneec, 2000].

O monitoramento deste potencial é útil na análise de transformações que ocorrem na superfície do metal, permitindo a distinção de estados ativos, passivos ou imunes, revelando assim a formação ou destruição de um filme passivo na superfície do metal, como observado na figura 10.

Figura 10 - Representação de vários tipos de curva de potencial de circuito aberto.
[Caldeira, 2011]

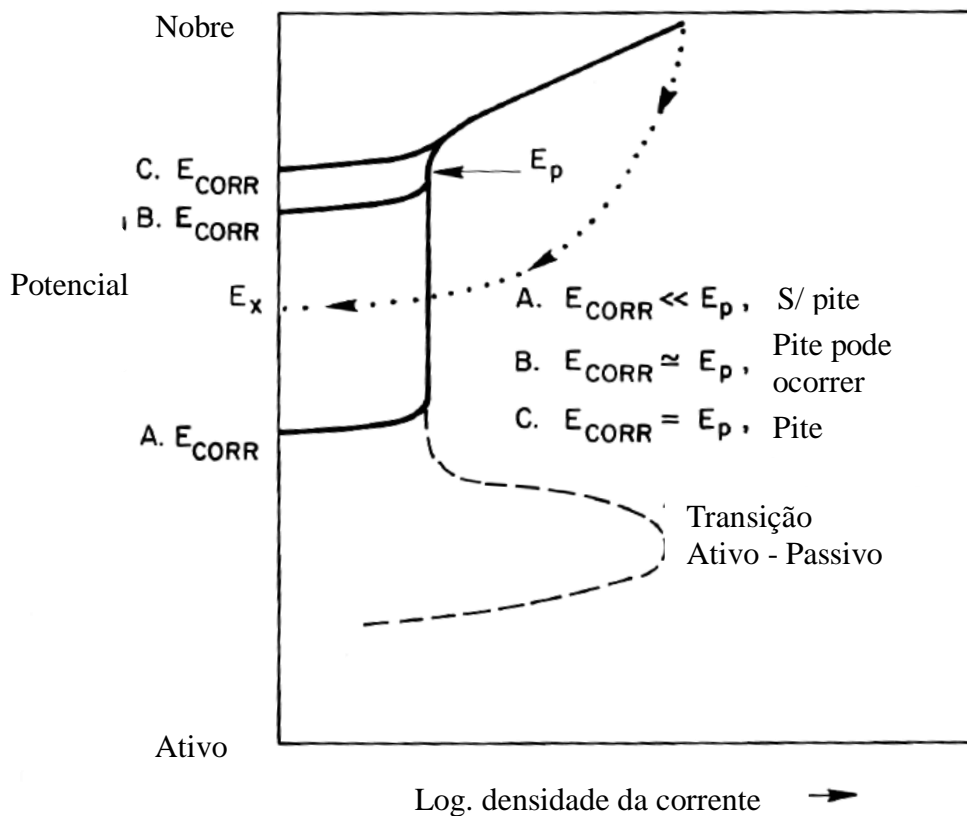


Na curva 1 da figura 10 o material está no estado passivo, valor alto de potencial, cujo filme passivo aumenta a espessura ao longo do tempo, indicado pelo aumento do valor do potencial com o tempo. Na curva 2, o material característico sofre corrosão localizada, sendo visíveis sucessivos fenômenos de ruptura/repassivação, caracterizados pela diminuição e aumento do potencial. Na figura 3, observa-se um material que sofreu corrosão generalizada, no qual o valor do potencial é baixo. [Caldeira, 2011].

4.2 Curvas de Polarização (CP)

As técnicas eletroquímicas visam determinar se uma dada relação eletrólito/liga dará origem à corrosão. Dependem da comparação do potencial de corrosão, E_{corr} , com o potencial de pite, E_{pite} . Estudos mostram que os resultados do E_{pite} são medidos pela curva de polarização anódica. O potencial de corrosão E_{corr} , é muitas vezes mais nobre para a definição do potencial transição ativo-passiva em metais que tendem a se passivar num determinado meio. A curva de polarização anódica, portanto, não capta a transição ativo-passiva e as curvas experimentais são do tipo indicado pelas linhas na figura 11. A corrosão por pite dependerá da separação do E_{corr} e E_{pite} . Se E_{corr} é próximo de E_{pite} , qualquer pequena mudança no poder oxidante da solução, como na introdução de oxidantes, pode provocar corrosão por pite reduzindo a distância entre E_{corr} e E_{pite} .

Figura 11 – Curva de polarização esquemática em condições onde o pite pode ou não ocorrer [Sedriks, 1996].



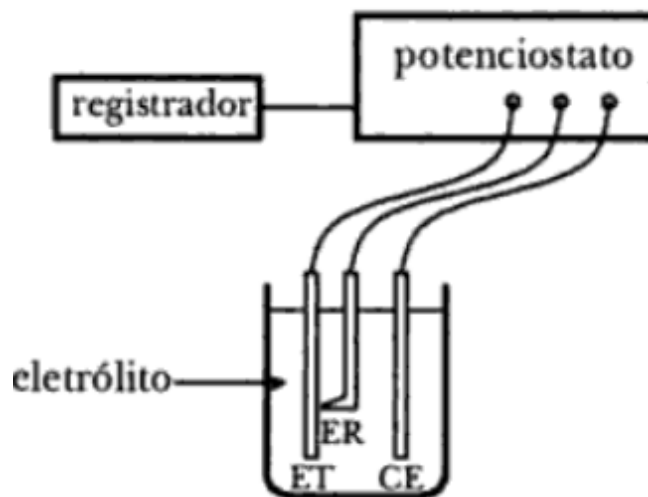
As combinações entre liga e meio que não possuem tendências em causar corrosão, apresentarão E_{corr} significativamente ativo em relação ao E_{pite} , como mostrado no caso A da figura 11, todavia é nobre para o potencial que define a transição ativo-passiva em meios ácidos, caso contrário, a corrosão generalizada ocorrerá [Sedriks, 1996].

Vale a pena salientar que a variação de E_{ca} (ou E_{corr}) em função do tempo para valores mais positivos indicam a formação de uma nova fase (que pode ser um filme de óxido passivante) (veja a seção anterior) sobre a superfície que pode deixar o material com características mais resistentes à corrosão (ou com características mais nobres). Porém, se o E_{pite} não for bastante positivo, esta variação do E_{ca} em função do tempo pode proporcionar um sobrepotencial caracterizado pelo E_{ca} igual ou maior que E_{pite} . Nesta situação, o material deixa de ser resistente por conta do filme de óxido passivante e passar a sofrer corrosão por pites associados com íons cloreto que atravessam o filme passivo e provam o processo de corrosão catalisado pelo cloreto [Sedriks, 1996]. Logo, a tendência em corroer de um material que passiva em determinado meio vai depender do E_{ocp} e da diferença do E_{pite} em relação ao E_{ca} . Conseqüentemente, quanto maior o E_{ca} e quanto maior é a diferença ($E_{pite} - E_{ca}$), maior será a tendência do material não sofrer corrosão.

Neste trabalho a curva de polarização foi adotada com o intuito de fornecer uma série de informações como os parâmetros que permitam avaliar a resistência à corrosão da liga AZ31 tais como os potenciais de corrosão e de pites e a corrente de passivação [Bard and Faulkner, 2000].

Para a obtenção de um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão é necessário um potenciostato para aplicar ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, identificar a corrente de polarização e registrá-la, podendo-se obter, desse modo, as curvas de polarização as quais representam a relação entre potencial de eletrodo aplicado e a corrente correspondente medida no potenciostato. A figura 12 abaixo mostra o esquema da obtenção das curvas de polarização através de um potenciostato.

Figura 12 – Esquema para obtenção de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra eletrodo [Wolyneec, 2000].



Como observado na figura 12 acima, é importante a proximidade do eletrodo de referência ao eletrodo de trabalho, pois durante o levantamento das curvas de polarização o valor do potencial de eletrodo pode ser afetado devido a um gradiente de potencial entre eletrodo de trabalho e contra-eletrodo [Wolyneec, 2000]

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para investigar a morfologia de superfícies, alterações superficiais, como corrosão superficial, tamanho de grão e outros. A técnica de micro análise por EDS acoplada ao MEV fornece uma análise qualitativa de como os elementos químicos estão distribuídos na superfície do material, ou seja, a composição dos materiais mistos eletroativos [Mariani et al., 2014].

Na figura 13 observamos o exemplo da superfície de uma liga de magnésio contendo elemento terras raras e seu perfil de elementos químicos. Nota-se que a matriz alfa-Mg (a) está rodeada pelos precipitados de forma eutética (b), acicular (c) e de forma facetada (d). Além disso, foi realizada uma análise na matriz para a identificação de sua composição química, como vemos na figura 14 [Bartex, 2012].

Figura 13 – Imagens de MEV da amostra da liga de magnésio contendo elemento terras raras em e seu perfil de elementos químicos [Bartex, 2012].

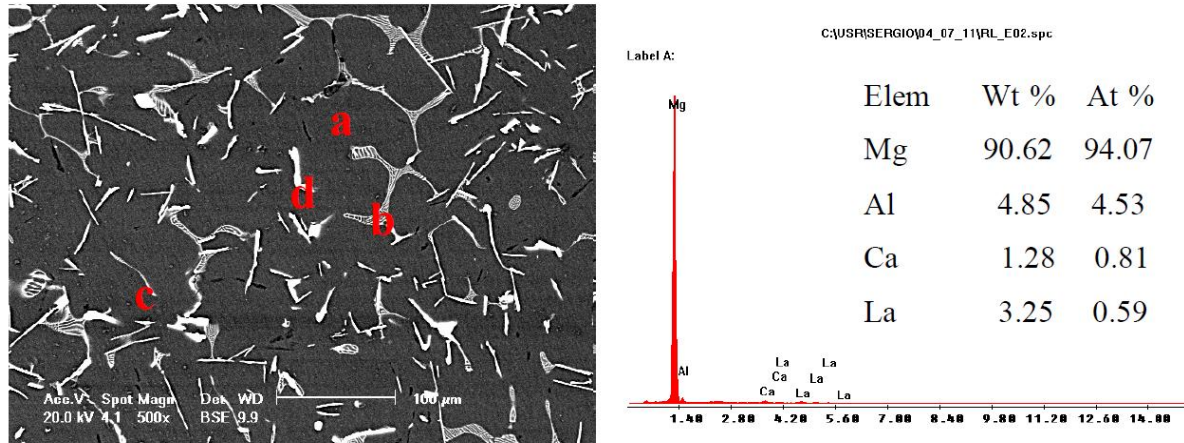
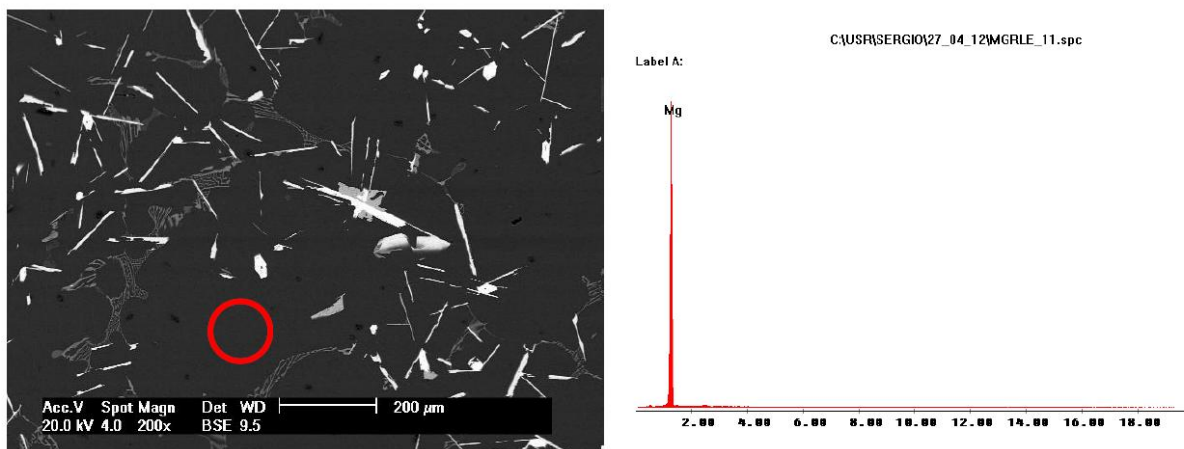


Figura 14 – Imagens de MEV da matriz da amostra da liga de magnésio contendo elemento terras raras [Bartex, 2012].



Neste trabalho o MEV foi realizado para observar a morfologia das superfícies das amostras da liga de magnésio AZ31 após imersão em solução de saliva artificial, analisando as regiões que sofreram ataque corrosivo, além disso o EDS também foi utilizado para identificar o perfil dos elementos químicos nas regiões dos locais ativos de corrosão em comparação com os locais onde não ocorreu o processo corrosivo nas superfícies das amostras da liga.

4.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado é uma técnica que tem se destacado devido à capacidade de realizar de análises multielementares e à determinação em uma ampla faixa de concentrações dos elementos em uma mesma amostra [Santos, 2011]

O plasma é um gás ionizado, que é formado quando uma centelha gerada por uma descarga elétrica desloca um elétron de um átomo de argônio, esse elétron, por sua vez, é acelerado por um campo eletromagnético perpendicular ao sentido do fluxo do gás do plasma, iniciando uma reação em cadeia, deslocando elétrons de outros átomos de argônio. O átomo de Ar possui um potencial de ionização relativamente elevado de, aproximadamente, 15 eV sendo capaz de ionizar grande parte dos elementos da tabela periódica [Boss and Fredeen, 1997].

O ICP OES é constituído de um gerador de radiofrequência (RF), um sistema para introdução da amostra, uma tocha, um sistema de gás argônio, um sistema óptico para a detecção do sinal analítico e um sistema computacional.

O gerador de radiofrequência é um dispositivo elétrico empregado como fonte de potência, responsável pela sustentação do plasma. O sistema para introdução da amostra é composto por um nebulizador e uma câmara de nebulização. A solução da amostra é bombeada para o nebulizador por uma bomba peristáltica por meio de um tubo capilar e conduzida ao plasma através da câmara de nebulização. O local onde se forma o plasma é a Tocha, sendo constituída por três tubos de quartzo, por onde correm as linhas de argônio principal, auxiliar e nebulizador. O argônio principal é introduzido tangencialmente na parte externa do plasma e é responsável pela manutenção do mesmo: o gás auxiliar é introduzido na seção intermediária e tem a função de dar um formato adequado ao plasma, mantendo-o na ponta da tocha e evitando assim que a mesma sofra processo de fusão; o gás do sistema nebulizador é introduzido na parte central da tocha e serve para transportar, por arraste, o aerossol da amostra para dentro do plasma [Giné, 1998].

Existem dois tipos de sistemas ópticos: um para medidas sequenciais do sinal e outro para medidas simultâneas, e a observação do sinal pode ser realizada de duas formas: na configuração radial ou axial da tocha. Alguns

instrumentos fornecem as duas configurações em um só aparelho, melhorando o aspecto técnico, possibilitando a escolha da configuração apropriada para o tipo de amostra em questão.

Na configuração radial, o eixo óptico está disposto de maneira ortogonal em relação ao canal central do plasma e apenas uma parcela da radiação é focalizada. Já na configuração axial, o eixo óptico é coincidente com o canal central do plasma, logo a emissão da radiação do analito que atinge a fenda de entrada do espectrômetro percorre um caminho óptico maior em relação à configuração radial, obtendo-se, em geral, maiores sensibilidades e melhores limites de detecção [Trevisan and Nóbrega, 2007; Brenner and Zander, 2000].

Esta técnica foi abordada para a análise da solução de saliva artificial para identificar e quantificar a presença dos possíveis íons (Mg, Al, Zn) liberados pela liga AZ31 durante o processo de corrosão.

4.5 Elipsometria

As propriedades ópticas de um material podem ser analisadas pelo método denominado elipsometria. É uma técnica constituída de um ensaio não destrutivo, avaliando as alterações no estado de polarização da luz incidente, que são geradas pela reflexão ou transmissão na superfície da amostra analisada. A mudança na fase e na amplitude da luz incidente produzida pela interação com a amostra é representada pela equação fundamental da elipsometria (8) na qual a $\tan \Psi$ é a amplitude da razão entre os coeficientes de Fresnel R_p e R_s , p e s representam as componentes fases da onda eletromagnética e o Δ , a diferença entre essas componentes [Fujiwara, 2003; Tona et al., 2017]

$$P = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (8)$$

É importante a observação da rugosidade da superfície da amostra que não pode ser tão excessiva em relação ao comprimento de onda incidente. Na elipsometria a modelagem de dados é necessária para avaliação das constantes ópticas. Os parâmetros elipsométricos são medidos através de modelos matemáticos ópticos, comparando os valores medidos e os modelados, obtendo

então as espessuras das camadas de óxidos, o coeficiente de extinção (k) e o índice de refração (n) [Fujiwara, 2003; Gonçalves and Irene, 2002; Tona et al., 2017].

A Elipsometria foi empregada para a análise do filme óxido da liga de magnésio AZ31 formado após o processo de corrosão e análise eletroquímica, pois, os métodos convencionais podem fornecer a informação da taxa de corrosão, resistência à corrosão, morfologia da corrosão, composição de produtos de corrosão, contudo, não conseguem fornecer a informação micro-dinâmica da interface liga de magnésio/meio corrosivo, o que é importante para a compreensão do mecanismo de corrosão e, portanto, no desenvolvimento de ligas de magnésio anti-corrosivas [Song, 2006]. Além disso, essas investigações convencionais são sempre realizadas de tal forma gerando muita perturbação da interface liga de magnésio/meio corrosivo. Portanto, empregando métodos apropriados para esclarecer detalhes micro-dinâmicos da interface, é necessária mínima perturbação física e eletroquímica. Quando a medida é feita no elipsômetro, este nos dá os valores de tangente de ψ – $\tan(\Psi)$, ângulo do eixo principal da elipse de polarização com o eixo y , e cosseno de δ – $\cos(\Delta)$, defasagem entre as componentes perpendicular e paralela da luz polarizada, para cada comprimento de onda [Fujiwara, 2007].

5. Materiais e Métodos

5.1 Eletrodos, Célula e soluções.

O eletrodo de trabalho utilizado foi a liga de magnésio AZ31, contendo 3% de alumínio e 1% de zinco na forma de placa laminada. Algumas propriedades mecânicas e a composição da liga, fornecidas pelo fabricante estão apresentadas na tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6 - Propriedades Mecânicas da chapa da Liga AZ31 [Fernandes, 2018].

Limite de Resistência (Mpa)	270
Limite de escoamento (Mpa)	180
Alongamento (%)	15

Tabela 7 - Composição química da chapa da liga AZ31 [Fernandes, 2018]

Elemento	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Ca	Mg	Outras impurezas
% (m/m)	2,5 - 3,5	0,6 - 1,4	0,2 - 1,0	0,003 (máx)	0,01 (máx)	0,001 (máx)	0,08 (máx)	0,04 (máx)	Balanço	0,30 (máx)

Esta liga foi submetida ao tratamento térmico de solubilização a 440°C e envelhecidas por 4, 6 e 12 horas, a 220°C e avaliado o efeito deste tratamento térmico na resistência à corrosão.

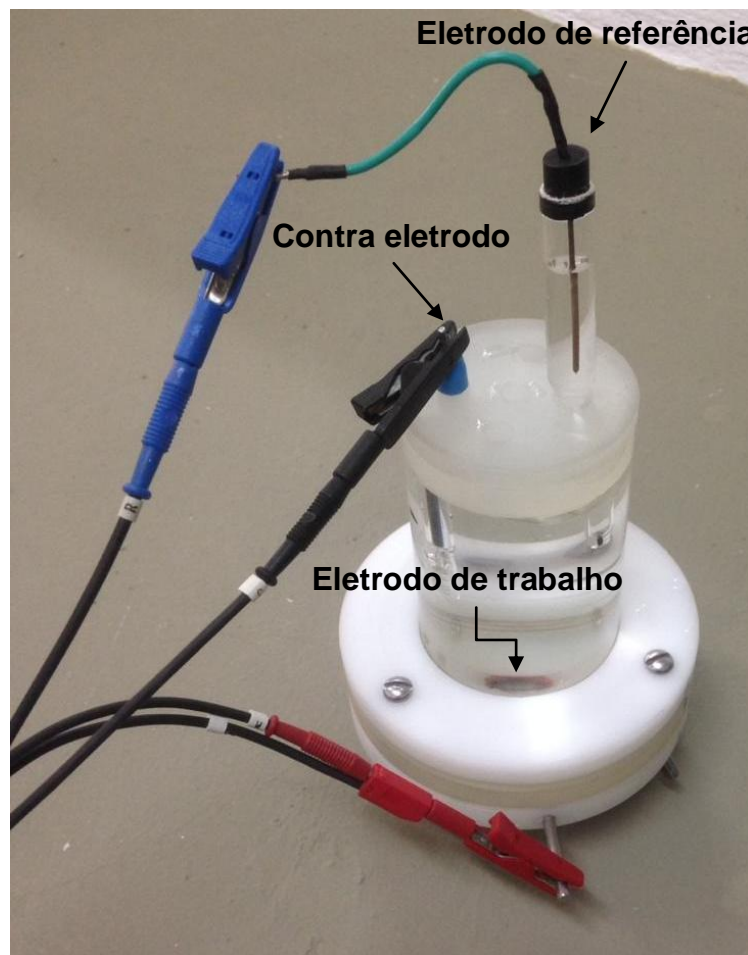
O eletrólito utilizado foi o que simula a saliva humana, cuja composição está presente na tabela 8. Também foi adicionado flúor (NaF) a 0,15% m/v à solução para avaliação da corrosão na liga de magnésio [Pytko-Polonczyk, 2017].

Tabela 8 - Composição química da saliva artificial [Pytko-Polonczyk, 2017].

Saliva artificial		
Elemento	concentração (mg/L)	massa (g)
NaCl	0,07	0,072
KCl	1,2	1,274
Na ₂ HPO ₄	0,26	0,265
NaHCO ₃	1,5	1,52
KSCN	0,33	0,34
Ureia	1,3	1,32

Na realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica do tipo Tait. Foi utilizando como eletrodo de trabalho a liga de magnésio AZ31 de 1cm², um eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl_{sat} e um contra eletrodo auxiliar de platina. A figura 15 mostra o esquema da célula e a representação dos eletrodos.

Figura 15 - Célula Eletroquímica do tipo Tait com eletrodos.



5.2 Equipamentos Utilizados

5.2.1 Potenciostato

Para a obtenção das curvas de potencial em circuito aberto e das curvas de polarização, foi utilizado o potenciostato da marca EmStat identificado na figura 16 abaixo conectado ao software PS Trace 4.2.

Figura 16 – Potenciostato EmStat.



5.2.2 Microscópio Eletrônico de Varredura

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura - MEV FEI Quanta equipado com a técnica de microanálise elementar por Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X (EDS) do Laboratório do Centro de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional, a qual detecta os picos característicos do espectro gerado pelas ondas de raios-X detectadas, identificando os elementos químicos presentes [Dedavid et al., 2007]. Nas análises foram utilizados;

Detector de elétrons secundários ETD (Everhart-Thornley Detector) – O qual detecta os elétrons resultantes da interação entre feixe eletrônico e material são de baixa energia (<50eV), formando imagens de alta resolução. Os elétrons secundários nos MEVs comerciais somente são detectados próximos a superfície, sendo o contraste da imagem dado pelo relevo da amostra. O elétrons secundários gerados tem um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente os gerados junto á superfície podem ser reemitidos [Dedavid et al., 2007];

Detector de elétrons retroespalhados BSED (*Backscattered Electrons Detector*) – Que detecta os elétrons de energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. O sinal dos elétrons retroespalhados é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam, além de uma imagem topográfica também obtém-se uma imagem de composição [Dedavid et al., 2007].

Foram utilizados os softwares XT Microscope Control para tratamento de imagens e EDAX Genesis para determinação da composição química superficial. Outro equipamento utilizado foi o MEV EVO MA10 do laboratório LMME da Universidade Federal Fluminense – Volta Redonda. Nestas análises com o MEV da UFF não foi possível usar o sistema de EDS devido ao fato deste ter apresentado problemas.

5.2.3 Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

O equipamento utilizado foi o da marca Shimadzu, modelo ICP9000 (Figura 17) do Laboratório do Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da Universidade Federal Fluminense.

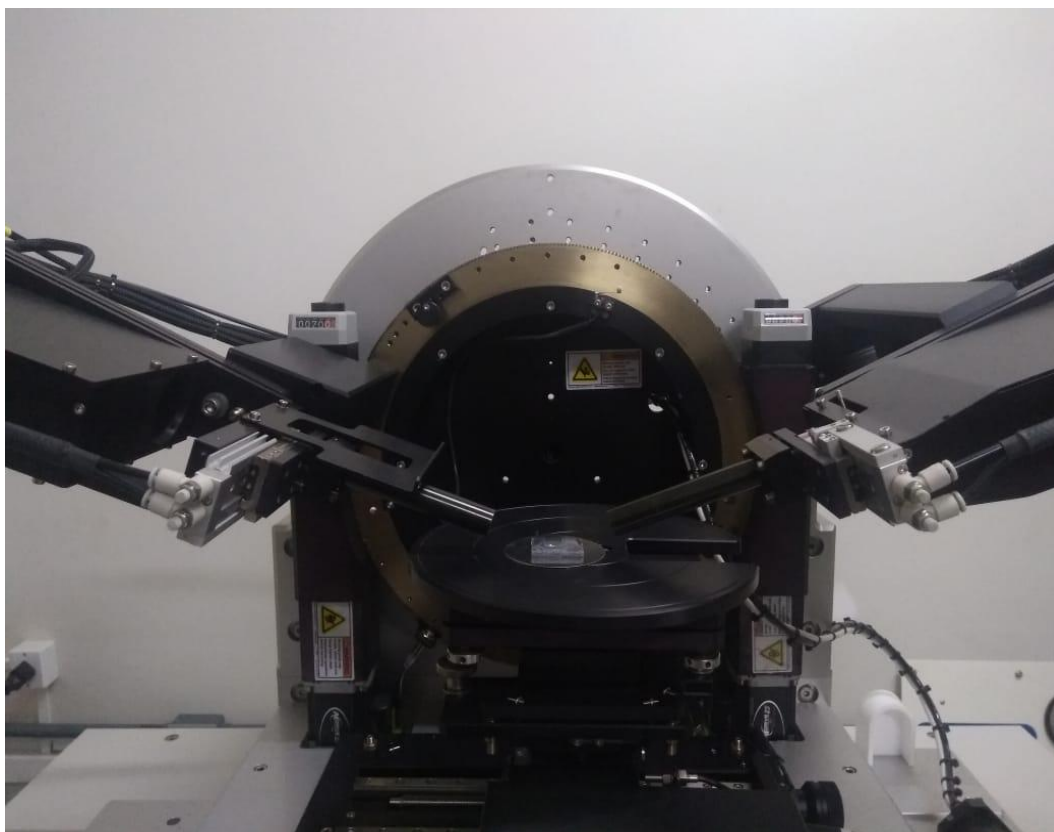
Figura 17 – Espectrômetro de emissão óptica Shimadzu, ICPE-9000.



5.2.4 Elipsômetro

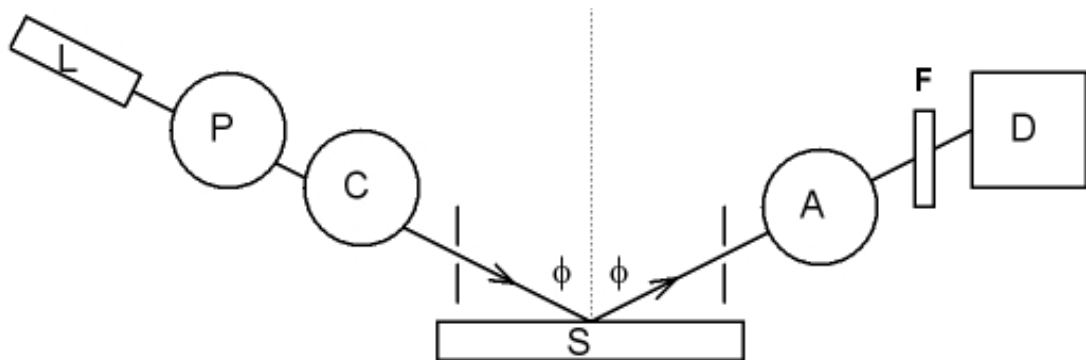
O Equipamento utilizado foi o Elipsômetro Espectrométrico GES 5E Semilab do Instituto de Ciências Exatas da UFF em Volta Redonda, visto na figura 18.

Figura 18 – Elipsômetro Espectrométrico GES 5E Semilab com amostra da Liga AZ31.



No processo de funcionamento do equipamento como indicado na figura 19, é aplicado uma luz de xenônio de espectro policromático útil entre 195 nm e 1000 nm aproximadamente. Com a incidência da luz sobre o corpo de prova (S), obtém-se os valores da $\tan \Psi$ e $\cos \Delta$, o ângulo do eixo principal da elipse de polarização com a abscissa e defasagem entre as componentes perpendicular e paralela da luz polarizada, para cada comprimento de onda [Gatto, 2007] .

Figura 19 – Esquema óptico do Elipsômetro.



5.3 Procedimentos Experimentais

Preparação da amostra: Para cada ensaio eletroquímico, todas as amostras foram sequencialmente lixadas com lixas de carvão de silício de granulometria 600 e 2000 mesh respectivamente, com o auxílio de água deionizada para manter evitar o aumento de temperatura, seguido do polimento com pasta de diamante de 1 μm , até a obtenção de uma superfície espelhada, minimizando os riscos superficiais provenientes do lixamento.

Potencial em Circuito Aberto (E_{ocp}): A medição do circuito aberto foi realizada por um período de aproximadamente 30 minutos para a estabilização do potencial enquanto os eletrodos encontravam-se mergulhados na solução fisiológica de saliva artificial.

A medição do potencial de corrosão é medida de forma direta através de um potenciostato que envia sinais para um software que então os registra. Na figura 15 da seção 5.1 a liga AZ31 é chamada de eletrodo de trabalho (ET) e as extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) são ligadas aos terminais do potenciostato.

Curvas de Polarização Cíclica (CP): foram obtidas durante um período de aproximadamente 35 minutos dos eletrodos imersos nas soluções de saliva artificial sem e com a presença de NaF, sendo as medidas feitas após a estabilização do potencial de circuito aberto utilizando uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} , a fim de verificar o deslocamento do potencial de corrosão e densidade de corrente, iniciando a -150 mV do potencial em circuito aberto até a

ocorrência do potencial de pites (E_{pite}). A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas sim do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo [Wolyneć, 2000].

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Espectroscopia por Separação de Energia de Raios X (EDS): As varreduras da superfície foram realizadas nas 4 amostras da liga de magnésio AZ31 após polarização cíclica em solução de saliva artificial com e sem a presença de NaF. Também foi determinado o perfil de elementos químicos por EDS.

Análise do analito por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES): Para a quantificação dos elementos químicos (Al, Mg, Zn), provenientes da liga de magnésio AZ31, na saliva artificial, foi realizada análise por meio de ICP OES. As retiradas das alíquotas foram realizadas após imersão em saliva artificial sem a presença de NaF em circuito aberto das amostras da liga envelhecidas por 4 e 12 horas. Para a coleta das alíquotas, os tubos de coleta foram previamente lavados com HNO_3 . O branco da solução composto apenas por saliva artificial foi coletado previamente à imersão e em seguida mais três alíquotas foram coletadas após o início da imersão das duas amostras em intervalos de 1, 5 e 10 horas.

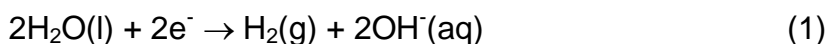
Elipsometria (EP): As análises do filme óxido por elipsometria foram realizadas após imersão das amostras tratadas termicamente em circuito aberto por um período de 10 horas, em solução de saliva artificial. Dois parâmetros elipsométricos, Δ e Ψ foram adquiridos. A escala do comprimento de onda medido foi de 200 a 1000 nanômetros e o ângulo de incidência foi fixado em 70° [Lingjie, 2011]. O feixe de Luz refletido pela superfície das amostras enfraqueceu com o aumento da rugosidade na interface da corrosão.

6. Resultados e Discussão

6.1 Ensaios de Potencial em Circuito Aberto

Inicialmente as amostras foram caracterizadas por meio das medidas de potencial em circuito aberto em função do tempo a fim de verificar se nestes meios ocorre corrosão generalizada ou se estas amostras sofrem o processo de passivação (proteção da superfície do metal a partir do próprio óxido do metal proveniente da corrosão do metal). Em seguida, após o potencial de circuito aberto se estabilizar com o tempo, foram realizados ensaios de curva de polarização (CP). Quanto o E_{ocp} atinge o equilíbrio, as reações catódicas e anódicas na superfície do eletrodo atingem a mesma velocidade indicando uma perda de massa do metal numa taxa constante.

Nos primeiros segundos de imersão das amostras em solução de saliva artificial, observou-se a formação de bolhas na superfície da liga possivelmente associadas com a reação de desprendimento de hidrogênio (Equação 1).

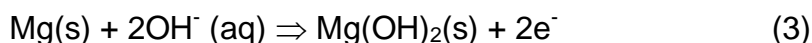


Porém, a solução de saliva artificial é aerada, logo podemos propor que a primeira reação catódica que ocorre na superfície do eletrodo é a de consumo do oxigênio (Equação 2).



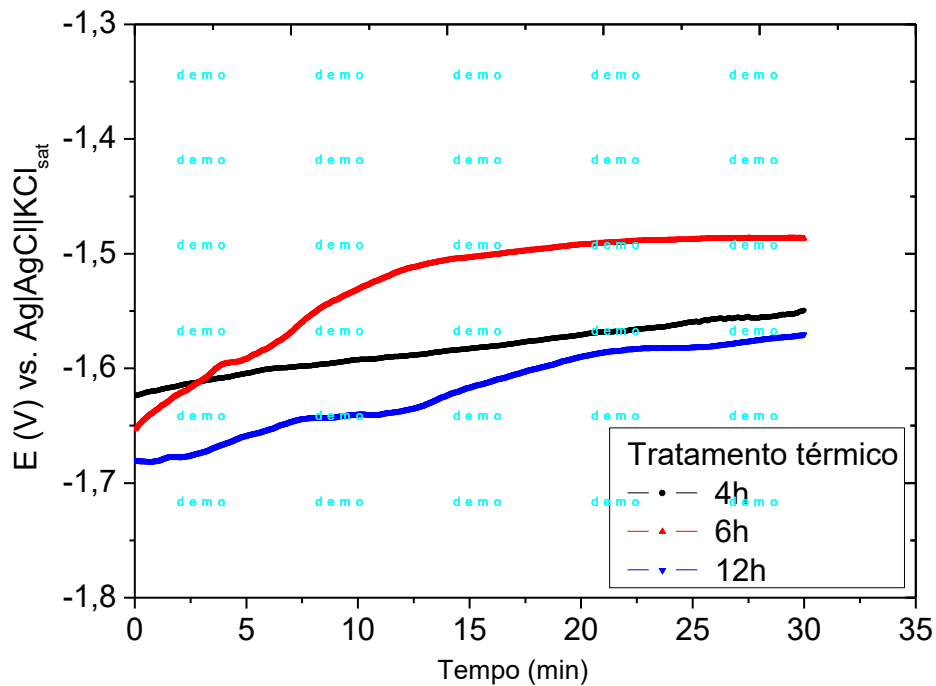
Após o consumo súbito de oxigênio próximo à superfície do eletrodo, inicia-se nos instantes iniciais de contato da solução com a liga, a reação de consumo da água e desprendimento de hidrogênio (equação 1).

Uma vez que a reação de desprendimento de hidrogênio inicia-se nas regiões catódicas sobre a superfície do eletrodo, simultaneamente ocorre a reação de corrosão da liga de magnésio (Equação 3).



Durante este processo pode ser observado nas medidas de potencial em circuito aberto (E_{ca}) na figura 20, um aumento do valor deste com o tempo indicando, desta forma, que a liga assume características mais nobres devido à formação de um filme de óxido passivante dos metais da própria liga sobre a superfície da mesma. Este comportamento foi semelhante ao observado para a amostra submetida a outros tratamentos térmicos. Os valores médios com desvios padrões para cada amostra em cada solução são mostrados na tabela 1.

Figura 20 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras da liga AZ31 tratada termicamente, em saliva artificial. Amostras envelhecidas por 4, 6 e 12 horas a 220 °C.



Pode ser observado na figura 20 que, em aproximadamente 30 minutos, as amostras apresentam E_{ca} praticamente constante indicando que o processo de corrosão atingiu o estado estacionário.

Na tabela 9 são mostrados os valores médios de potencial em circuito aberto das amostras imersas por 30 minutos em saliva artificial com e sem a presença de NaF. Independente da solução utilizada, pode-se observar um aumento do valor médio dos E_{ca} com o tempo de envelhecimento das amostras a 220 °C. As amostras em solução com NaF tendem a ter valores médios de E_{ca} um pouco mais nobres que as em solução sem NaF.

Tabela 9 - Valores de Potencial em circuito aberto para as amostras imersas por 30 minutos em saliva artificial com e sem a presença de NaF.

Amostras	Saliva artificial	
	Sem NaF	Com NaF
	Eca (V)	Eca (V)
(envelhecida por 4h)	-1,72	-1,40 (+/- 0,99)
(envelhecida por 6h)	-1,48 (+/- 0,23)	-1,33 (+/- 0,02)
(envelhecida por 12h)	-1,3535 (+/- 0,29)	-1,32

6.2 Ensaios de Curvas de polarização

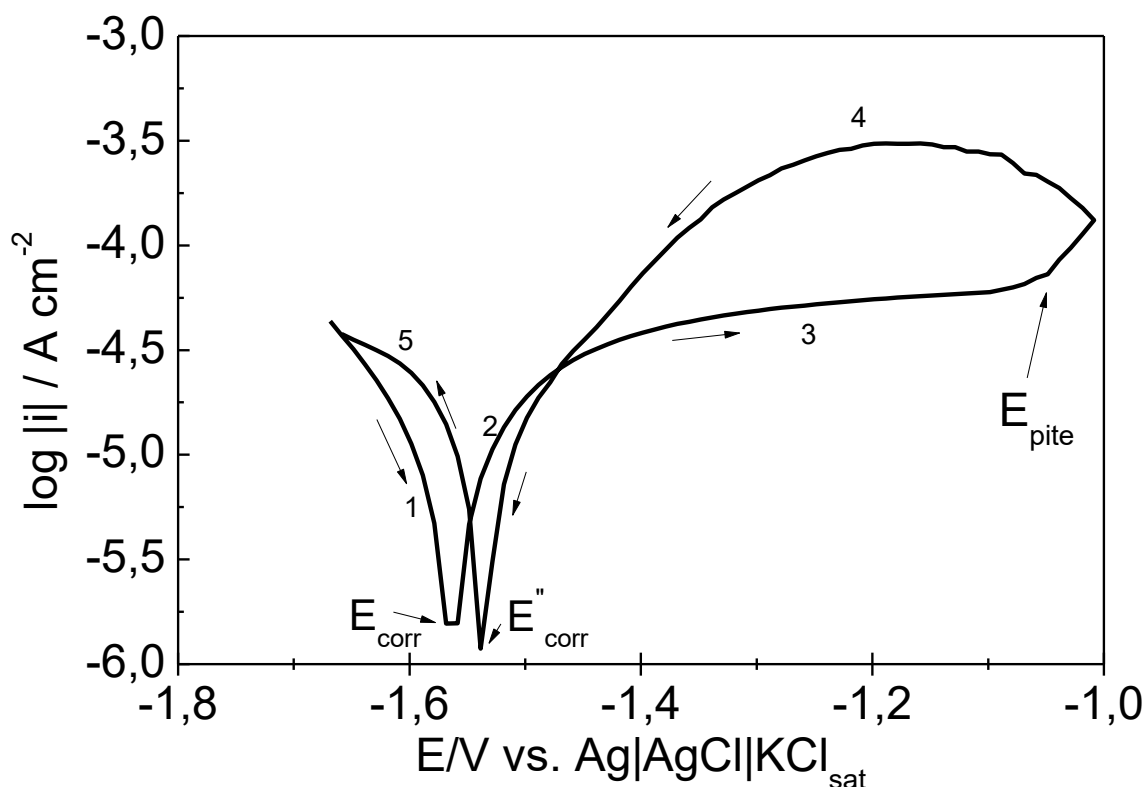
Uma vez que os resultados de E_{ca} indicaram que as amostras sofrem passivação, foram realizados ensaios de curvas de polarização para determinação de potenciais de corrosão (E_{corr}) e potenciais de pite (E_{pite}).

Na figura 21 é mostrado a curva de polarização cíclica (CP) da amostra 4 depois de imersa por 30 minutos em potencial em circuito aberto. Pode-se observar nesta CP 5 regiões com diferentes comportamentos eletroquímicos em função do potencial aplicado a partir do potencial catódico para potenciais anódicos (para valores de potencial mais nobres) na velocidade de varredura de 1mV/s. A região 1 da curva é associada a reação catódica (equação 1) cuja densidade de corrente tende a diminuir a medida que o potencial se torna mais positivo. A inversão da densidade de corrente de catódica para anódica é caracterizada pelo potencial de corrosão (E_{corr}) ou de E_{ca} . A medida que o potencial se torna mais positivo em relação ao E_{corr} ocorre a injeção de íons metálicos no óxido previamente formado (região 2 na CP). Para potenciais acima de -1,5 V, a densidade de corrente tende a se manter constante caracterizando a região (2) associada com a formação de uma camada compacta de óxido (chamado de processo de passivação) sobre a liga e simultaneamente ocorre o crescimento

do filme de óxido cuja composição química é basicamente de $Mg(OH)_2$ [Agarwal et al, 2016].

Quando o potencial alcança $-1,1$ V, a densidade de corrente aumenta abruptamente caracterizando o potencial de pite (E_{pite}) [Caldeira, 2011]. Para potenciais maiores que os de pite a corrente tende a aumentar exponencialmente. A fim de confirmar se o aumento da corrente é mesmo devido ao processo de corrosão por pites, o potencial é invertido (Região 4 da CP). Com este procedimento, se as densidades de corrente após a inversão do potencial foram maiores que as antes da inversão, a liga pode estar sofrendo corrosão por pites [Sedriks, 1996].

Figura 21 - Curva de polarização cíclica da amostra 4 depois de imersa em saliva artificial com a presença de NaF por 30 min em potencial em circuito aberto.



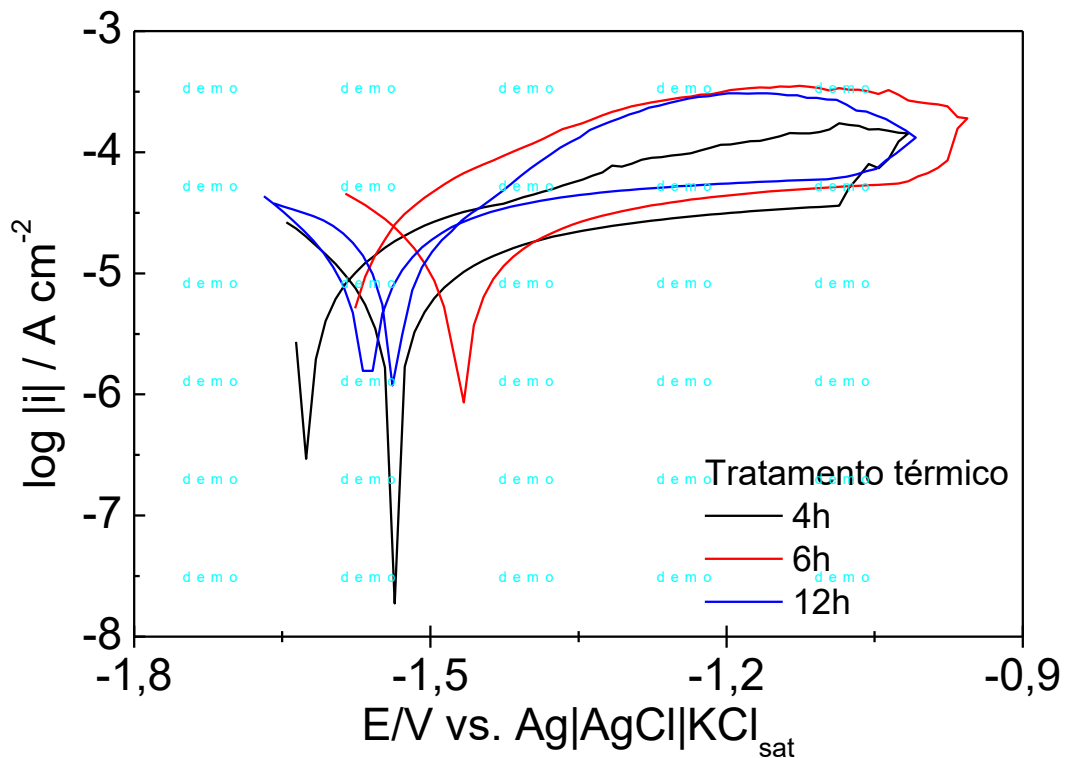
O potencial em que ocorre o cruzamento das curvas da densidade de corrente em função do potencial antes e após a inversão do potencial é conhecido como potencial de repassivação (E_{rep}). Neste potencial o material metálico deixa de sofrer processo de corrosão por pites e se torna novamente passivado.

À medida que o potencial é deslocado para valores mais catódicos observa-se novamente a mudança do sentido da corrente passando de anódico para catódico (região 5) e definindo um novo potencial de corrosão (E_{corr}'') para a liga.

Para verificar se um material tem tendência ou não de sofrer corrosão por pites, analisa-se a diferença entre E_{pite} e E_{corr} ($E_{pite} - E_{corr}$) [Frankel, 1998]. Quanto maior é esta diferença mais resistente será a liga neste determinado meio eletrolítico.

Nas figuras 22 e 26 são mostradas as curvas de polarização das amostras imersas depois de 30 minutos em E_{ca} tanto na solução com e sem NaF. Para as amostras imersas em solução sem NaF os perfis voltamétricos são em alguns casos praticamente similares entre si e parece não haver grandes diferenças entre os valores de E_{pite} e o E_{corr} . Para as amostras 2 e 3 imersas em solução sem NaF não observa-se o potencial de repassivação.

Figura 22 - Curva de polarização cíclica das amostras envelhecidas por 4, 6 e 12 horas depois de imersas em saliva artificial sem a presença de NaF por 30 min em potencial em circuito aberto.



Nas figuras 23 e 24 são mostrados os valores médios e os desvios padrões de E_{corr} e E_{pit} para as amostras imersas em solução sem a presença de NaF. Pode

ser observado que os valores médios tanto de E_{corr} quanto de E_{pite} tendem a aumentar à medida que o tratamento térmico é mais prolongado. Isto indica que o tratamento térmico está sendo benéfico para a resistência à corrosão da amostra.

As amostras envelhecidas por 6 horas e por 12 horas apresentaram valores similares de $E_{pite} - E_{corr}$ (figura 25) e superiores ao da amostra envelhecida por 4 horas confirmando que o tratamento térmico por longos tempos favorecem o aumento da resistência à corrosão.

Figura 23 - Comparação de E_{corr} para as amostras atacadas pelas diferentes soluções.

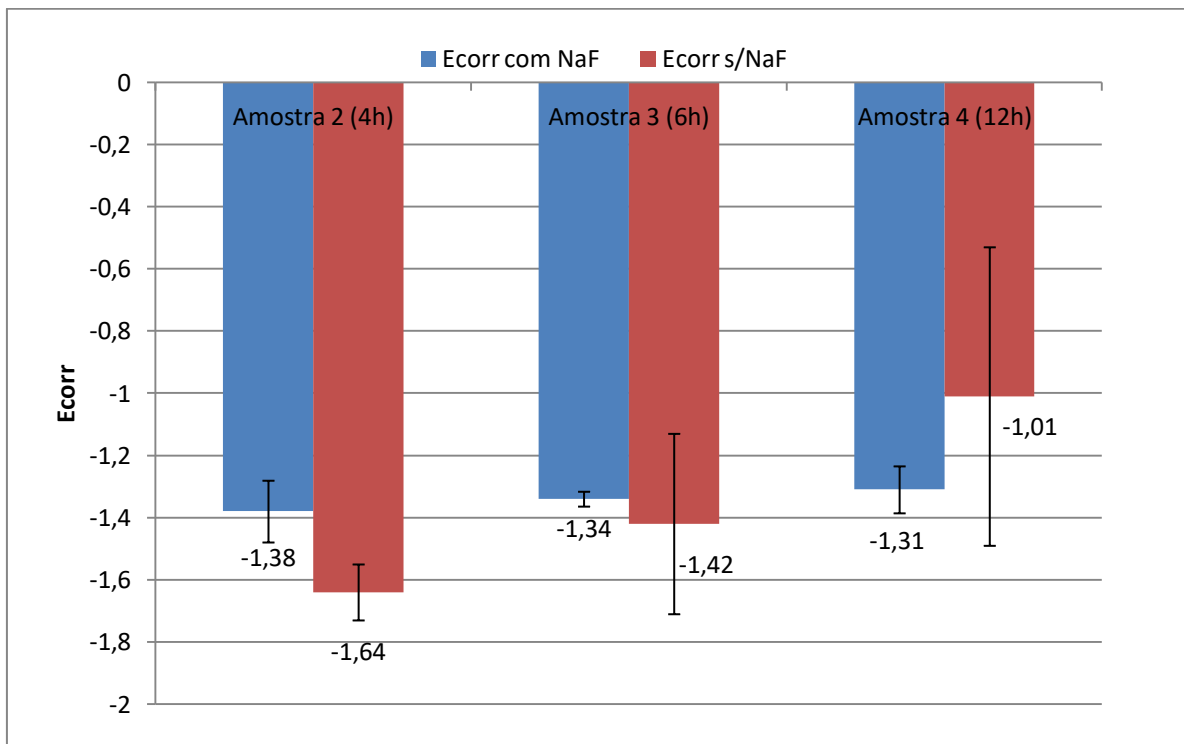


Figura 24 - Comparação de E_{pite} para as amostras atacadas pelas diferentes soluções.

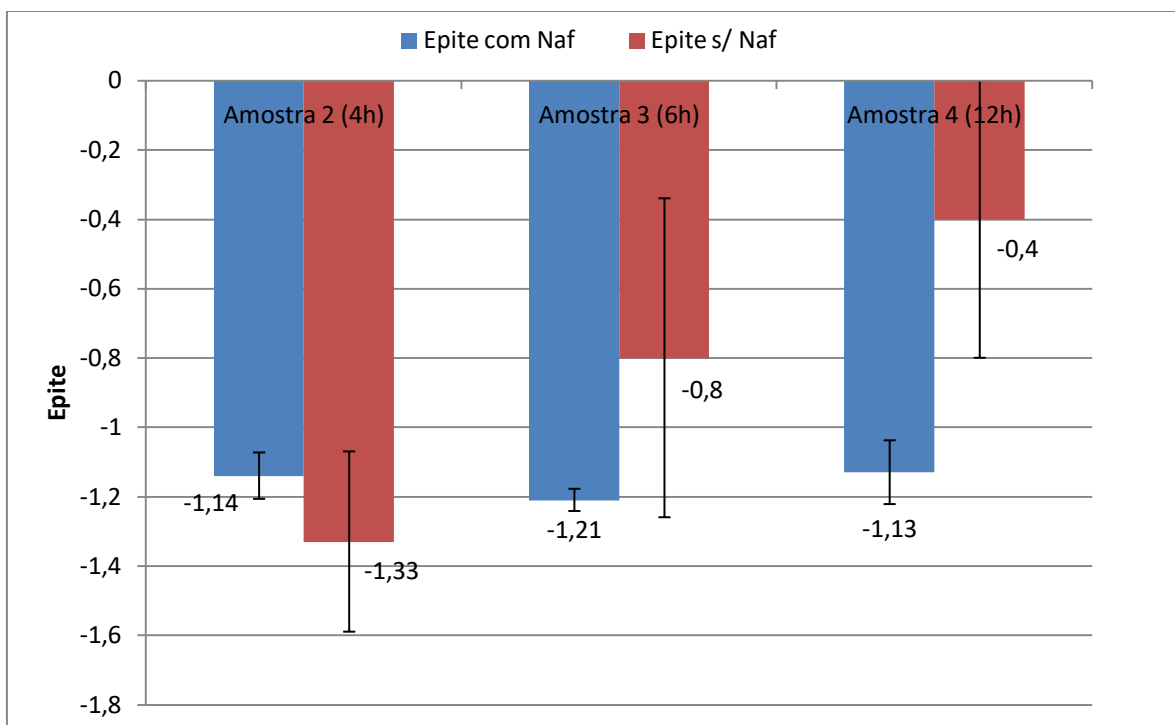
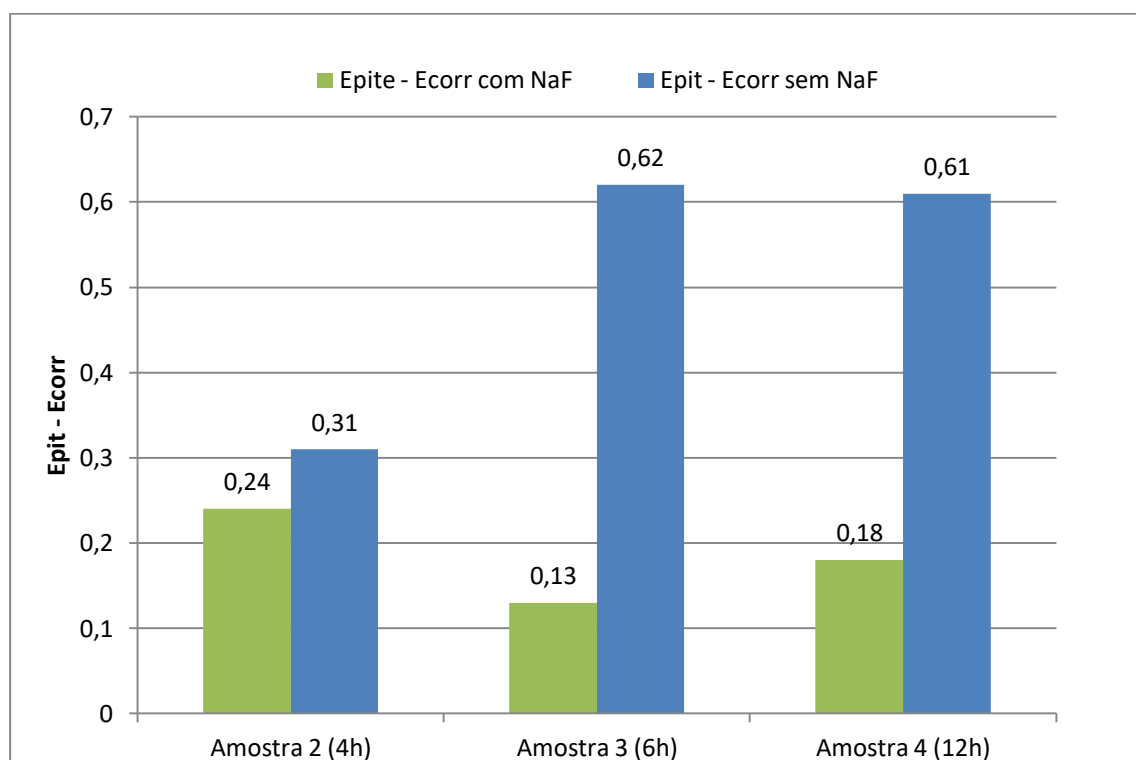


Figura 25 - Comparação de $E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$ para as amostras atacadas pelas diferentes soluções.

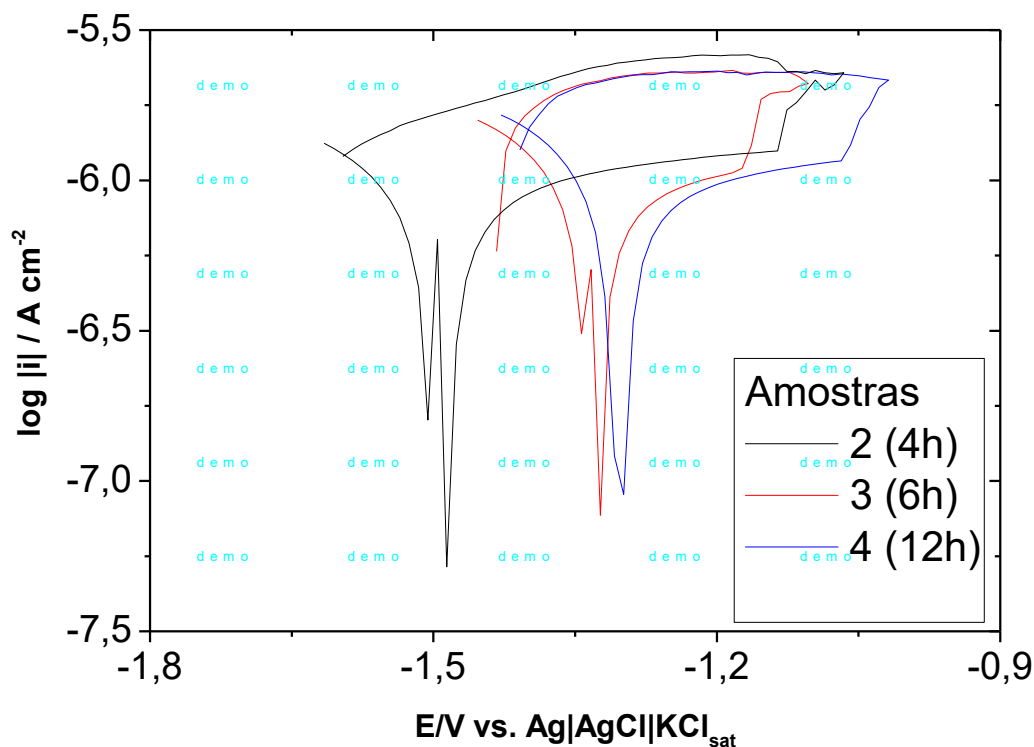


Nas curvas apresentadas na figura 26 e nas figuras 24, 25 e 26 são observados variações dos parâmetros E_{corr} e E_{pit} com o tratamento térmico. Os valores médios de E_{corr} tende a aumentar e os valores médios de E_{pit} tendem a aumentar com o tempo de tratamento térmico da amostra de 4 para 6h, porém com o aumento de tratamento para 12 h, valor de E_{pit} se torna similar ao da amostra tratada por 4 h. Quando se observa o valor ($E_{pit} - E_{corr}$), constata-se uma diminuição do valor deste parâmetro em função do tempo de tratamento térmico, conseqüentemente a resistência à corrosão por pites diminui.

Pode ser observado também na figura 26 que todas as amostras imersas em solução contendo NaF não apresentaram E_{rep} , logo, todas elas se mostram propensas à corrosão por pites numa situação de distúrbio do sistema que pode ser provados por pequenas variações de temperatura ou traços de substâncias oxidantes na solução eletrolítica.

As curvas de polarização das amostras 2 e 3 (Figura 26) apresentaram no ramo catódico uma diminuição seguido de um aumento brusco da densidade de corrente à medida que o potencial é alterado na direção anódica. Isto pode está associado com a formação de bolhas de gás hidrogênio que se forma e depois se desprende na superfície do eletrodo durante a polarização catódica provando aumento e diminuição da resistência elétrica na superfície do eletrodo.

Figura 26 - Curva de polarização cíclica da amostra 2 (4 h de envelhecimento), 3 (6 h de envelhecimento) e 4 (12 h de envelhecimento) depois de imersa em saliva artificial na presença de NaF por 30 min em potencial em circuito aberto.



Finalmente, visto que quanto maior o valor de E_{corr} maior será a tendência da liga não sofrer corrosão, os sistemas Amostra/eletrólito seguem a seguinte sequência decrescente de resistência à corrosão: Amostra 4/sem NaF > Amostra 4/com NaF \cong Amostra 3/com NaF > Amostra 2/com NaF > Amostra 3/sem NaF > Amostra 2/sem NaF. Nesta sequência observa-se que com exceção da amostra 4 imersa em solução sem NaF, todas as outras amostras apresentaram resistência à corrosão (quanto se analisa o parâmetro E_{corr}) menores que as imersas em solução com NaF. O tratamento térmico a 220 °C em função do tempo foi benéfico para as amostras imersas em solução com e sem NaF. Este resultado é esperado uma vez que o tratamento térmico proporciona a diminuição da quantidade de maclas e proporciona aumento dos grãos aumentando a resistência à corrosão da liga.

Ao se analisar a diferença ($E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$), pode ser observada novamente que a amostra 4 imersa em solução com NaF tem a tendência em ser a mais resistente. Veja a sequência: Amostra 4/sem NaF \cong Amostra 3/sem NaF > Amostra 2/sem NaF > Amostra 2/com NaF > Amostra 4/com NaF > Amostra 3/com NaF. O

tratamento térmico foi coerente com o aumento da resistência à corrosão referente a este parâmetro ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$) somente para liga imersa em solução sem NaF.

6.3 Análises morfológicas por MEV.

6.3.1 Análises morfológicas por MEV após ensaio de curva de polarização em saliva artificial.

Foram realizadas também imagens morfológicas das superfícies das amostras de 1 a 4 após os ensaios de curva de polarização em saliva artificial sem NaF. Observa-se nas imagens de 27 a 32, regiões degradadas onde ocorreu a corrosão com a quebra do filme óxido causada pelos íons agressivos presentes na solução de saliva artificial, como o Cl^- [Yun et al., 2010; Williams, 2008].

Na imagem da figura 27, uma corrosão por pite é identificada na amostra 1 (solubilizada), que com aumento de 100x nota-se uma grande região sendo corroída e coberta por produtos da corrosão [Abidin et al., 2011] .

Nas imagens das figuras 28 e 29 as superfícies das amostras 2 e 3, respectivamente, ambas ampliadas a 295x, mostram pequenos pontos na superfície, caracterizados por possíveis pites,. Nota-se que a amostra 3 possui maior quantidade desses pontos em relação a amostra 2 na mesma ampliação.

Nas figuras 30, 31 e 32, regiões craqueladas das amostras 3 e 4, caracterizadas pela corrosão por pite, são identificadas em uma mesma ampliação.

A figura 33 mostra as amostras posicionadas na porta amostra, antes de serem analisadas no MEV. Nota-se visualmente que, nas regiões circulares de cada amostra (1cm^2), atacadas pela solução de saliva artificial, um aumento do número de pontos provenientes do processo de corrosão nas amostras 3 e 4, as quais possuem maior tempo de tratamento térmico, levando a crer que as mesmas sofreram maior ataque corrosivo.

Figura 27 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 1 após experimento de curva de polarização. Ampliação de 100 vezes.

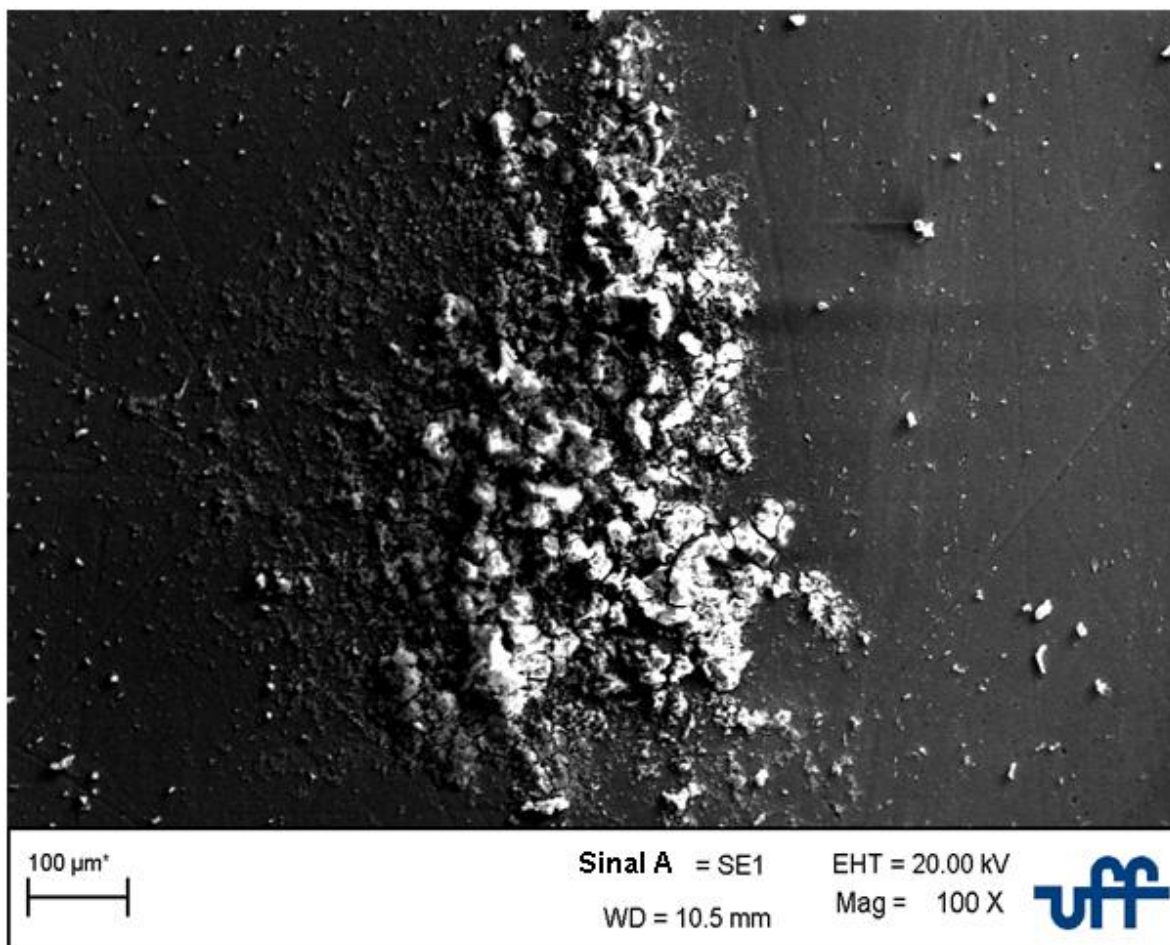


Figura 28 - Micrografias MEV da superfície da amostra 2 após experimento de curva de polarização. Ampliação de 295 vezes.

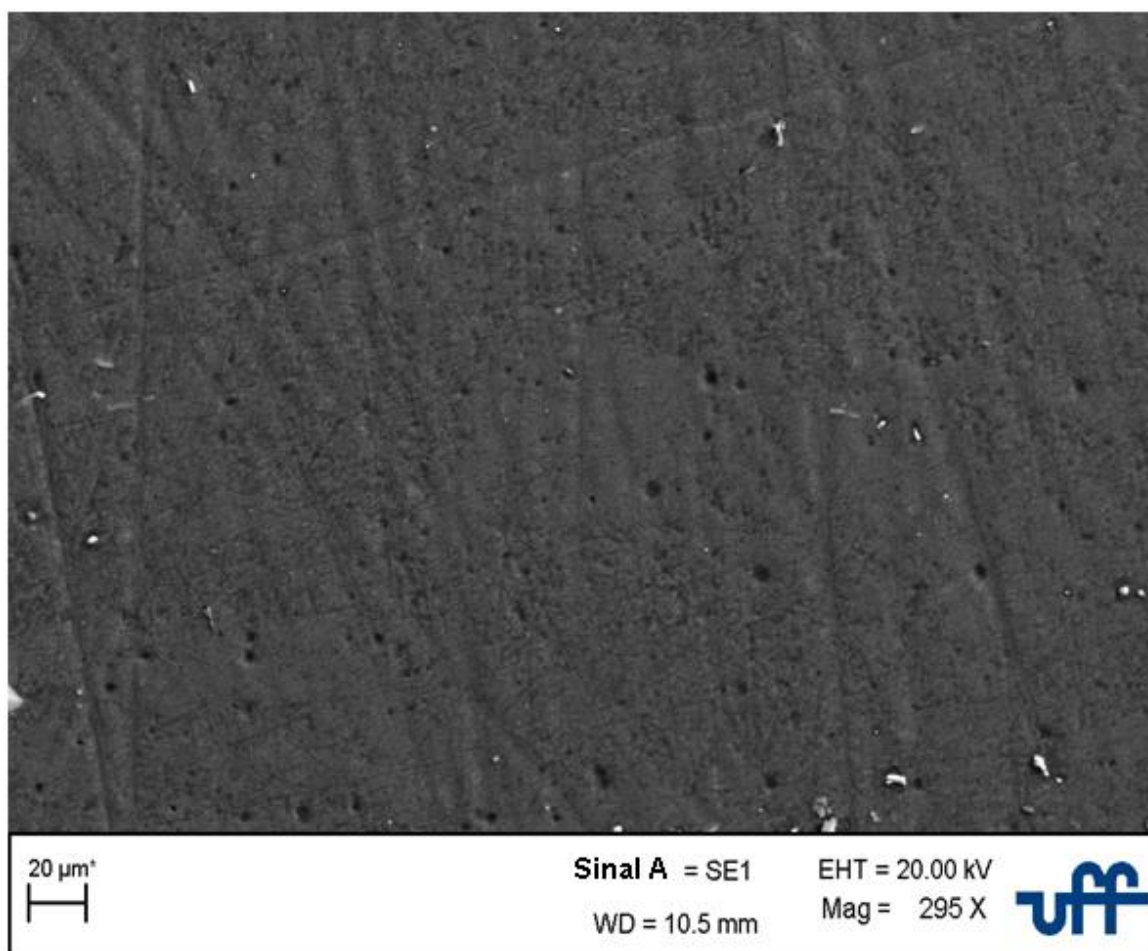


Figura 29 - Micrografias MEV da superfície da amostra 3 após ensaio de curva de polarização. Ampliação de 295 vezes.

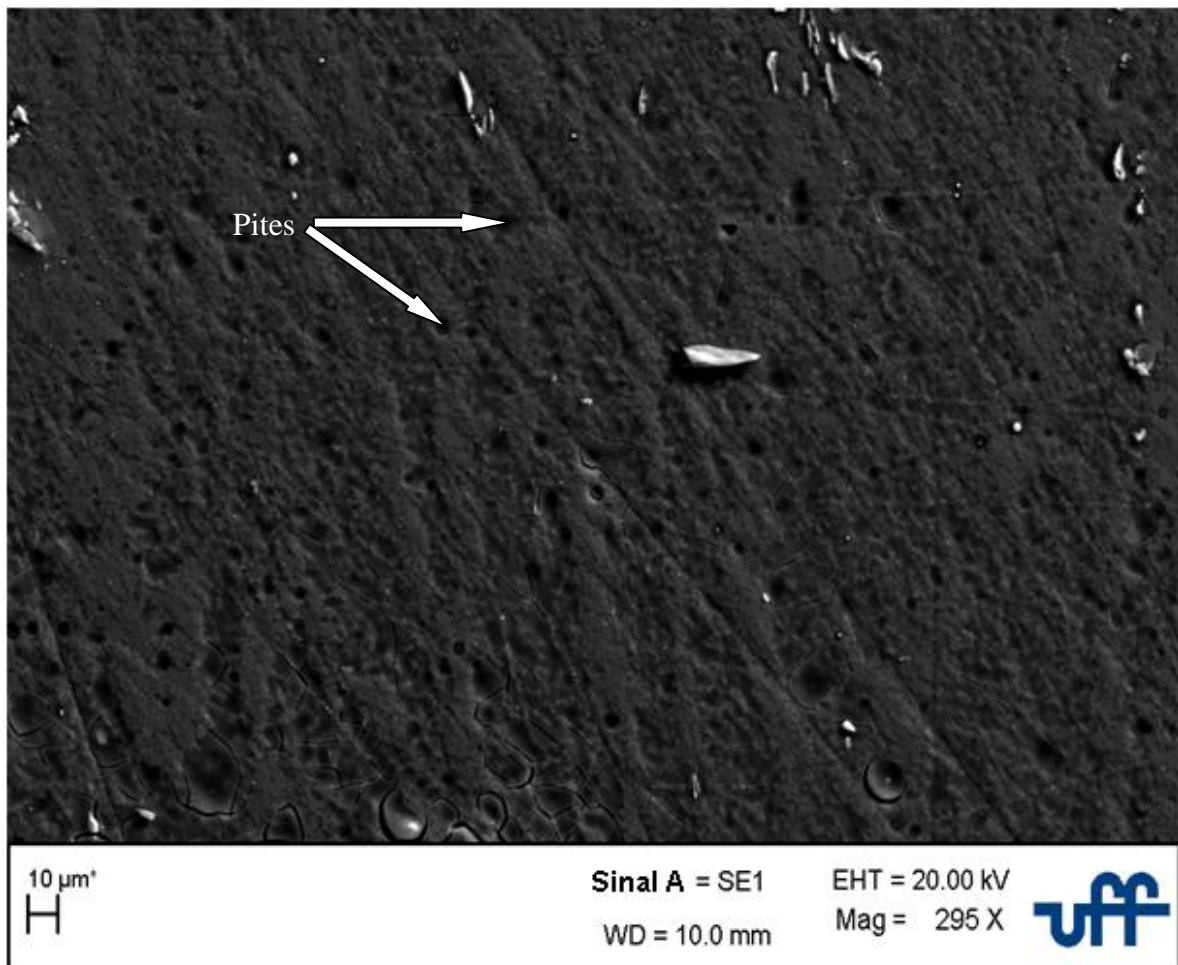


Figura 30 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 3 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 295 vezes.

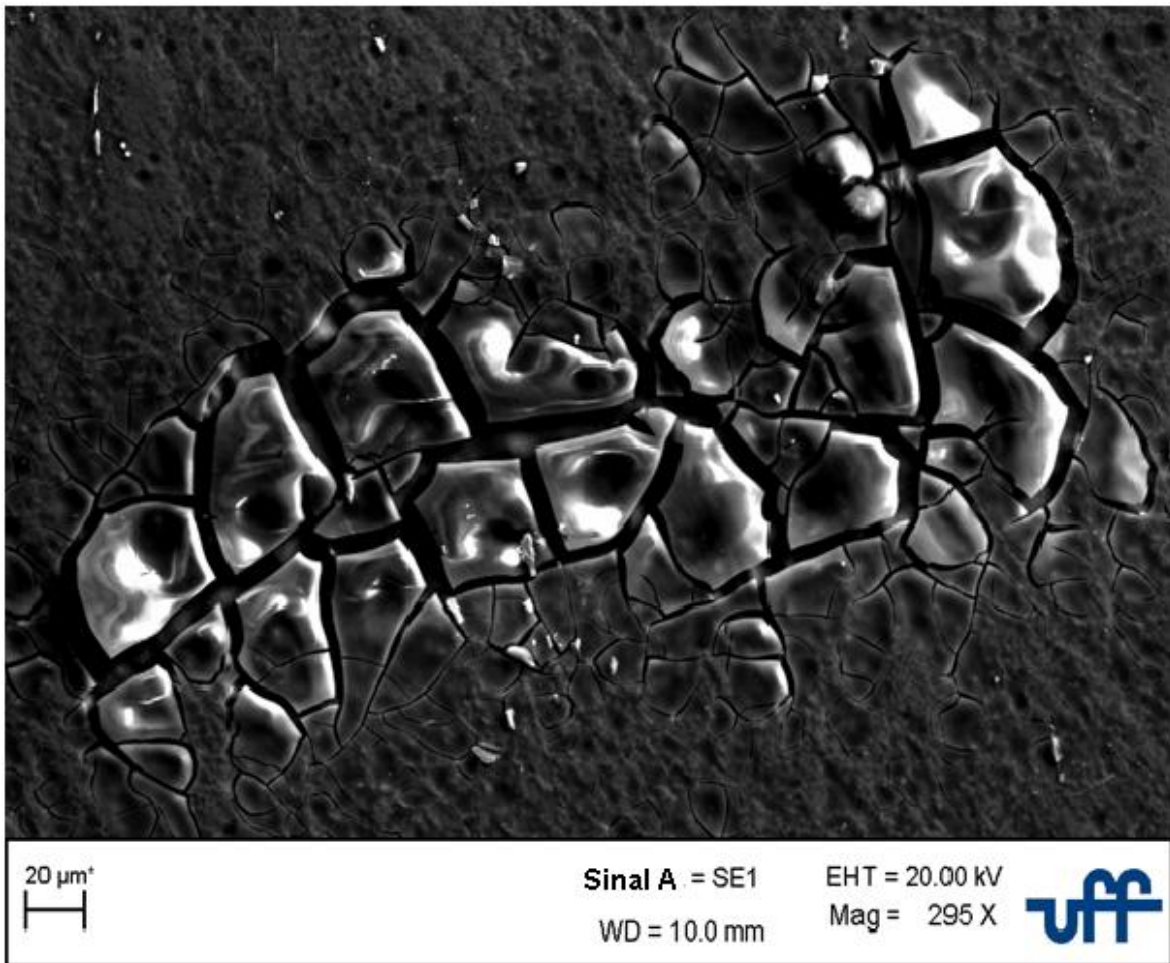


Figura 31 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 295 vezes.

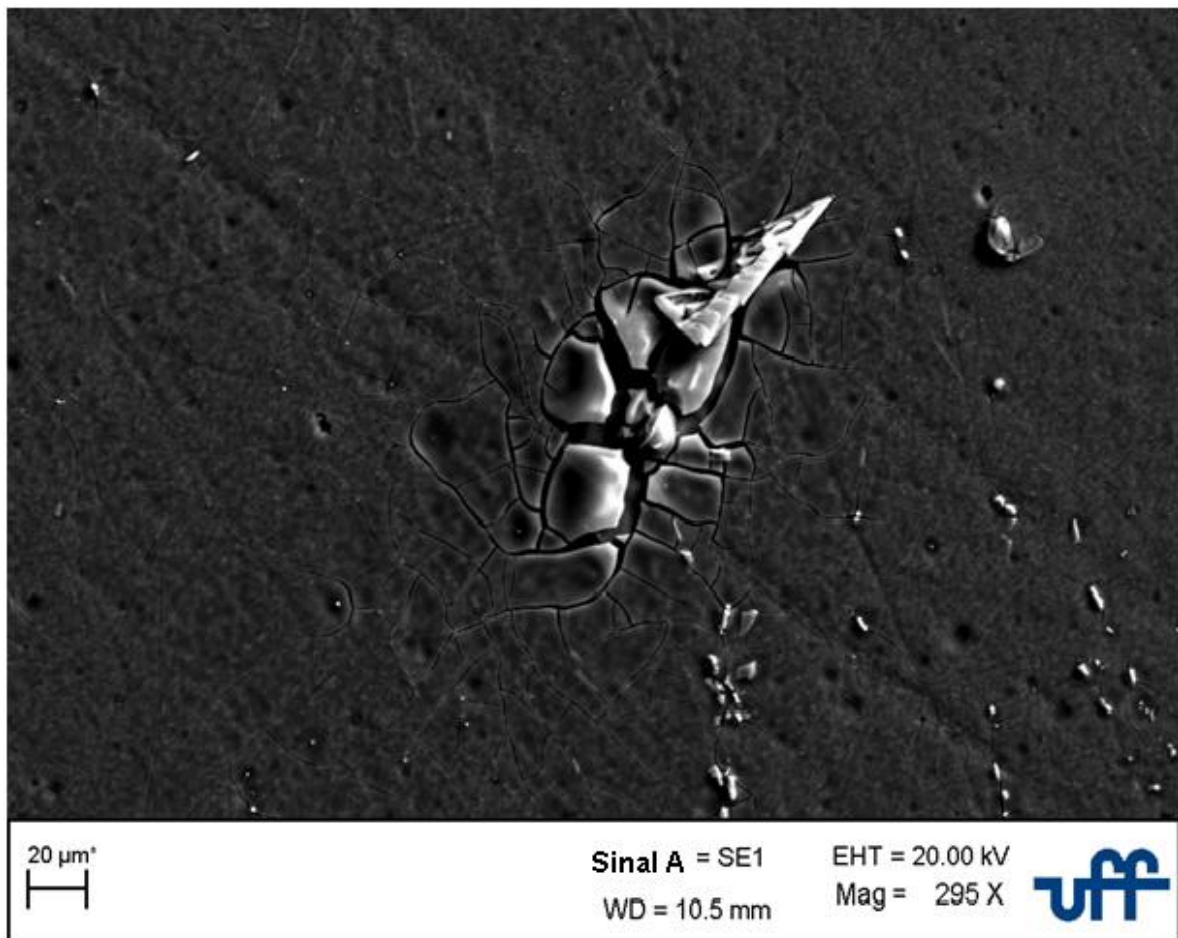


Figura 32 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 (ponto 2) após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 295 vezes.

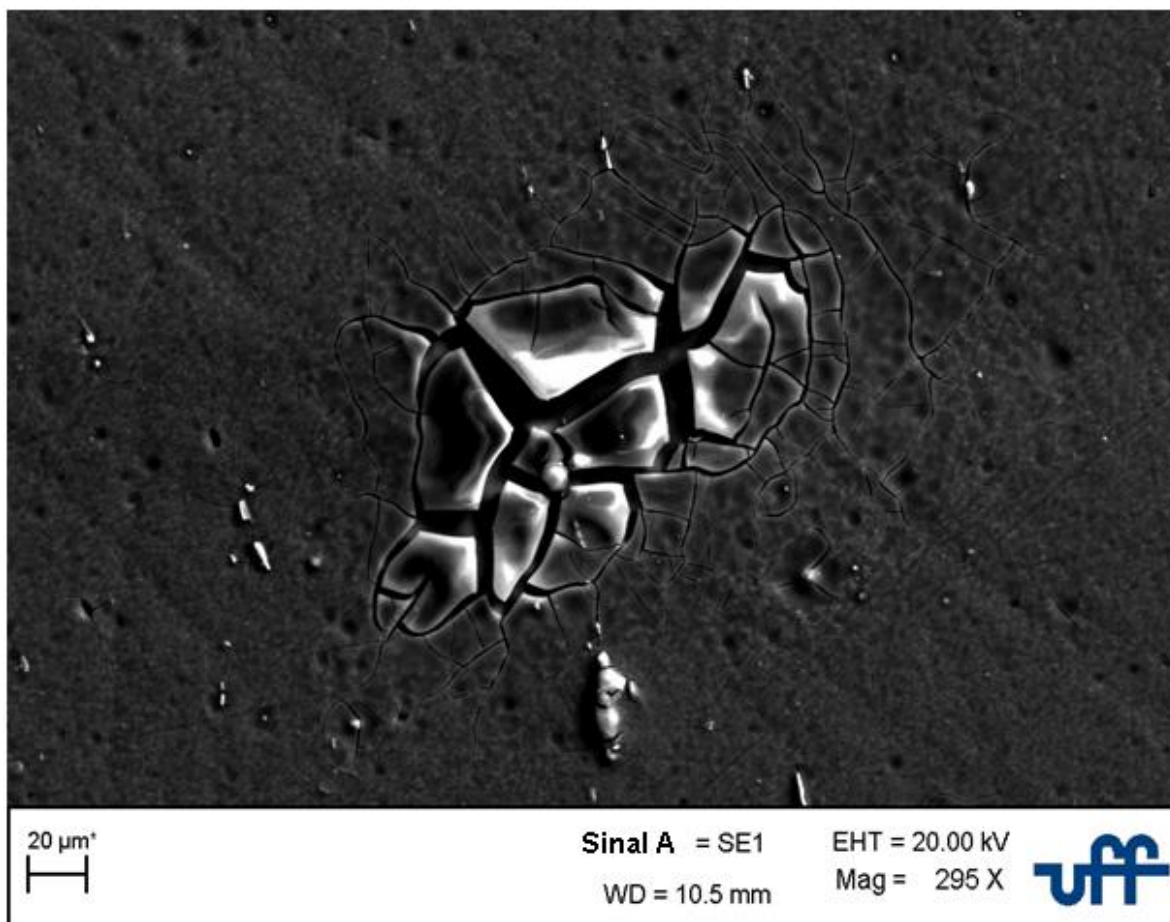


Figura 33 - Amostras posicionadas no porta amostra, para análise no MEV, após ensaio de curva de polarização.



Entende-se então que estes resultados mostram um comportamento contrário aos obtidos através das curvas de polarização indicando um aumento da tendência à corrosão por pites sobre as amostras à medida que se aumenta o tempo de tratamento térmico, sendo que para a amostra 4 a ocorrência de pites foi maior e na amostra 2, menor. Esta contradição pode ser explicada pelo fato de que, nas curvas de polarização, os potenciais de corrosão, quando detectados, são independentes da magnitude e da distribuição dos pites na superfície da amostra sendo necessária apenas a ocorrência do processo anódico localizado e catalisado pelos íons agressivos, como cloreto, para que ocorra o aumento brusco da densidade de corrosão.

6.3.2 Análises morfológicas por SEM após ensaio de curva de polarização em saliva artificial com NaF.

Para tentar compreender porque as amostras imersas em saliva artificial com NaF apresentam menor tendência de corrosão por pites, foram realizadas análises morfológicas da superfície delas de 1 a 4. Nas imagens mostradas nas figuras 34, 35 e 36 podem ser visualizados os pites que são caracterizados por áreas degradadas em locais específicos da amostra. Este tipo de corrosão são típicas de ataques por íons cloreto ou fluoreto [Yun et al., 2010] que estão presentes na saliva artificial. Tanto na figura 34 quanto na figura 35 é possível ver estes pites numa ampliação de 250 vezes, porém a amostra 2 apresenta pites bem menores que as da amostra 1. Quanto a amostra 3, foi necessário obter imagens com ampliações maiores de 350 vezes para detectá-los na superfície da liga. Portanto, pode-se dizer que o tamanho dos pites tendem a diminuir à medida que as amostras são tratadas por 4 e 6 h uma vez que foi necessário maiores ampliações para a detecção dos mesmos. Seguindo esta tendência, para conseguir encontrar os pites sobre a amostra 4 a qual foi tratada termicamente por 12 h, foi necessário realizar ampliações superiores a 2000 vezes. Em uma ampliação de 2000 vezes não foi observado sinal de pites (Figura 37).

Estes somente foram detectados com ampliações de 3500 vezes. (figuras 38 a 41). Deste modo, para esta amostra, além dos pites serem bem menores, eles se encontram mais distantes um do outro.

Figura 34 - Micrografias de SEM da superfície da amostra 1 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 250 vezes.

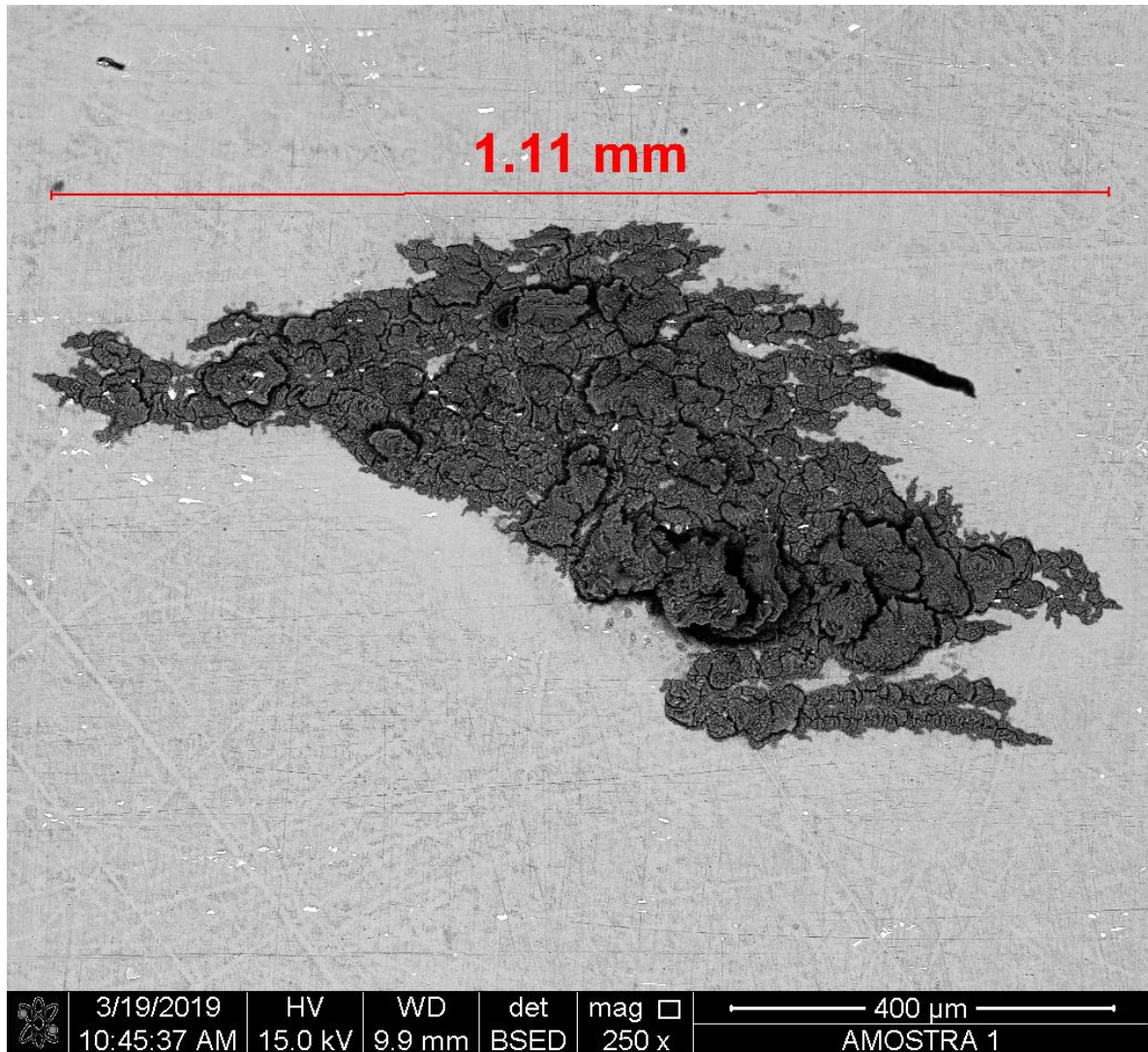


Figura 35 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 2 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 250 vezes.

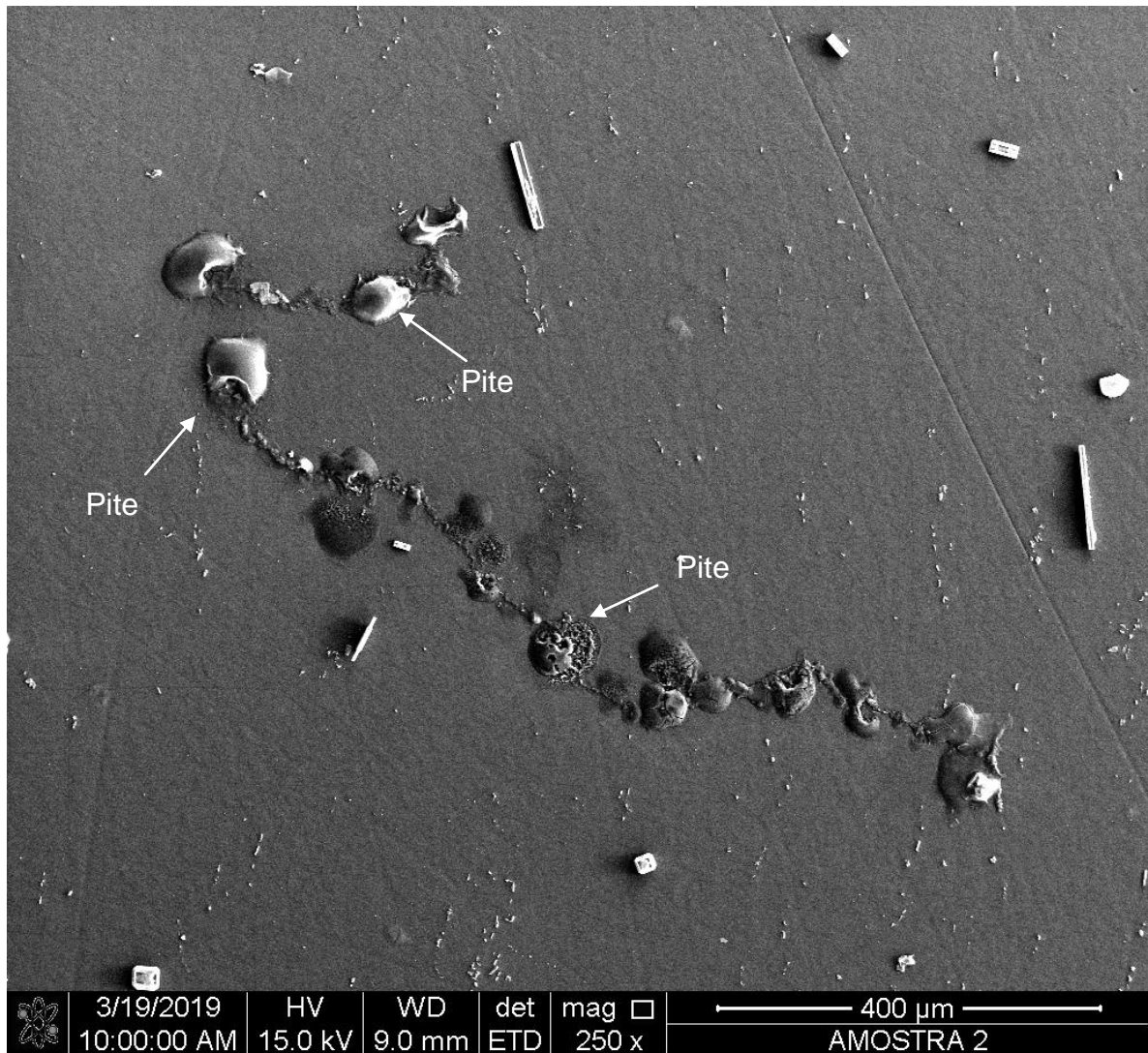


Figura 36 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 3 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 350 vezes.

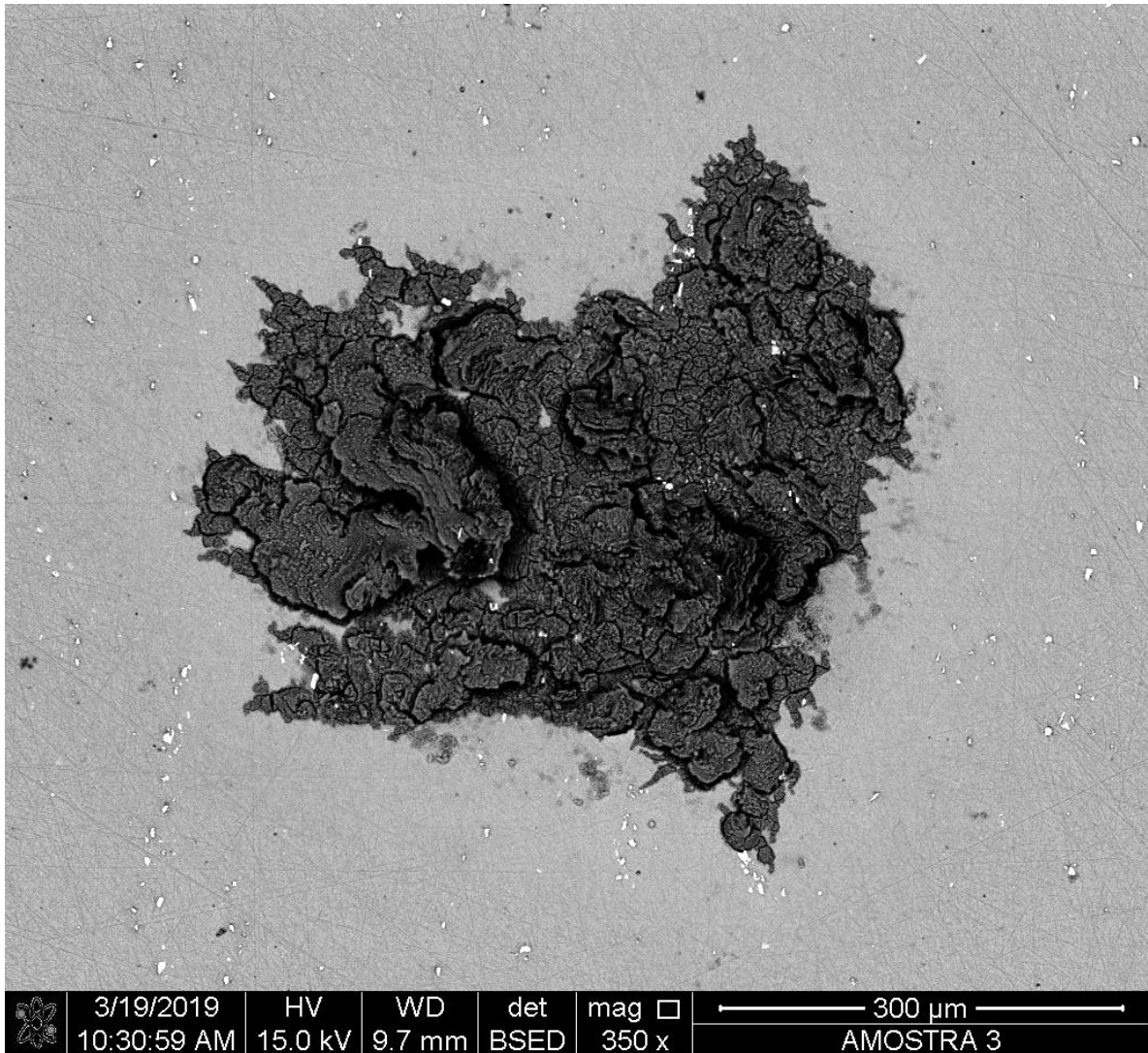


Figura 37 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 2000 vezes.

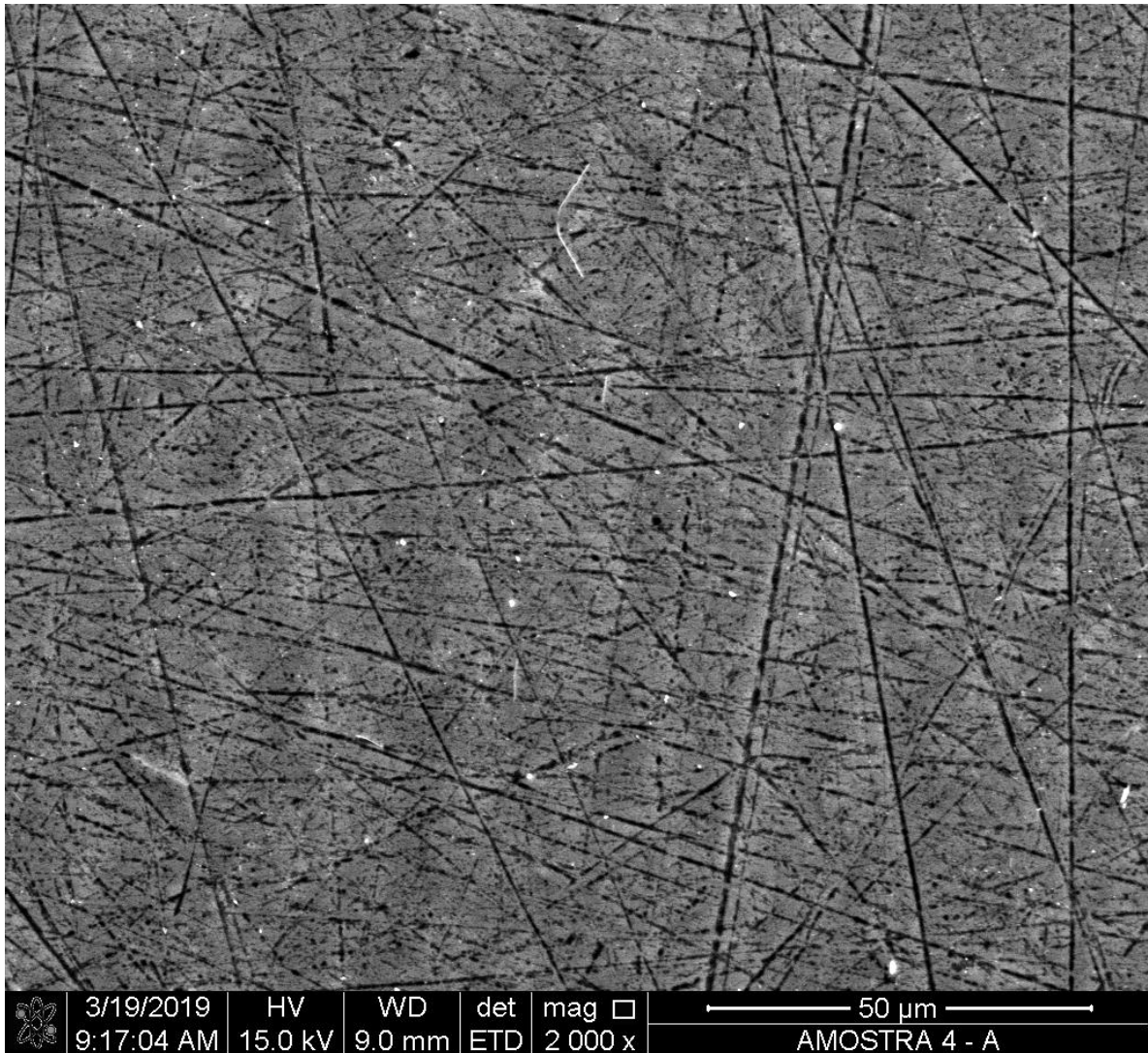


Figura 38 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 3500 vezes.

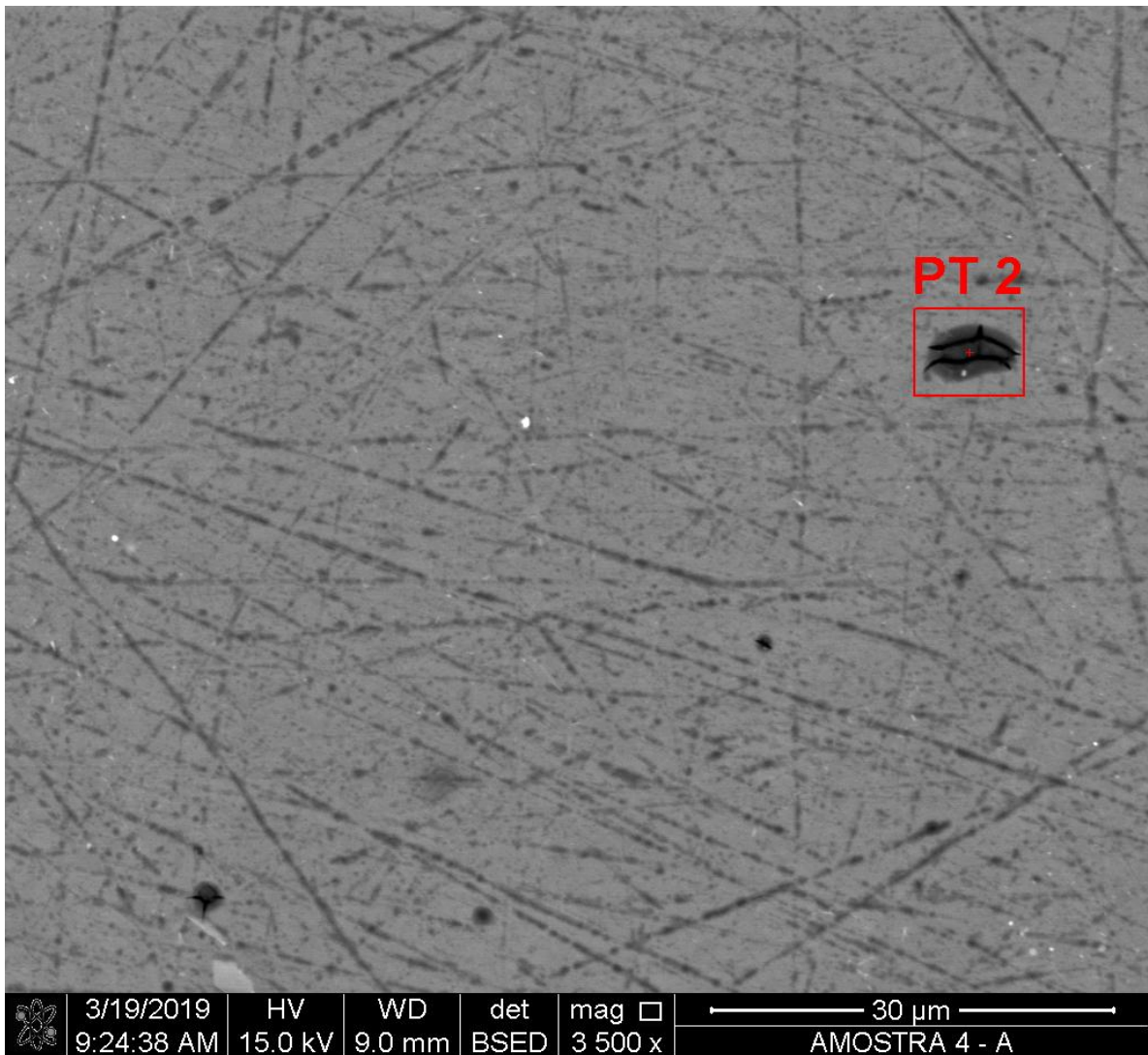


Figura 39 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 3500 vezes.

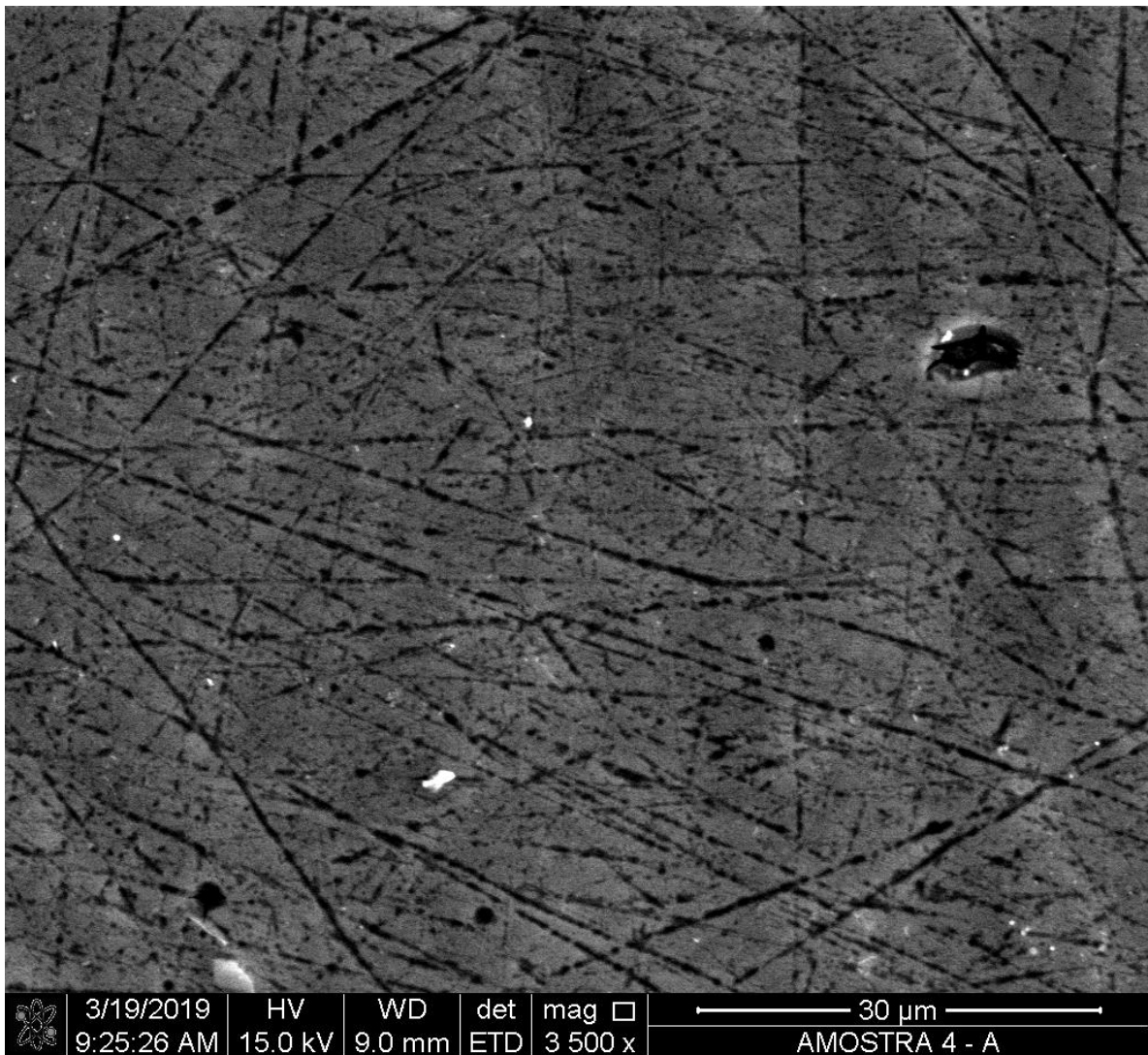


Figura 40 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 3500 vezes.

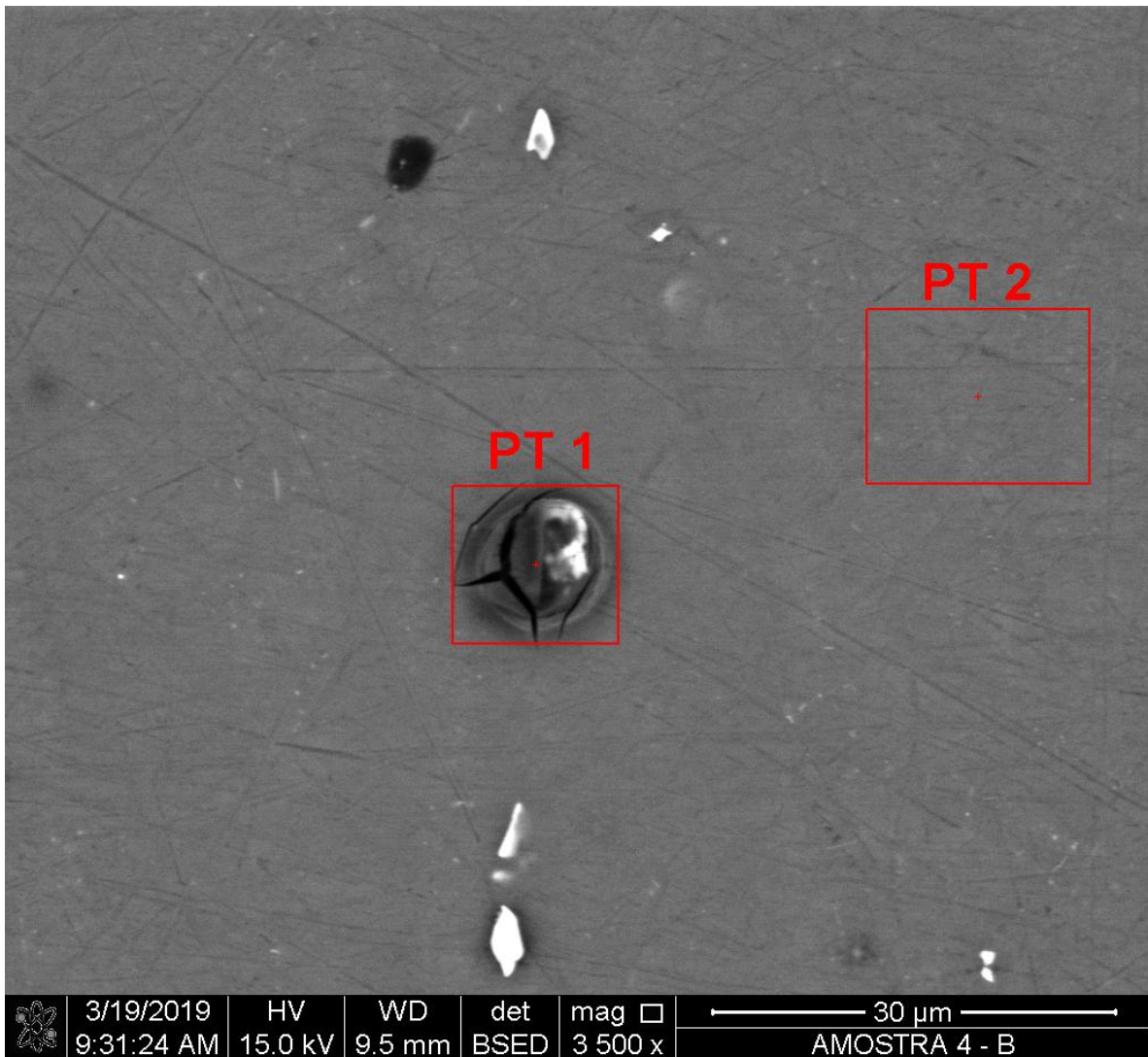
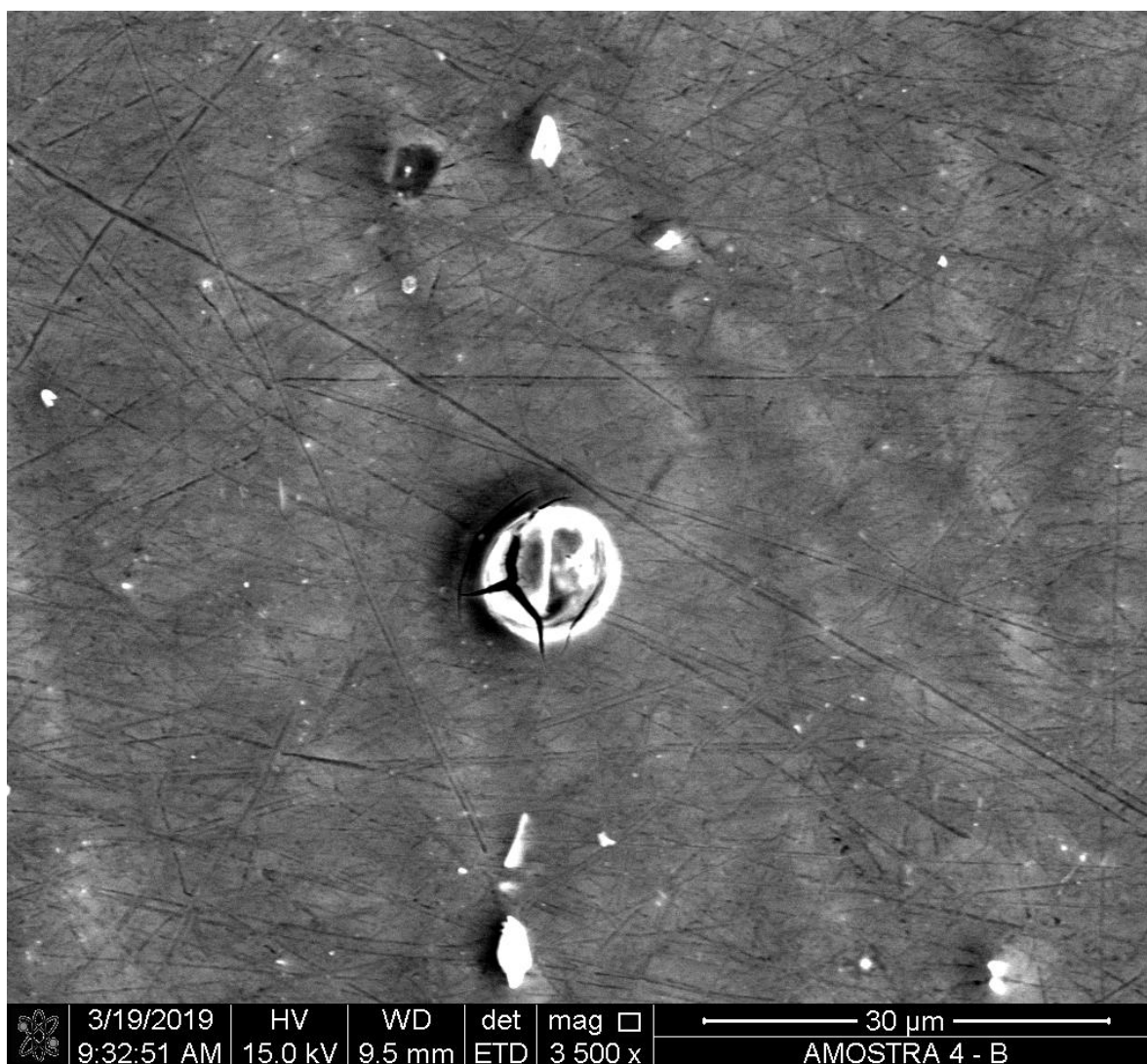


Figura 41 - Micrografias de MEV da superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 3500 vezes.



Estes resultados também indicam tendências contrárias às obtidas pelos ensaios de curva de polarização. Estas imagens de MEV indicam uma diminuição da tendência de ocorrência de incidência de pites sobre a amostra à medida que se aumenta os tempos de tratamento térmico. Para a amostra 4 esta mudança é bem significativa. A menor incidência indica menor tendência por corrosão por pites. Podemos propor que as detecções dos potenciais de corrosão por meio das curvas de polarização são independentes dos tamanhos dos pites e de como estão espalhados pela amostra. Basta haver o processo anódico localizado e catalisado pelo cloreto para que ocorra aumento brusco da densidade de corrosão.

Durante a corrosão do Mg em solução aquosa, os elétrons liberados pela corrosão do magnésio reduzem a água e produzem gás hidrogênio (equação 1) [Yun et al., 2010]. Além disso, outros estudos da composição dos filmes sobre magnésio e suas ligas formados em soluções de NaCl mostram a presença de cloretos de magnésio e hidróxi-cloretos na camada de $Mg(OH_2)$ indicando que a introdução de Cl^- é precursora da quebra do filme. É provável, portanto, que a quebra ocorra em um ponto fraco do filme superficial onde a migração de Cl^- tenha causado um aumento na solubilidade do $Mg(OH_2)$ [Williams, 2008].

6.4 Análises da composição química dos produtos de corrosão por EDS

6.4.1 Análises químicas pontuais de EDS

A realização da microanálise elementar por EDS foi realizada nas amostras de número 2 a 4, após os ensaios de curva de polarização, em solução de saliva artificial com a presença de NaF. Foram escolhidas duas regiões nas superfícies das amostras para a obtenção dos resultados representadas por PT1 (região escura associada ao pite) e PT2 (região sem corrosão) (Figuras 42 a 50).

Na imagem SEM da superfície da amostra 2 (Figura 42), observa-se no PT1 a formação de um ponto de corrosão e o perfil dos elementos químicos deste mesmo ponto (Figura 43) indicam a forte atuação dos íons Cl^- e pequena parcela de S provenientes da solução de saliva artificial no processo de corrosão neste ponto. Já na região do PT2, constata-se a presença majoritária de Mg (figura 44) da superfície do filme óxido em uma região onde o processo de corrosão é nulo.

Figura 42 - Regiões em que foram feitas análises de EDS na superfície da amostra 2 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 2000 vezes.

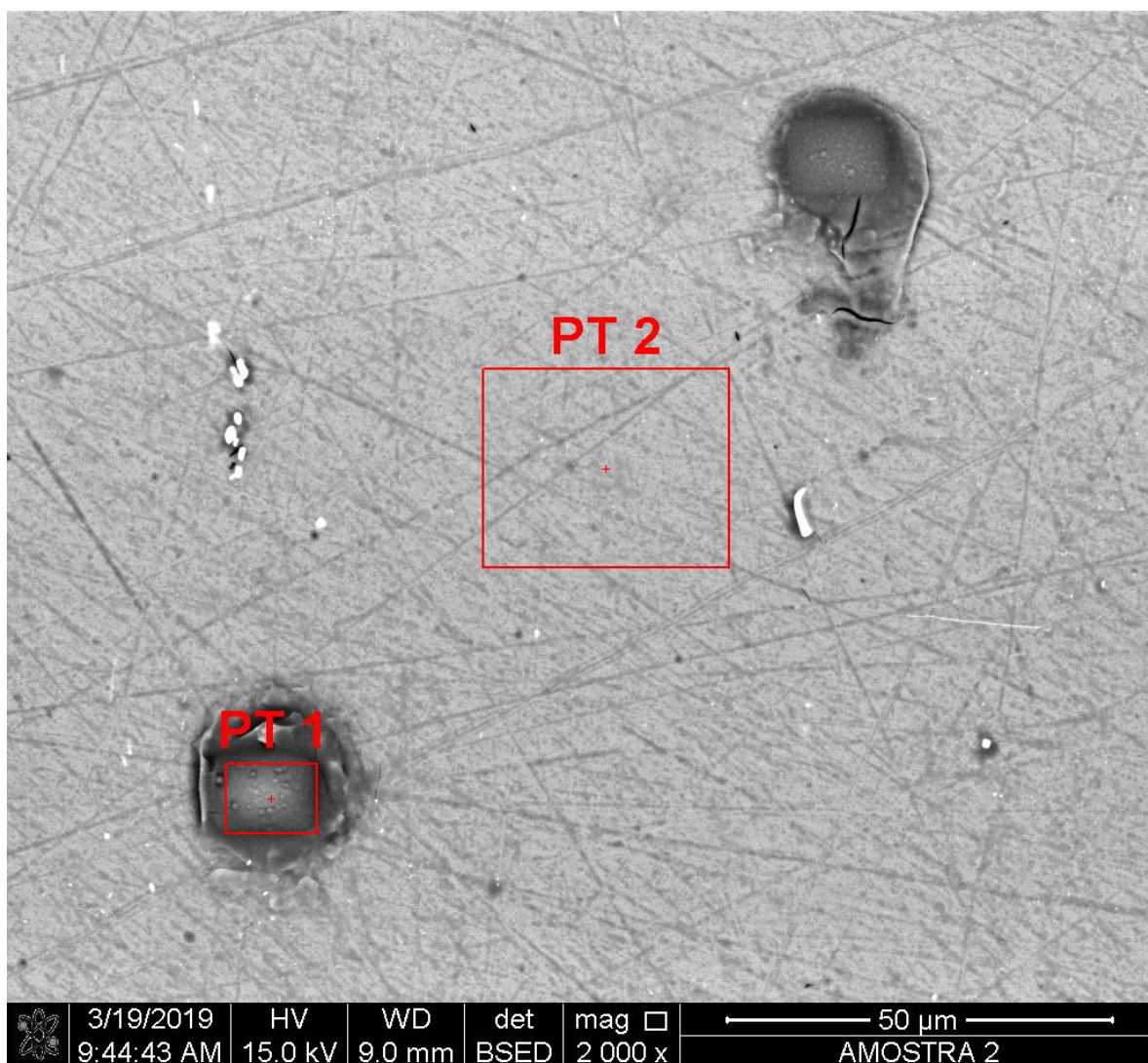


Figura 43 – Resultados de EDS no ponto 1 (PT1) na superfície da amostra 2 (imagem mostrada na figura 42) após o experimento de curva de polarização.

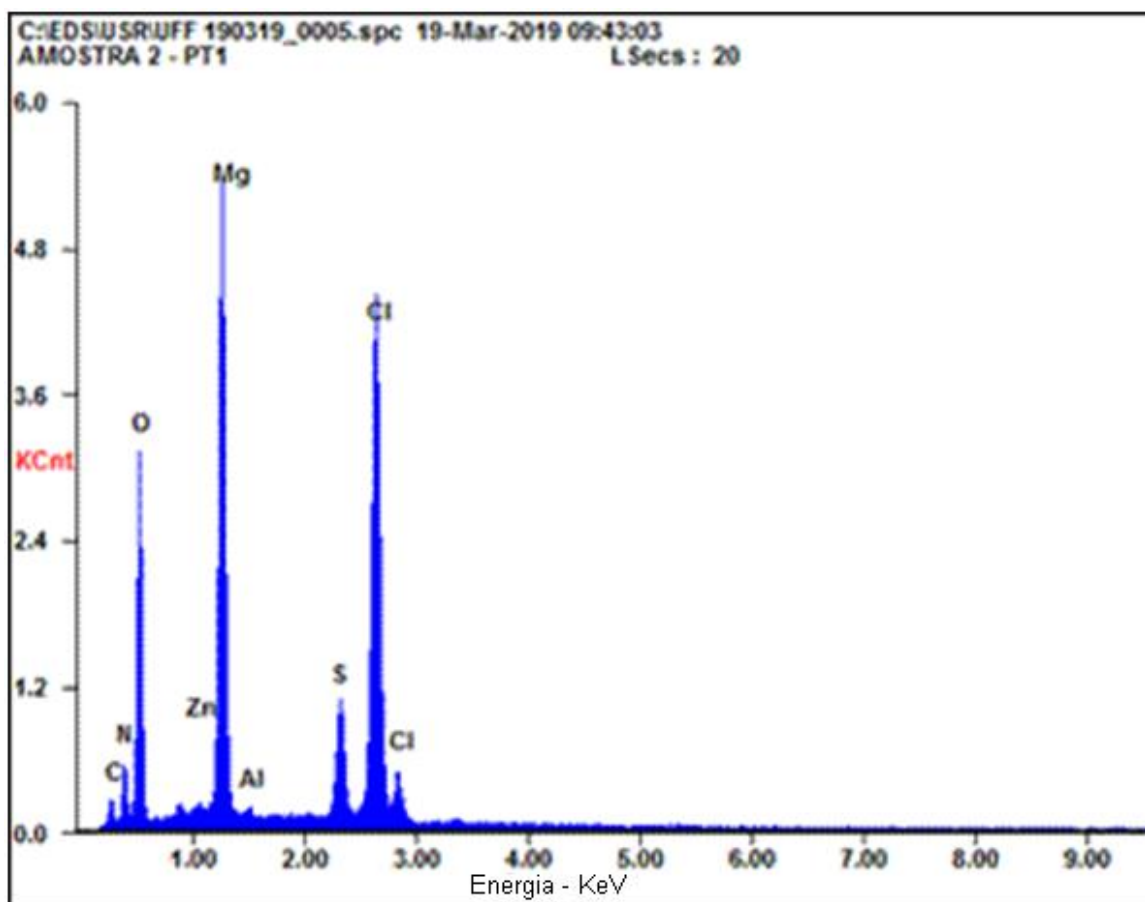
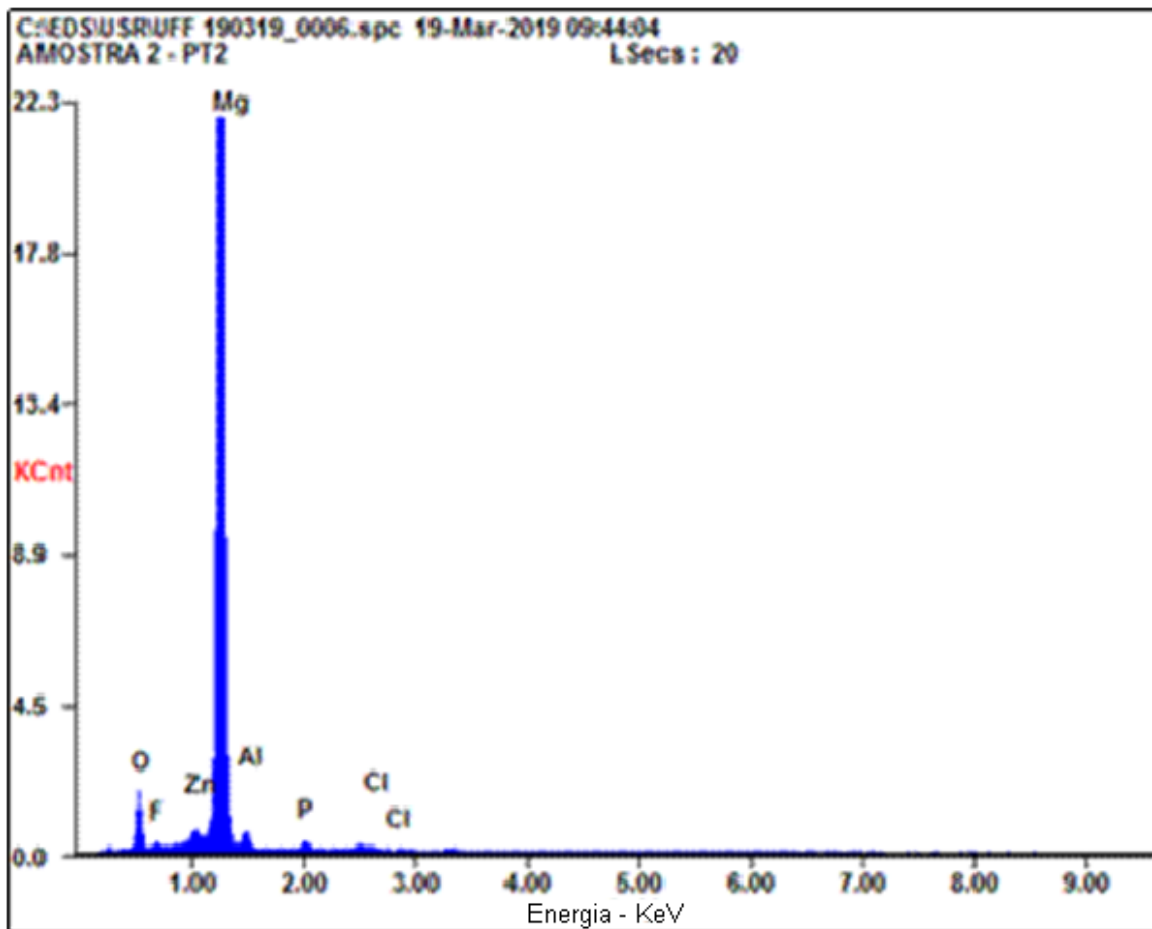


Figura 44 - Resultados de EDS no ponto 2 (PT2) na superfície da amostra 2 (imagem mostrada na figura 42) após o experimento de curva de polarização.



As figuras 45, 46 e 47 mostram as regiões em que foram feitas as análises EDS na superfície da amostra 3 assim como o perfil dos elementos químicos em PT1 e em PT2, respectivamente.

No PT1 da figura 45, observa-se uma região de corrosão em estágio mais avançado e os resultados de EDS da figura 46 para este ponto mostram presença majoritária de Mg da própria composição da liga e grande presença de C com traços de Cl⁻, S e K, que são provenientes da solução de saliva artificial e atuam agressivamente no processo de corrosão. Nos resultados de EDS para o PT2 na figura 47 observa-se a presença majoritária de Mg derivado do filme óxido e Al e Zn que são os elementos de liga.

Figura 45 - Regiões em que foram feitas análises de EDS na superfície da amostra 3 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 2500 vezes.

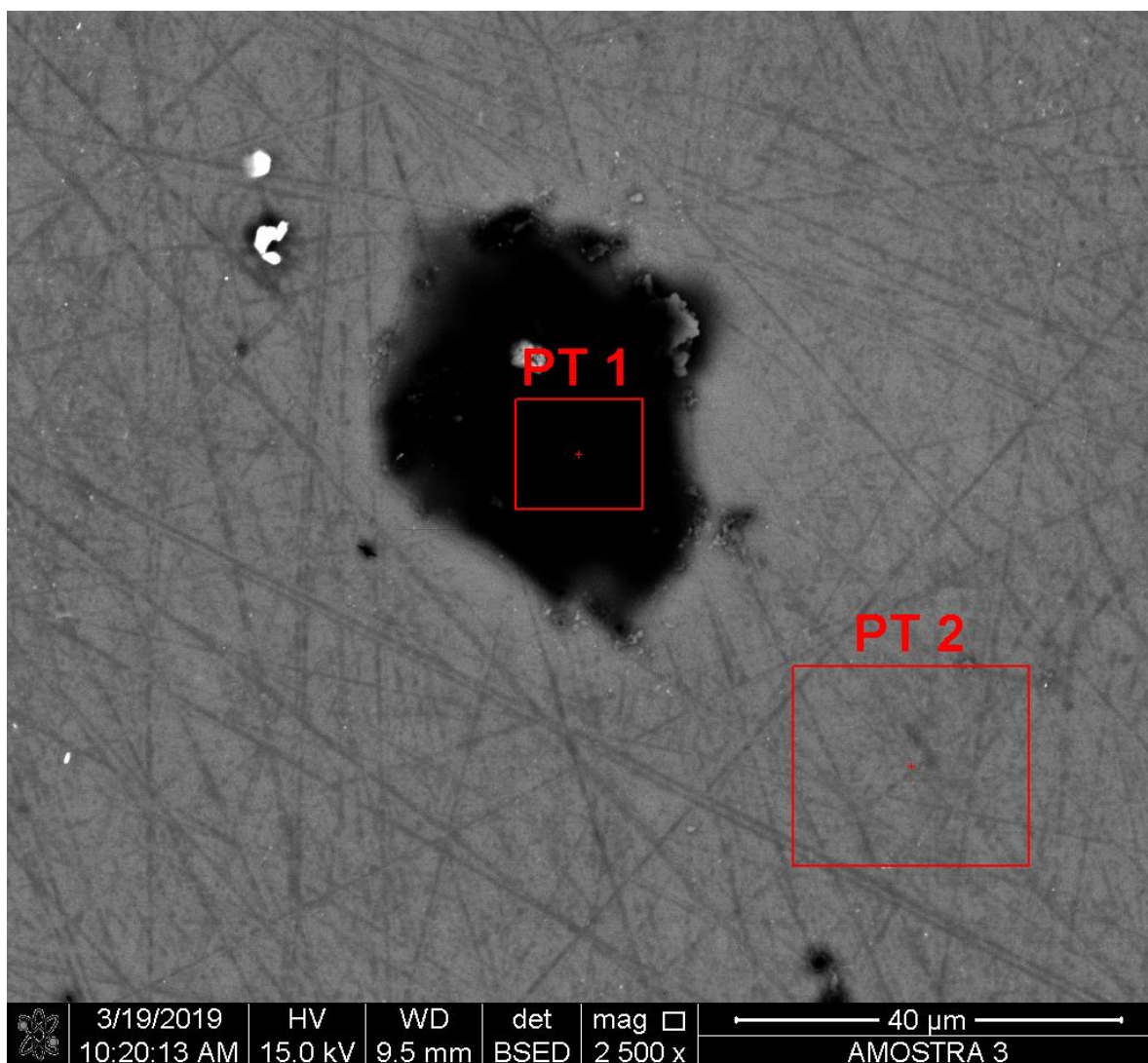


Figura 46 - Resultados de EDS no ponto 1 (PT1) na superfície da amostra 3 (imagem mostrada na figura 45) após o experimento de curva de polarização.

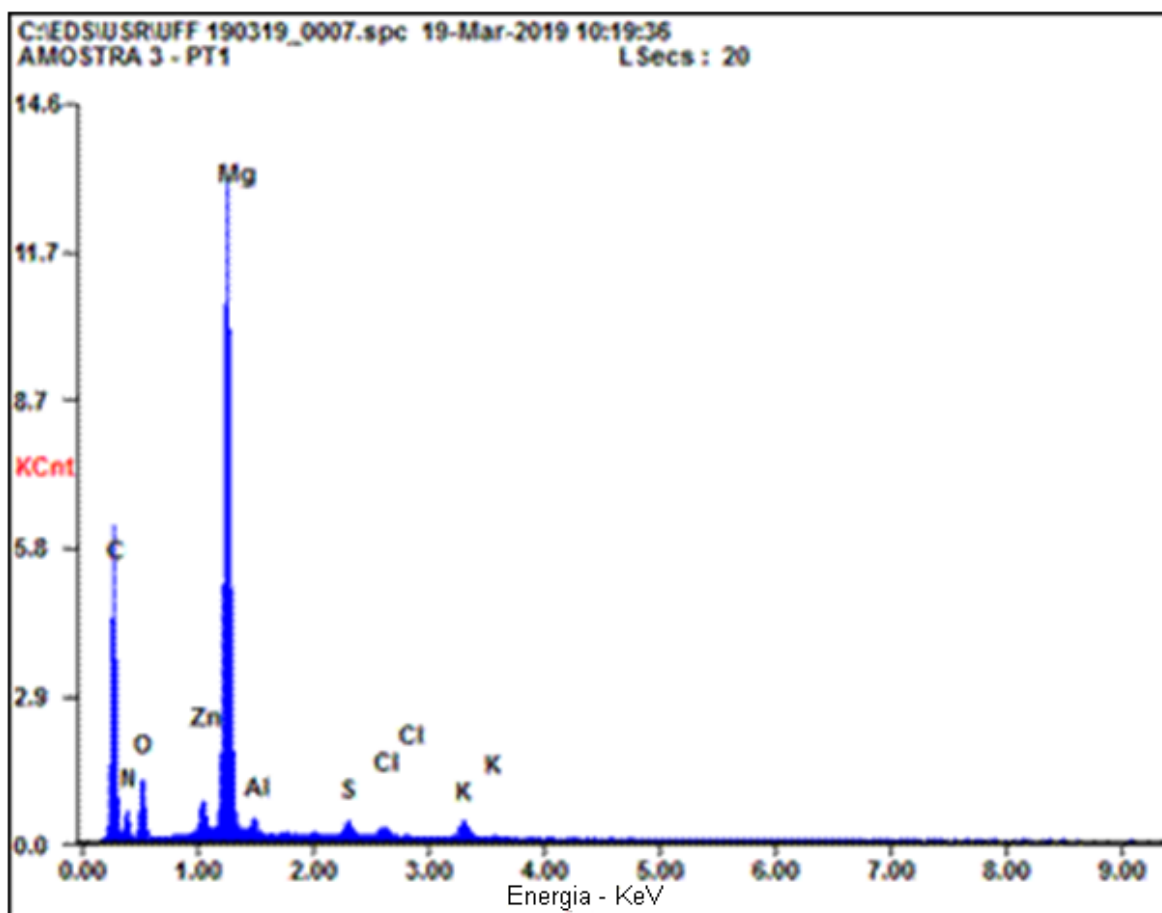
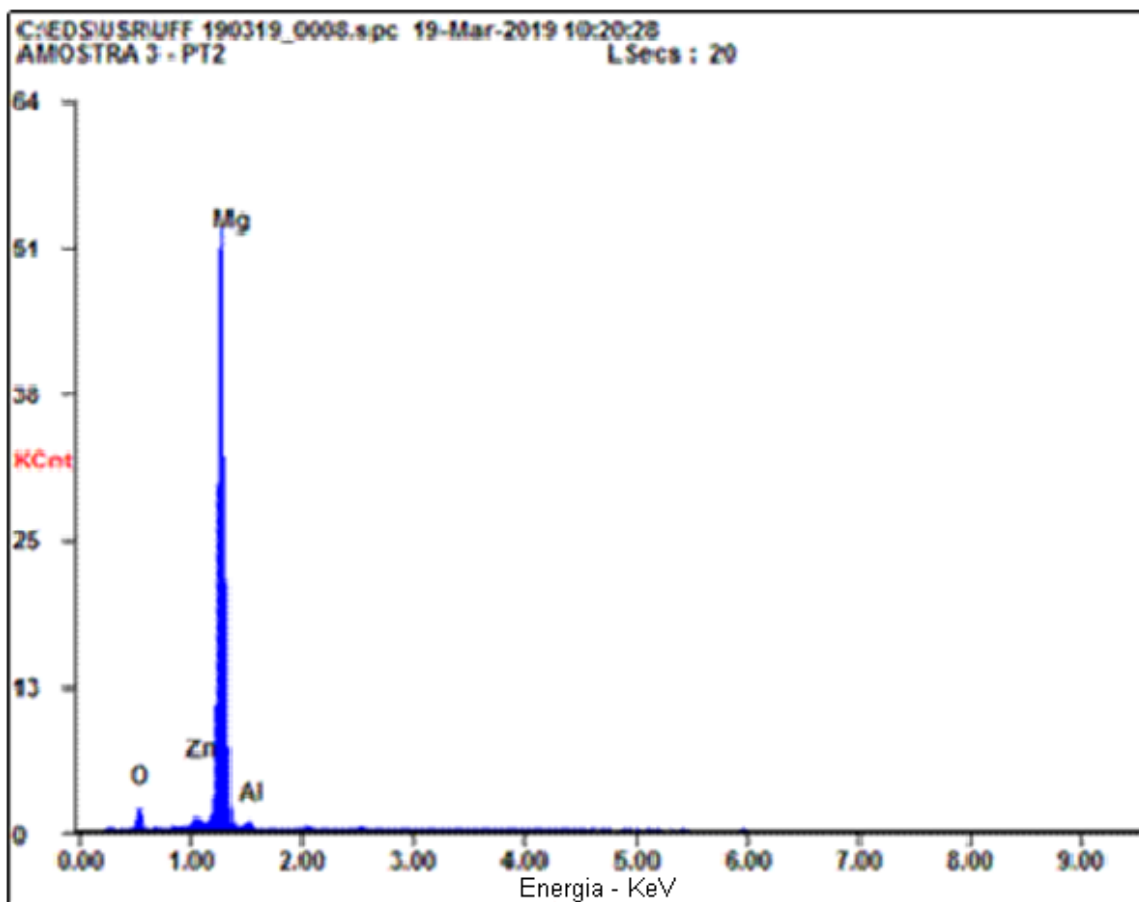


Figura 47 - Resultados de EDS no ponto 2 (PT2) na superfície da amostra 3 (imagem mostrada na figura 45) após o experimento de curva de polarização.



Nas figuras 48 a 50 estão representados os pontos PT1 e PT2 da superfície da amostra 4 e os resultados de EDS para estes respectivos pontos.

Os resultados de EDS na figura 49, ponto PT1, mostram a formação de um ponto de corrosão cuja composição química é de Mg . Existem também traços de P provenientes da solução de saliva artificial. Nota-se pelos resultados de EDS a menor presença de íons agressivos (em PT1) na amostra 4 em comparação aos outros PT1 (pites) das amostras 2 e 3.

Nos resultados de EDS na figura 50, região PT2, da amostra 4, observa-se a presença majoritária de Mg proveniente do filme óxido e da liga e Al e Zn dos elementos de liga, assim como nos outros PT2 (região livre de corrosão) das amostras 2 e 3.

Figura 48 - Regiões em que foram feitas análises de EDS na superfície da amostra 4 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 3500 vezes.

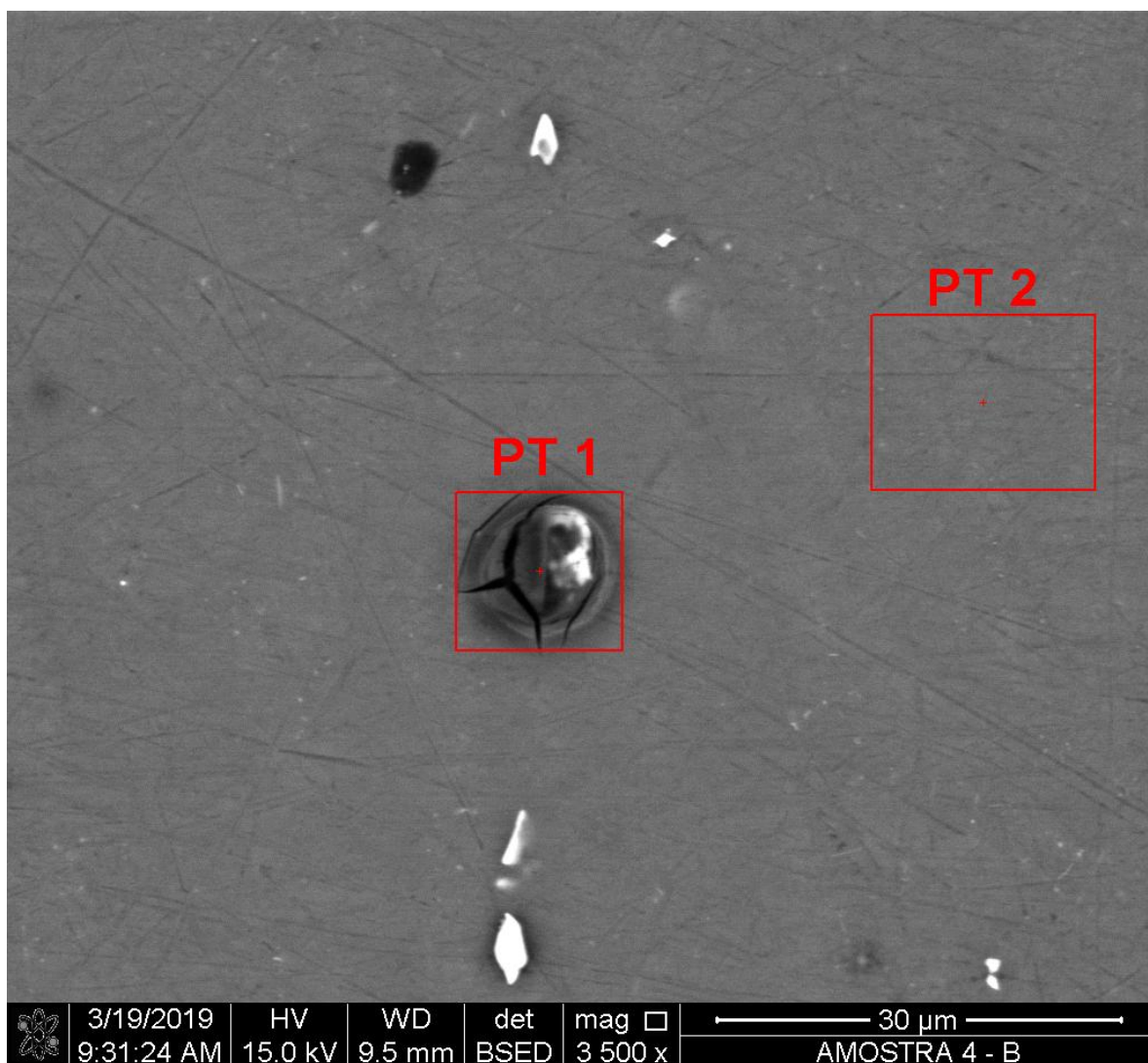


Figura 49 - Resultados de EDS no ponto 1 (PT1) na superfície da amostra 4 (imagem mostrada na figura 48) após o experimento de curva de polarização.

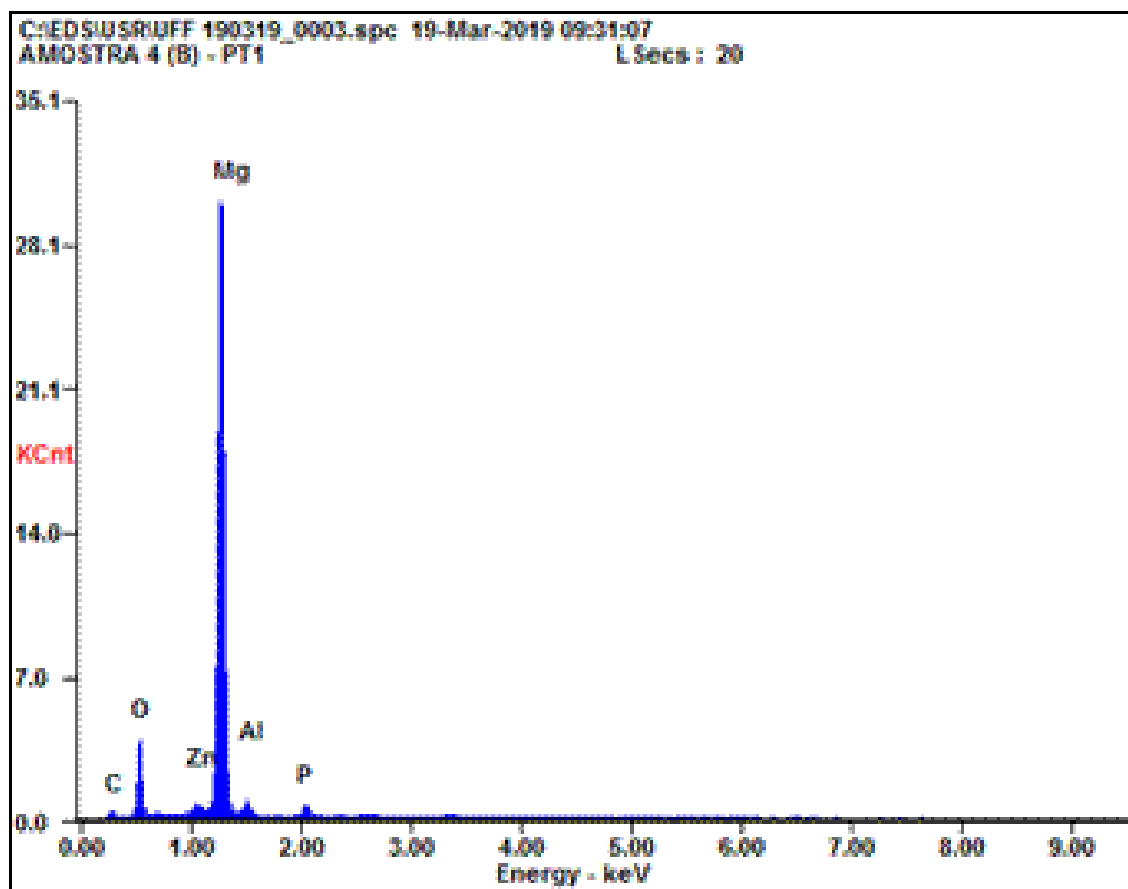
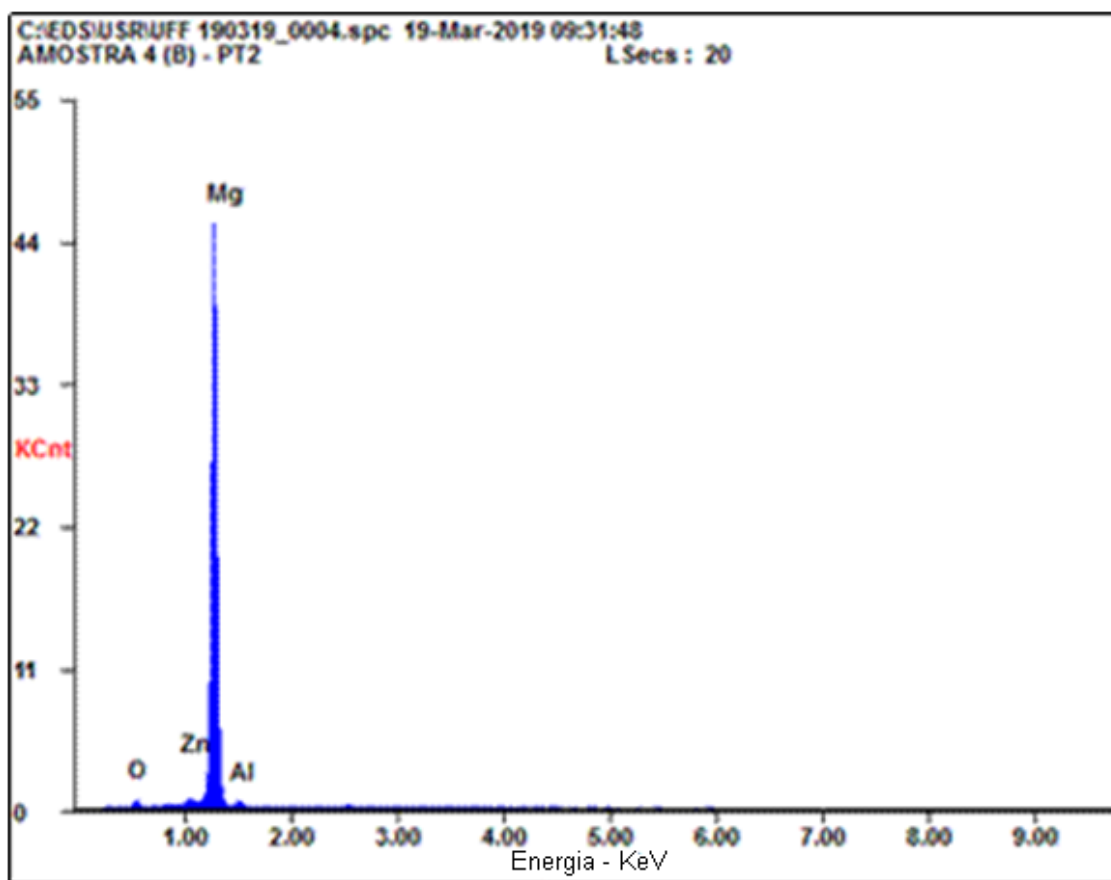


Figura 50 - Resultados de EDS no ponto 2 (PT2) na superfície da amostra 4 (imagem mostrada na figura 48) após o experimento de curva de polarização.



Entende-se que com os resultados de EDS, houve uma redução do ataque dos íons agressivos Cl, K, P, S provenientes da solução de saliva artificial, na amostra tratada termicamente por 12 horas, que em concordância com os resultados do MEV, apresentou melhor resistência à corrosão.

5.4.2. Análises de mapas químicos obtidos por EDS nas regiões dos pites.

Os resultados dos mapas químicos obtidos por EDS após ensaio de curva de polarização das amostras 2, 3 e 4 são apresentados nas figuras 51 e 52, nas quais são mostradas as distribuições de cada elemento químico referente à liga de magnésio ou ao processo de corrosão.

Nos resultados dos mapas químicos da figura 51 referente a um pite da amostra 2 observa-se a atuação dos íons agressivos como Cl e S, provenientes

da solução de saliva artificial, devido às suas elevadas concentrações mapeadas no referido ponto de corrosão.

Já nos mapas da figura 52, os resultados mostram grande concentração de O e P derivados da solução de saliva artificial em um ponto de corrosão mais avançado da amostra 3, com redução do ataque dos íons Cl^-

Nota-se na figura 51 no mapa químico do Al, no ponto de corrosão da amostra 2, uma região concentrada do mesmo elemento que pode ser caracterizada como a inclusão MnAl_2 [Pardo et al., 2008]. Em soluções que contenham íons Cl^- a corrosão localizada ocorre preferencialmente ao entorno destas inclusões, as quais formam um par galvânico com a matriz Mg [Pardo et al., 2008].

Figura 51 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da amostra 2 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 2000 vezes.

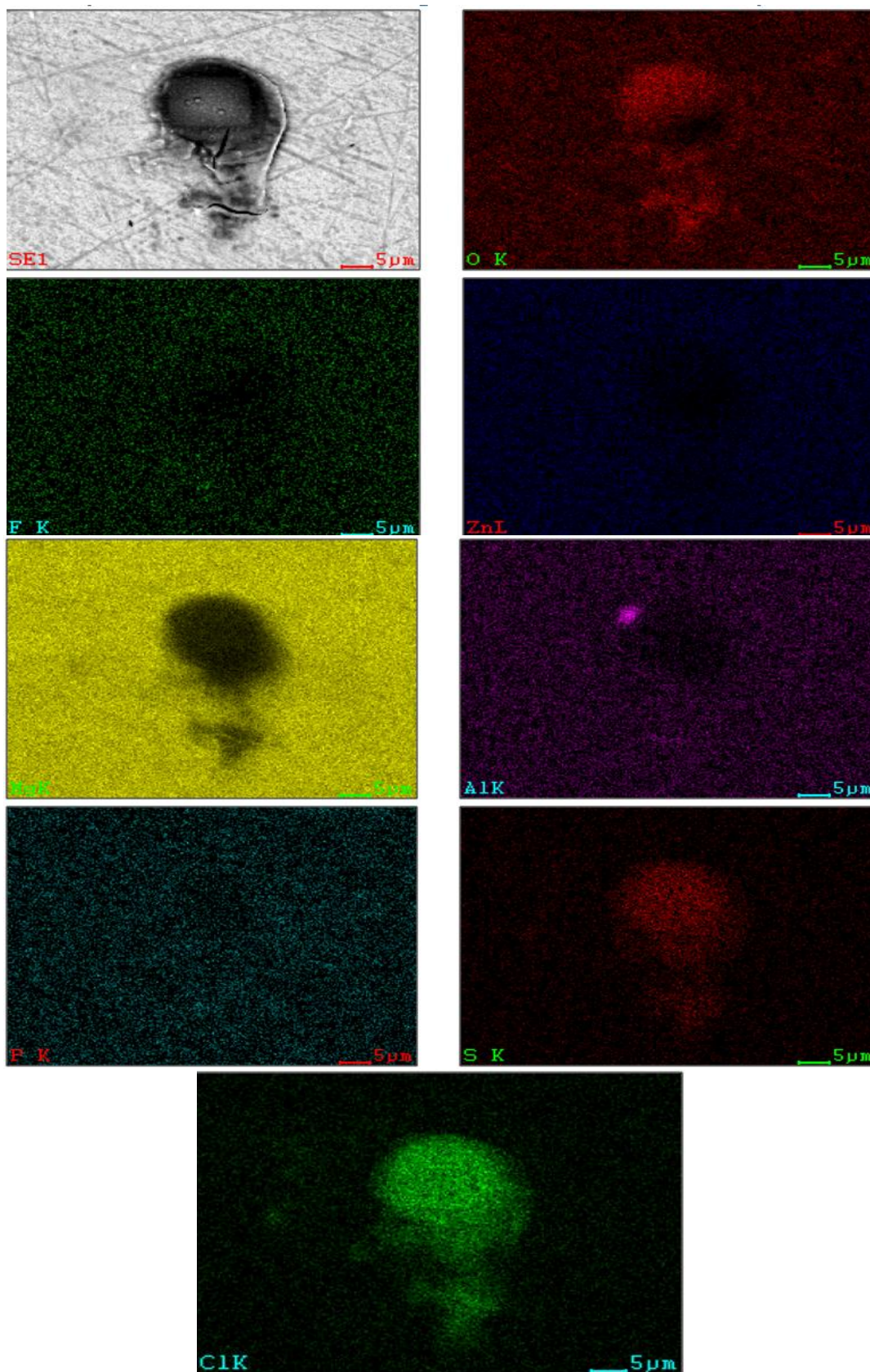
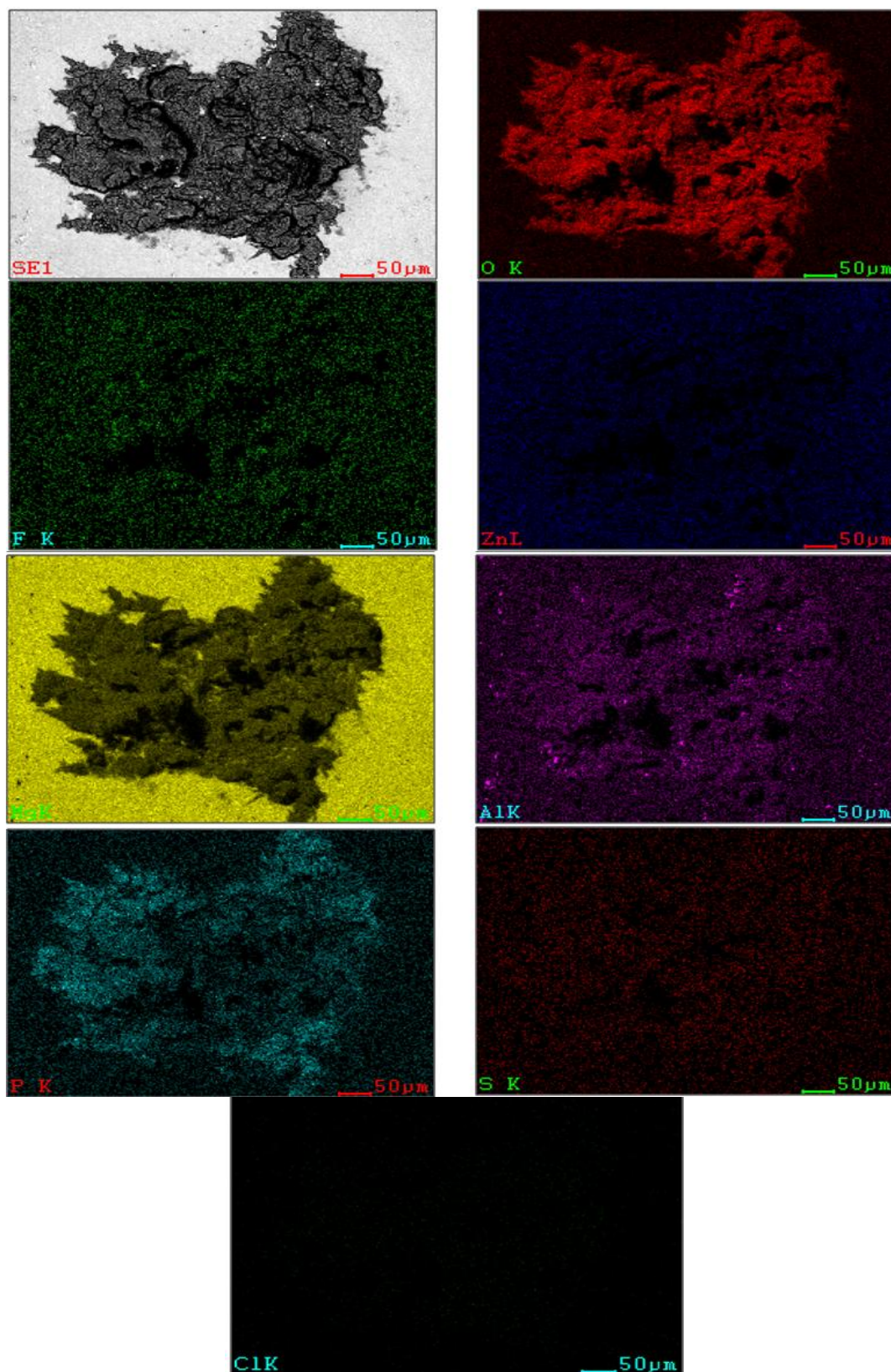


Figura 52 - Mapas químicos obtidos por EDS na superfície da amostra 3 após o experimento de curva de polarização. Ampliação de 350 vezes.



Os resultados dos mapas químicos mostram também uma redução dos íons agressivos S e Cl com o aumento do tempo de tratamento térmico de 6 para 12 horas, em concordância com os resultados do MEV que indicaram aumento da resistência à corrosão com o aumento do tempo do tratamento térmico.

6.5 ICP OES

As análises dos íons dissolvidos na solução de saliva artificial sem NaF provenientes da liga AZ31 foi realizada por meio de ICP OES. Este ensaio não foi realizado para solução com NaF devido ao fato dos íons flúor atacarem quimicamente os tubos de coleta de vidro que são acoplados ao aparelho para análise das amostras. Para a análise destes íons utilizou-se o método da curva analítica na determinação dos elementos.

Os valores obtidos da concentração dos íons metálicos obtidos pela análise das alíquotas em cada intervalo de tempo (1, 5 e 10 horas) para as amostras tratadas por 4 e 12 horas, são apresentados na tabela 10 e 11 e no gráfico da figura 53.

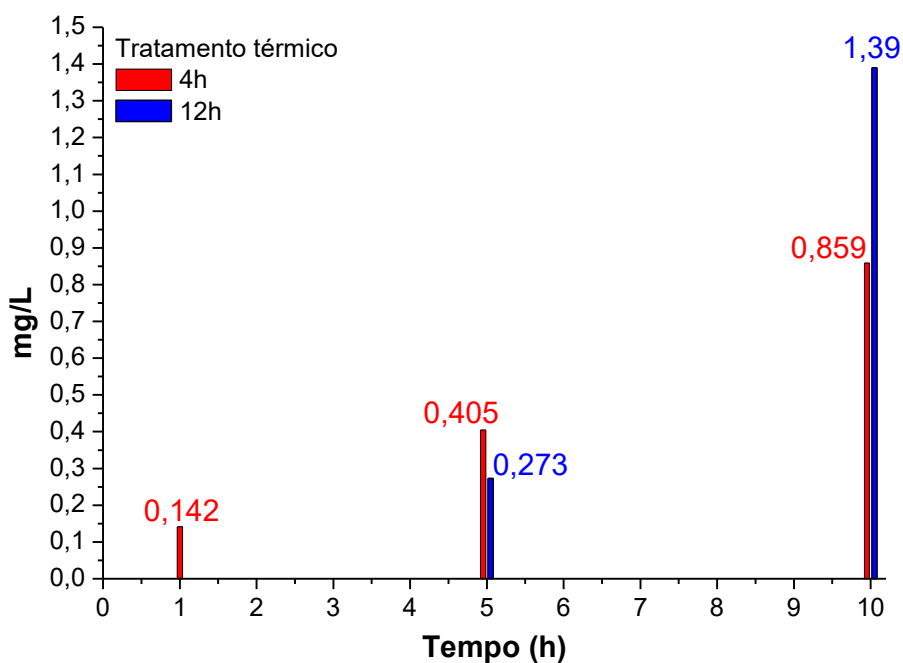
Tabela 10 - Concentração dos íons metálicos durante imersão da amostra 2 na solução de saliva artificial

Tratamento térmico 4 horas - Concentração dos íons metálicos (mg/L)			
Intervalo de coleta (horas)	Al	Mg	Zn
0 (branco)	0	0	0
1	0	0,142	0
5	0	0,405	0
10	0	0,859	0

Tabela 11 - Concentração dos íons metálicos durante imersão da amostra 4 em solução de saliva artificial.

Tratamento térmico 12 horas - Concentração dos íons metálicos (mg/L)			
Intervalo de coleta (horas)	Al	Mg	Zn
0 (branco)	0	0	0
1	0	0	0
5	0	0,273	0
10	0	1,39	0

Figura 53 - Gráfico da Evolução da Dissolução do íon metálico Mg na solução de saliva artificial.



Pode ser observado nas tabelas 10 e 11 e na figura 53 a presença de íons Mg^{2+} provenientes da corrosão da amostra 4 (tratada termicamente por 12 h a 220 °C) depois de 5 horas enquanto que para amostra 2 (tratada termicamente por 4h a 220 °C), estes íons foram detectados por ICP em 1h. Se estes resultados forem analisados por este ponto de vista, eles são coerentes com os eletroquímicos, ou seja, à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta a resistência à corrosão se torna maior, porém a amostra 4 mostrou uma dissolução maior dos

íons de magnésio a partir da quinta hora até a décima hora em solução de saliva artificial, como visto no gráfico da figura 53. Portanto, este resultado final não foi confirmado pelos ensaios eletroquímicos.

Este resultado controverso pode ser baseado no fato de que a diminuição da densidade de grãos pode compensar na incompatibilidade da interface óxido/metal base através da diminuição do estresse compressivo que, de outra forma, deveria provocar rachaduras no filme de óxido. Deste modo, um filme de óxido mais estável sobre a superfície da liga de magnésio com grãos finos pode melhorar a resistência à corrosão [Song and Xu, 2012, Op'Thoog et al., 2008, Liao et al., 2012]. Porém, segundo Song et al. [2012], existe uma lacuna com evidências suficientes que suportem esta interpretação, sendo, desta forma, necessário mais pesquisas para verificar isto. Neste trabalho o tempo de tratamento térmico a 220 °C favorece o aumento do tamanho dos grãos e a diminuição da maclas [Fernandes, 2018], portanto, talvez tenha ocorrido uma maior incompatibilidade da interface óxido/metal base através do aumento do estresse compressivo para esta situação onde amostra foi envelhecida por mais tempo. Pode ser proposto que as medidas eletroquímicas não foram capazes de detectar este estresse da interface.

Nestas análises de ICP não foram identificados íons de Al e Zn dissolvidos, por outro lado, o pH das soluções analisadas foi crescente (Tabela 12 e 13 e o gráfico da figura 54). A medida do pH é um parâmetro importante que deve ser monitorado porque esta associado com a reação de desprendimento de hidrogênio (reação 1, na seção 5) uma vez que esta substância em excesso pode apresentar toxicidade para o ser humano [Yun et al., 2010]. Este parâmetro é importante também porque quanto mais básica for a solução, maior será o poder de repassivação do metal pela solução garantindo uma proteção extra contra corrosão [Yun et al., 2010].

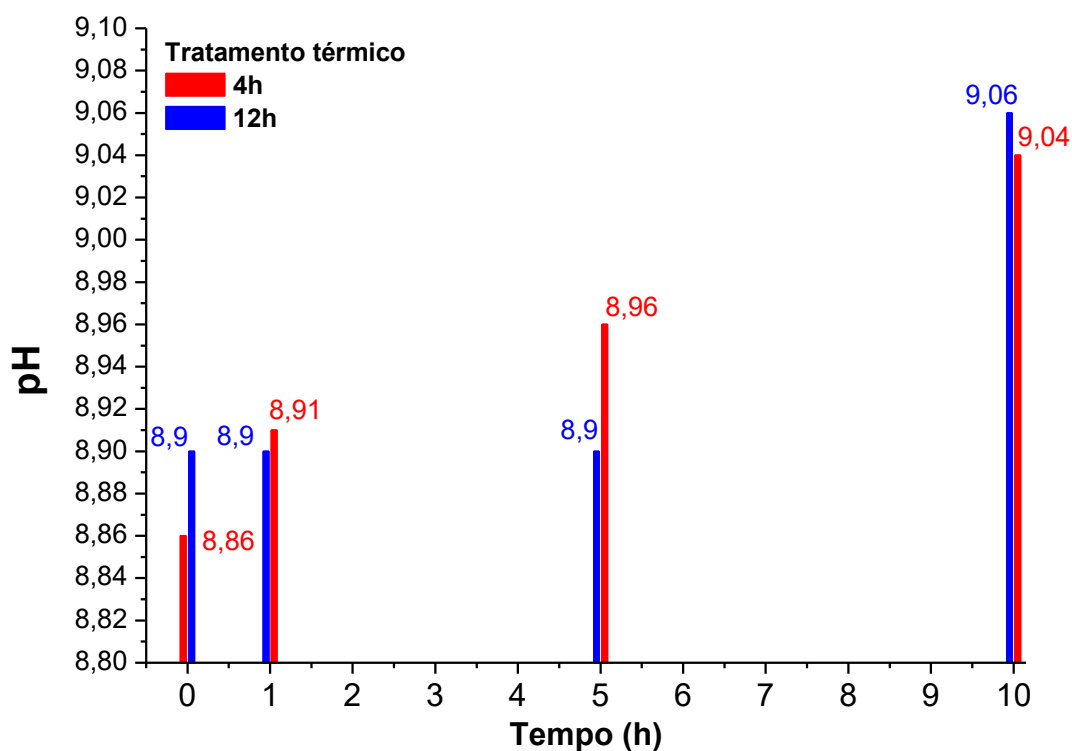
Tabela 12 - Evolução do pH da solução de saliva artificial durante imersão da amostra 2.

Tratamento térmico 4 horas	
Intervalo (h)	pH
0	8,86
1	8,91
5	8,96
10	9,04

Tabela 13 – Evolução do pH da solução de saliva artificial durante imersão da amostra 4.

Tratamento térmico 12 horas	
Intervalo (h)	pH
0	8,9
1	8,9
5	8,9
10	9,06

Figura 54 - Gráfico da evolução do pH na solução de saliva artificial.



Observa-se na Figura 54 referente a evolução do pH para as amostras imersas em saliva artificial, um aumento do pH. Isto pode estar relacionado à reação catódica devido a formação de OH^- , que favorece a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [Pardo et al.].

6.6 Elipsometria

Na figura 55 são mostradas as curvas de *Cosseno de delta vs. comprimento de onda* das diferentes amostras depois de imersas em solução de saliva artificial por 10 h. Pode ser observada nesta figura uma maior variação do cosseno de delta em função do comprimento de onda para as amostras com menor tempo de envelhecimento (4h e 6h). As curvas obtidas para a amostra 4 (12 h) mostram pouca ou quase nenhuma variação. A oscilação do delta com a variação do comprimento de onda caracteriza a presença de um filme de óxido sobre a superfície visto que diferentes valores de comprimento de onda podem proporcionar radiações refletidas com comprimentos de onda construtivos ou destrutivos devido às múltiplas reflexões nas interfaces metal/óxido e óxido/ar. Com isto, pode-se propor que a ausência de oscilações de delta vs comprimento de onda na amostra 4 pode ser atribuído a ausência deste filme. Talvez esta hipótese seja válida uma vez que a amostra, depois de 10 h de imersão, apresentou alta taxa de corrosão confirmada pelas análises de ICP.

Pode ser observado na figura 56 que todas as amostras imersas em solução com NaF apresentaram oscilações do cosseno de delta em função do comprimento de onda, porém estes resultados não puderam ser confrontados com as análises de ICP.

Figura 55 - Cos delta vs. comprimento de onda das amostras da Liga AZ31, após imersão por 10 horas em saliva artificial.

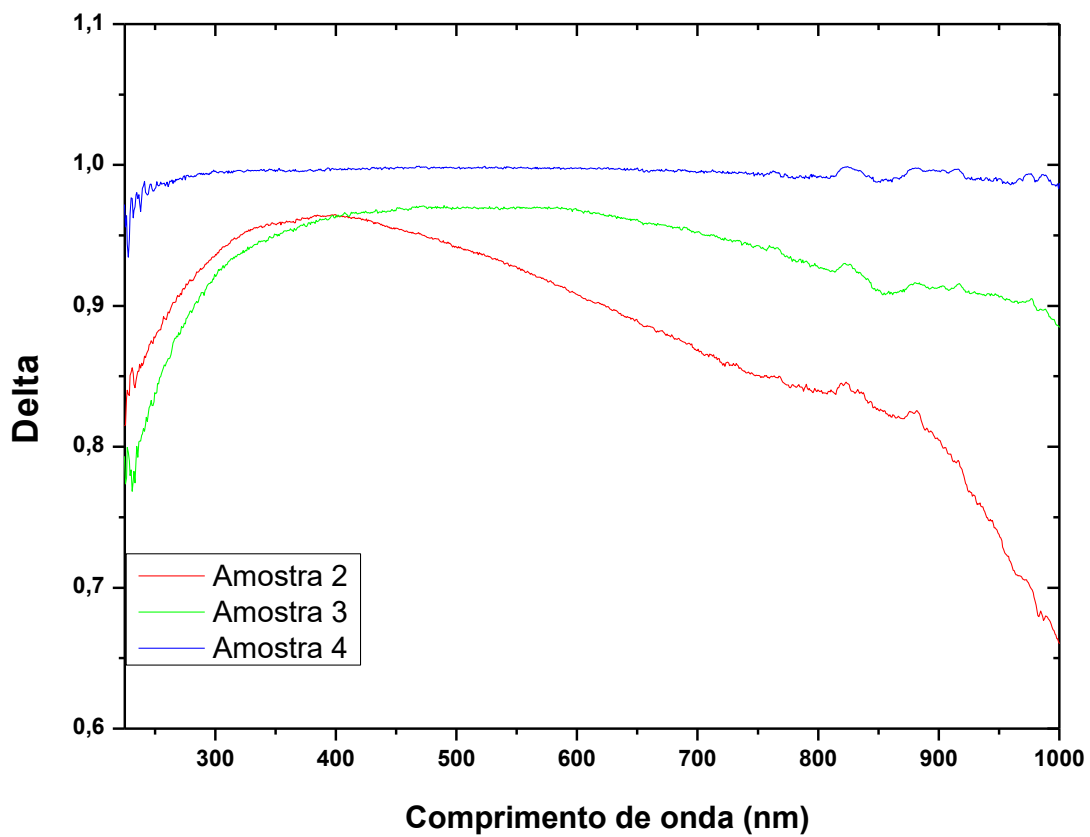
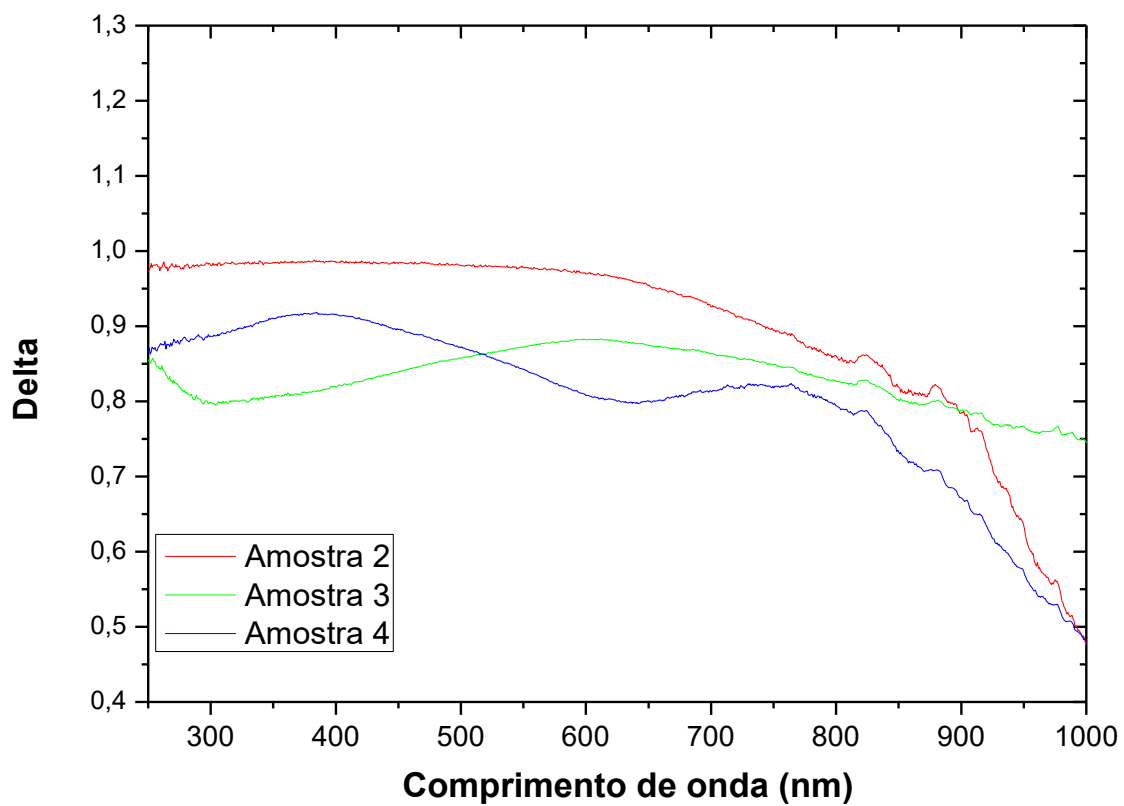


Figura 56 - Cos delta vs. comprimento de onda das amostras da Liga AZ31, após imersão por 10 horas em saliva artificial na presença de NaF.



7. CONCLUSÃO

A partir dos experimentos eletroquímicos pode-se concluir que os sistemas eletroquímicos Amostra/Eletrólito seguem a seguinte sequência decrescente de resistência à corrosão: Amostra 4/sem NaF > Amostra 4/com NaF \cong Amostra 3/com NaF > Amostra 2/com NaF > Amostra 3/sem NaF > Amostra 2/sem NaF. Nesta sequência observa-se que, com exceção da amostra 4 (tratada termicamente por mais tempo) imersa em solução sem a presença de NaF, todas as outras amostras apresentaram resistência à corrosão menores que as imersas em solução com NaF. Portanto, o tratamento térmico a 220 °C em função do tempo foi benéfico para as amostras imersas em solução com e sem NaF.

Ao se analisar a diferença ($E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$), pode ser observada novamente que a amostra 4 imersa em solução com NaF tem maior resistência à corrosão cuja sequência é a seguinte: Amostra 4/sem NaF \cong Amostra 3/sem NaF > Amostra 2/sem NaF > Amostra 2/com NaF > Amostra 4/com NaF > Amostra 3/com NaF. O efeito do tratamento térmico foi coerente com o aumento da resistência à corrosão referente a este parâmetro ($E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$) somente para liga imersa em solução sem NaF.

As imagens de MEV mostraram uma menor incidência de pites e com menores tamanhos nas amostras tratadas termicamente por longos períodos de tempo quando imersas em solução com a presença de NaF. Por outro lado, as amostras imersas em solução sem o NaF apresentaram maior incidência de pites em função do maior tempo de tratamento térmico.

Observou-se pelas técnicas de análise de íons por ICP e de superfícies por Elipsometria e MEV que a amostra 4 foi a que sofreu, em solução de saliva artificial, mais corrosão. Estes resultados são contraditórios aos obtidos pelos eletroquímicos. Foi proposto que o aumento do tamanho dos grãos em função dos tratamentos térmicos por períodos de tempo longos podem favorecer a incompatibilidade da interface óxido/metal base através do aumento do estresse compressivo provocando rachaduras no filme de óxido. Com isto, os ensaios eletroquímicos de corrosão não foram capazes de detectar este estresse da interface que pode ter ocorrido depois de 10 horas de imersão em solução que simula a saliva artificial.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVEDESIAN, M. M.; BAKER, H. **Magnesium and Magnesium Alloys**. ASM International: Materials Park, 314, 1999.

ALVAREZ-LOPEZ, M.; PEREDA, M.D.; DEL VALLE J.A.; FERNANDEZ-LORENZO, M.; GARCIA-ALONSO, M.C.; RUANO, O.A.; ESCUDERO, M.L. **Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids**. Acta Biomaterialia 6 (2010) 1763–1771.

ABIDIN, N.I.Z.; MARTIN, D.; ANDREJ ATRENS, A. **Corrosion of high purity Mg, AZ91, ZE41 and Mg2Zn0.2Mn in Hank's solution at room temperature**. Corrosion Science 53, 862-872, 2011.

AGARWAL, S.; CURTIN, J.; DUFFY, B.; JAISWAL, S. **Materials Science and Engineering C** 68 (2016) 948–963.

AUNG, N.; ZHOU, W. **Corros. Sci.** 52 (2010) 589–594

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods**. 2^a ed. Nova Iorque, Wiley, 2000.

BRENNER, I. B.; ZANDER, A.T. **Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - a critical review**. Spectrochimica Acta Part B. v. 55, p. 1195-1240, 2000.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. 2. ed. Perkin-Elmer Corp., 1997. 124 p.

BEN-HAMU, G.; ELIEZER, D.; WAGNER, L. J. **Alloy. Compd.** 468 (2009) 222–229.

BARTEX, S.,L.,T. **Influencia do Superaquecimento na Formação de Fases de uma Liga de Magnésio Contendo Elemento Terras Raras**. Universidade federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre, 2012.

CALDEIRA, J.P.E. **Estudo da Resistência à Corrosão de Ligas de Magnésio para a Indústria Automóvel**. [Dissertação de Mestrado]. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2011.

CATORCENO, C. L. L. **Estudo do encruamento, recristalização e crescimento de grão**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

CAOA, F.; SONGA, G.L.; ATRENS, A. **Corrosion Science** 111 (2016) 835–845.

BIANCARDI, C. B.; ROCHA, D. U.; NOGUCHI, H. K. F. **Metalurgia do Magnésio**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – USP, São Paulo, 2011.

DOS SANTOS, S. **Estudo da determinação da razão Ca/P em Hidroxiapatita por Métodos Espectrométricos**, Dissertação de Mestrado, 2011.

DE GRUYSE, R. D.; GOMES, W. P.; CARDON, F.; VENNIK, V. **Interpretation of Mott-Schottky plots determined at semiconductor-electrolyte systems**. J. Electrochem. Soc., 122: 711, 1975.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e Preparação de Amostras**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

D'SOUZA, N.; ARBHI, S.; DIKSHIT, A.; GHADGE, M.; JHA, S.; **Migrated esophageal stent posing a challenge for ventilation**. Saudi J Anaesth;11:215-8, 2017

EL-TAIB HEAKAL, F.; MOGODA, A. S.; MAZHAR, A. A.; EL-BASIOUNY, M. S. **Kinetic studies on the dissolution of the anodic oxide film on titanium in phosphoric acid solutions**. Corrosion Science, 1987, 27, 453.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; JONI, S. **Investigation of the passive behaviour of AZ31B alloy in alkaline solutions**, Journal of Magnesium and Alloys Volume 2, Issue 2, June 2014, Pages 175-180.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic ellipsometry, principles and applications**, John Wiley & Sons Ltd., ISBN 978-0-470-01608-4, West Sussex. (2007).

FERNANDES, C.Q.C. **Análise da Influência do Tratamento Térmico de Solubilização e Envelhecimento na Resistência à Corrosão da Liga de Magnésio AZ31** [Dissertação de Mestrado]. Volta Redonda: Universidade Federal Fluminense, 2018.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications**. Japanese Edition, Tokyo: John Wiley & Sons Ltd; 2003.

FRANKEL G.S. **Pitting corrosion of metals: a review of the critical factors**. J Electrochem Soc., EUA, v. 145, p. 2186–2198, jun.1998.

GATTO, F. R. **Projeto e Construção de um Elipsômetro Automatizado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro. SP. 2007.

GHONEIM, A.A.; FEKRY, A.M.; AMEER, M.A. **Electrochem. Acta** 55 (2010) 6028–6035.

GRÄTZEL, M. **Photoelectrochemical cells**. Nature. 414: 338, 2001.

GERISCHER, H. **The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry.** *Electrochim. Acta*, 35: 1677, 1990.

GINÉ, M. F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).** Piracicaba: Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo, 1998, 148p. (Série Didática, v.3)

GOLLAPUDI, S. **Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials.** *Corrosion Science* 62, (2012) 90-94.

GONÇALVES D.; IRENE, E.A. **Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry.** *Quim. Nova.* 2002;25(2): 794-800.

HE, W.; ZHANG, E.; YANG, K. **Mater. Sci. Eng. C** 20 (2010) 167–174.

HANAWALT, J.D.; NELSON, C.E.; PELOUBET, J.A. **Corrosion Resistance of Magnesium Alloys and Its Alloys.** *Trans. AIME*, v. 147, 273 – 299, 1942.

KAYNER, K.U. **Magnesium Alloys and Technology.** Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG aA; 2003.

KRAUS, T.; FISCHERAUER, S.; TREICHLER, S.; MARTINELLI, E.; EICHLER, J.; MYRISSA, A.; ZÖTSCH, S.; UGGOWITZER, P.J.; LÖFFLER, J.F.; WEINBERG, A.M.; **The influence of biodegradable magnesium implants on the growth plate,** *Acta Biomaterialia* (2017), doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.11.031>

LI, T.; ZHANG, H.; HE, Y.; WANG, X. **Comparison of corrosion behavior of Mg–1.5Zn–0.6Zr and AZ91D alloys in a NaCl solution.** *Materials Corrosion*, v.66, 7 – 15, 2015.

LIAO, J.; HOTTA, M.; YAMAMOTO, N. **Corros. Sci.** 61 (2012) 208–214

LINGJIE, L.; JINGLEI, L.; FUSHENG, P. **In Situ Ellipsometric Study on Corrosion of Magnesium Alloys.** *Mat. Sci. & Eng.*, Chongqing University P. R. China, 2011.

LEE, Y.C.; DAHLE, A.K.; STJOHN, D.H. (2000) **Grain refinement of magnesium.** In Kaplan HI, Hryn JN, and Clow BB (eds) *Magnesium Technology 2000*, TMS, Warrendale, Pennsylvania, USA, pp. 211–218.

LIU, M.; QIU D.; ZHAO, M.C.; SONG, G. A. ATRENS, **The effect of crystallographic orientation on the active corrosion of pure magnesium,** *Scripta Materialia* 58 (2008) 421–424.

MARIANI, F. Q.; DANCZUK, M.; NUNES, C. V.; ANAISSI, F. J. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Eds da Fase Alfa e Beta Hidróxido de Níquel Hospedada na Superfície da Argila Esmectita Volclay.** Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, Paraná, Brasil, 2014.

ORLOV, D.; RALSTON, K.D.; BIRBILIS, N. **Estrin, Y. Acta Mater.** 59 (2011) 6176–6186.

OP'THOOG, C.; BIRBILIS, N.; ESTRIN, Y. **Adv. Eng. Mater.** 10 (2008) 579–582.

PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C.A.L.; CARDOSO, J.L.; SILVA, A.L.N.; CAMARGO, R.A.C. **Interpretação de Curvas de Polarização**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 2012.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, NACE International and CEBELCOR (Centre Beige d'Etude de la Corrosion), Houston, TX, 1974, p. 141.

PYTKO-POLONCZYK, J.; JAKUBIK, A.; PRZEKLASA-BIEROWIEC, A.; MUSZYNSKA, B. **Artificial saliva and its Use in Biological Experiments**, Journal of Physiology and Pharmacology 2017, 68, 6, 807-813.

PONTE, H.A. **Fundamentos da Corrosão**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2003.

PARDO, A.; MERINO, M. C.; COY, A. E.; ARRABAL, R.; VIEJO, F.; MATYKINA, E. **Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl**. Corrosion Science 50, 823–834, 2008

REVIE, R.W. **Uhlig's Corrosion Handbook**, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc. (2000).

SONG, G.L.; MISHRA, R.; XU, Z. **Crystallographic orientation and Electrochemical activity of AZ31 Mg alloy**, Electrochemistry Communications 12 (2010) 1009–1012.

SONG, G.; XU, Z. **Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg**, Corrosion Science 63 (2012) 100–112.

SONG, G.; XU, Z. **Corros. Sci.** 54 (2012) 97–105.

SCHMICKLER, W. **Interfacial Electrochemistry**. Nova Iorque: Oxford University Press, 1996.

STEIN, N.; JOHANN, L.; RAPIN, C.; et al. **In situ ellipsometric study of copper passivation by copper heptanoate through electrochemical oxidation**. Electrochimica Acta, 43, 3227-3234, ISSN 0013-4686. (1998).

SONG, G. **The corrosion and protection of magnesium alloys**. Chemical Industry Press of China, ISBN 7-5025-8565-6, Beijing, 2006.

SCHICTL G. **Magnesium Taschenbuch**. VEB Verlag Technik, Berlin, Germany (1954).

STRÁSKÁ, S. et al. **Microstructure stability of ultra-fined grained magnesium alloy AZ31 processed by extrusion and equal-channel angular pressing (EX-ECAP)**. *Material Characterization*, v. 94, 69 – 79, 2014.

SONG, D.; MA, A.; LIANG, J.; LIN, P.; YANG, D.; FAN, J. **Corros. Sci.** **52** (2010) 481–490.

SOUZA, S. A. **Desenvolvimento Numérico e Experimental de Rotas de Conformação via Laminação Assimétrica e Posterior Revestimento da Liga de Mg AZ31** [Dissertação de Mestrado]. Volta Redonda: Universidade Federal Fluminense, 2016.

SOUZA, A. R.; MOTA, D. P.; de PAULA, S. R.; AGOSTINHO, S. M. L.; SILVA, M. M. P. **Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica**. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, 2009

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**. 2nd. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc. 437p, 1996.

THORNBURG, D.; PIEHLER, H. **Metallurgical and Materials Transactions**, 6 (1975) 1511 – 1523.

TAIT, W.S. **An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists**, PairODocs Publications, Racine, 1994.
TREVIZAN L.C.; NÓBREGA, J. A. **Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications**. *J. Braz. Chem. Soc.*, Sociedade Brasileira de Química. v. 18, n. 4, p. 678-690, 2007.

TONA, J. S. C.; de CARVALHO, G. V.; GURGEL, M. A. M.; FERREIRA, E. A.; de SOUZA, M. L.; da SILVA, L **Caracterização Elipsométrica Da Liga Am60**, Anais do Congresso Anual da ABM, vol. 72, número 1, 2017.

TSAO, L. C. **Stress-corrosion cracking susceptibility of AZ31 alloy after varied heat-treatment in 3.5 wt.% NaCl solution**. *International Journal of Materials Research*: Vol. 101, No. 9, pp. 1166-1171, 2010

WHITHAM, Curtis & CHRISTOFFERSON, P.C., CARL-JOACHIM, W.; WINDHAGEN, H.; WITTE, F. **Medical Implants, Prostheses, Prosthesis Parts, Medical Instruments, Devices and Auxillary Contrivances Made of a Halogende-Modified Magnesium Substance**. US nº 10/499,992, 24 dez. 2001, 14 abr. 2005.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas de Corrosão**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

WITTE, F.; HORT, N.; VOGT, C.; COHEN, S.; KAINER, K.U.; WILLUMEIT, R.; FEYERABEND, F. **Curr. Opin. Solid St. M.** 12 (2008) 63–72.

WILLIAMS, G.; MCMURRAY, H. N. **Localized Corrosion of Magnesium in Chloride-Containing Electrolyte Studied by a Scanning Vibrating Electrode Technique.** *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (7) C340-C349, 2008.

WANGA, Z.; LIB, N.; LIA, R.; LIA, Y.; RUANC, L. **Biodegradable intestinal stents: A review, Progress in Natural Science:** *Materials International* 24, 423–432, 2014 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.08.008>)

YUN, Y.; DONG, Z.; LEE, N.; LIU, Y.; XUE, D.; GUO, X.; KUHLMANN, J., DOEPKE, A.; HALSALL, H. B.; HEINEMAN, W.; SUNDARAMURTHY, S.; SCHULZ, M. J.; YIN, Z.; SHANOV, V.; HURD, D.; NAGY, P.; LI, W.; FOX, C. **Revolutionizing biodegradable metals.** *Materials Today*, volume 12, number 10; october, 2010.

YAN, T.; TAN, L.; XIONG, D.; LIU, X.; ZHANG, B.; YANG, K. **Fluoride treatment and in vitro corrosion behaviour of an AZ31B magnesium alloy.** *Materials Science and Engineering C* 30, 740-748, 2010.

ZHANG, T. Y.; SHAO, G.; MENG, Z.; CUI, F.; Wang. **Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy: i-relation between the microstructure and corrosion behavior.** *Corrosion Science*, v. 53, 1960 – 1968, 2011..

ZHANG, S.; ZHANG, X.; ZHAO, C.; LI, J.; SONG, Y.; XIE, C.; TAO, H.; ZHANG, Y.; HE, Y.; JIANG, Y.; BIAN, Y. **Acta Biomater.** 6 (2010) 626–640

ZENG, R.C.; DIETZEL, W.; WITTE, F.; HORT, N.; BLAWERT, C. **Adv. Eng. Mater.** 10 (2008) B3–B14.

ZHANG, T.; JI, Z.; WU, S. **Mater. Des.** 32 (2011) 2742–2748.

ZHANG, T.; SHAO, Y.; MENG, G.; CUI, Z.; WANG, F. **Corros. Sci.** 53 (2011) 1960–1968.

ZHANG, C.; LIN, J.; LIU, H. **Magnesium-Based Biodegradable Materials for Biomedical Applications.** *Materials Research Society.* DOI: 10.1557/adv.2018.448.