

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EFEITO DA TEMPERATURA NO CRESCIMENTO E
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE FILMES DE
ÓXIDOS ANÓDICOS FORMADOS SOBRE A LIGA
AZ31 TRATADA TERMICAMENTE

ALUNA: ISADORA RAPOZA ZENÓBIO

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira

Volta Redonda
2020



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

ISADORA RAPOZA ZENÓBIO

**EFEITO DA TEMPERATURA NO CRESCIMENTO E RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DE FILMES DE ÓXIDOS ANÓDICOS FORMADOS
SOBRE A LIGA AZ31 TRATADA TERMICAMENTE**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Elivelton Alves Ferreira, D.Sc.

Volta Redonda

2020

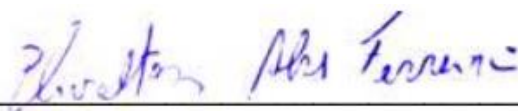
ISADORA RAPOZA ZENÓBIO

**EFEITO DA TEMPERATURA NO CRESCIMENTO E RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DE FILMES DE ÓXIDOS ANÓDICOS FORMADOS
SOBRE A LIGA AZ31 TRATADA TERMICAMENTE**

Dissertação submetida ao curso de Mestrado em Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Defendido em 30 de abril de 2020.



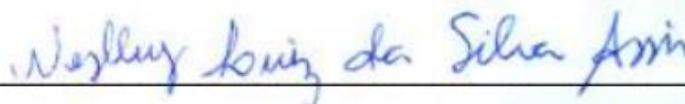
Prof. Elivelton Alves Ferreira, D.Sc. (Orientador)

Universidade Federal Fluminense – UFF



Profª Adriana Evaristo de Carvalho, D.Sc.

Universidade Federal da Grande Dourado – UFGD



Prof. Wesley Luiz da Silva Assis, D.Sc.

Universidade Federal Fluminense – UFF

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais, Marco Zenóbio e Selma Zenóbio, meus maiores fãs e grandes amores da minha vida, e a todos os jovens que lutam para fazer pesquisa neste Brasil.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, capacidade de raciocínio e amor incondicional.

Aos meus amados pais, que são meus maiores apreciadores e incentivadores. Nenhuma conquista minha é isolada, vocês são parte de tudo!

À minha querida Maria Lúcia, por me ajudar a enxergar que eu sou capaz e merecedora.

Aos meus companheiros de mestrado, Elaine, Renata e Raffaele (in memoriam). Obrigada pelos conhecimentos e reclamações compartilhados, companhia nos laboratórios e pelas caronas (muitas caronas rsrs)! Tudo se tornou mais leve e divertido com vocês.

À aluna de IC Pâmella Rodrigues, por todo suporte que me deu na realização deste trabalho. Sou muito, mas muito grata mesmo a você. Sucesso, e conte comigo quando precisar!

Ao meu grande amigo e parceiro de vida, Ronaldo Castro, pelas sugestões de melhoria, ajuda na formatação e por ser quem ele é para mim: aquele que nunca me abandona. E agradeço também à miga Maria Laura Saviolo, que, em algum momento, foi convocada a me ajudar e realizou essa tarefa com sucesso e boa vontade.

Ao professor Gilmar Silva, pelo auxílio no uso do potenciostato e por me dar passe livre em seu laboratório.

A Talita Gama e à prof^a Andersan dos Santos do Instituto Militar de Engenharia, pela realização dos ensaios de DRX.

Ao Alberto Nei e ao Reginaldo Toledo do Centro de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional, pelo auxílio prestado nas análises de MEV.

Ao colega Daniel Cardoso, proprietário do Calumma Pub, por me dar carta branca para utilizar seu estabelecimento para realização do procedimento de anodização. Tmj, Dani!

Aos profissionais do Instituto de Ciências Exatas da UFF, especialmente ao Franklin e ao professor Ladário da Silva, pelo suporte no fornecimento e montagem dos aparatos necessários para a realização deste projeto de pesquisa.

Ao meu orientador, Elivelton Alves Ferreira, por todas as discussões eletroquímicas e metalúrgicas, pela confiança e, principalmente, pela paciência.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

EPÍGRAFE

*“Tudo é permitido, mas nem tudo convém; tudo é permitido,
mas nem tudo edifica”.*

Paulo Apóstolo
(Primeira Epístola aos Coríntios, 10,23)

RESUMO

As ligas de magnésio são consideradas um dos materiais mais promissores para uso futuro em muitas aplicações de engenharia. Elas vêm sendo usadas como implantes biodegradáveis graças à sua biocompatibilidade e excelentes propriedades mecânicas, que se assemelham às do osso humano. No entanto, devido à sua alta reatividade química e eletroquímica, essas ligas possuem baixa resistência à corrosão em ambientes aquosos, como o fisiológico. Melhorar essa propriedade por meio da aplicação de um revestimento pode ser uma ótima alternativa para expandir o uso dessas ligas. O procedimento de oxidação a microarco (Micro-Arc Oxidation – MAO) é um método bem-sucedido na formação de revestimentos de óxidos sobre substratos de ligas de magnésio. A natureza da camada de óxidos formada e o desempenho frente à corrosão dependem tanto dos parâmetros do processo MAO (eletrólito, tempo de processamento, temperatura, etc), como das características específicas do substrato. No presente estudo, filmes de óxidos anódicos foram crescidos via oxidação a microarco em eletrólito alcalino de $\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$, em duas temperaturas distintas, sobre amostras da liga de magnésio AZ31 (3% em peso Al e 1% Zn), as quais sofreram diferentes tratamentos térmicos a fim de proporcionar diferentes características microestruturais. O revestimento MAO formado foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Difração de Raios-X, e a resistência à corrosão foi avaliada por meio de análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em solução de Hank. Os revestimentos formados a -25°C apresentaram maior resistência à corrosão, com a amostra envelhecida por mais tempo tendo obtido o melhor desempenho, enquanto que, à temperatura ambiente, o comportamento observado foi o oposto.

Palavras-chave: Ligas de magnésio; Revestimento MAO; Temperatura do eletrólito; Microestrutura do substrato; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica; Corrosão.

ABSTRACT

Magnesium alloys are considered the one of the most promising materials for future engineering applications. They have been used as biodegradable implants due to their biocompatibility and excellent mechanical properties, which resemble those of human bone. However, because of their high chemical and electrochemical reactivity, these alloys have low resistance to corrosion in aqueous environments, such as physiological. Improving this property through the application of a coating can be a great alternative to expand their use. The micro-arc oxidation procedure (MAO) is a successful method for producing oxide coatings on magnesium alloy substrates. The nature of the oxide layer formed and the performance against corrosion depend both on the parameters of the MAO process (electrolyte, processing time, temperature, etc.), as well as on the specific characteristics of the substrate. In this study, anodic oxide films grew through micro-arc oxidation in KOH + Na₂SiO₃ alkaline electrolyte at two different temperatures, on samples of magnesium alloy AZ31 (3% by weight Al and 1% Zn), which were processed by different heat treatments in order to provide different microstructural characteristics. The MAO coating was characterized by Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction. The corrosion resistance was evaluated by means of Electrochemical Impedance Spectroscopy analyzes in Hank's solution. The coatings formed at -25 ° C showed greater resistance to corrosion, with the sample aged for a longer time having obtained the best performance, whereas, at room temperature, the observed behavior was the opposite.

Key-words: Magnesium Alloys; MAO coating; Electrolyte temperature; Substrate microstructure; Electrochemical Impedance Spectroscopy; Corrosion.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. MOTIVAÇÃO	18
3. OBJETIVOS	19
3.1. Objetivos Gerais	19
3.2. Objetivos Específicos.....	19
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.1. Biomateriais.....	20
4.2. Magnésio e suas ligas	23
4.2.1. Aspectos históricos	23
4.2.2. Aspectos gerais	24
4.2.3. Influência dos elementos de liga.....	27
4.2.4. Classificação das ligas de magnésio.....	28
4.2.5. Aplicações	30
4.3. Corrosão	32
4.3.1. Corrosão e Eletroquímica.....	32
4.3.2. Corrosão das ligas de magnésio.....	34
4.3.2.1. Corrosão das ligas do sistema Mg-Al	35
4.4. Oxidação anódica.....	38
4.4.1. Oxidação anódica a Microarco (MAO)	40
4.5. Técnicas eletroquímicas.....	43
4.5.1. Curvas de polarização	43
4.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	45
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
5.1. Eletrodos.....	48
5.2. Células eletroquímicas e eletrólitos.....	50
5.3. Caracterização do substrato metálico	53
5.3.1 Microscopia Óptica.....	53
5.4. Oxidação anódica a Microarco.....	55

5.5.	Caracterização da camada de óxidos	58
5.5.1.	Difração de Raios-X	58
5.5.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS	59
5.6.	Medidas Eletroquímicas	60
5.6.1.	Curvas de polarização	60
5.6.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	61
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
6.1.	Microestrutura do substrato metálico	62
6.2.	Aspecto do revestimento MAO	65
6.2.1.	Morfologia	65
6.2.2.	Fases cristalinas presentes	72
6.3.	Resistência à corrosão	74
7.	CONCLUSÕES	81
8.	REFERÊNCIAS	83
Anexo I	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Os parafusos de liga de magnésio seguram os ossos até que estes se recomponham, e depois são absorvidos pelo organismo (Pil-Ryung et al., 2013)...	23
Figura 4.2 - Célula unitária de uma estrutura hexagonal compacta (CALLISTER, 2014).....	26
Figura 4.3 - Diagrama de Pourbaix para o sistema magnésio-água a 25 °C. (TORRES, 2019).....	35
Figura 4.4 - Diagrama de fases do sistema binário Mg-Al (KLEINER e UGGOWITZER, 2004)	36
Figura 4.5 - Esquema de a) superfície do revestimento MAO, b) seção transversal e c) diferentes camadas do revestimento.(Darband <i>et al.</i> , 2017).....	41
Figura 4.6 - Curva de polarização típica de um material passivável (Caldeira, 2011).	43
Figura 4.7 - Formas de representação dos dados de impedância para três revestimentos MAO formados sobre a liga de magnésio AZ91 após 30 minutos de imersão em solução de NaCl 3,5%: a) diagrama de Nyquist e b) representação de Bode (Chen et al., 2017).....	46
Figura 5.1 - Perfil Temperatura-Tempo para os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento (MARQUES, 2016).....	48
Figura 5.2 - Desenho esquemático do eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl _{sat} (Adaptado de TOSSATO, 2009).....	49
Figura 5.3 - Célula eletroquímica para realização do procedimento de oxidação anódica. a) Vista frontal. b) Vista superior.....	50
Figura 5.4 - Célula eletroquímica utilizada para a obtenção das medidas eletroquímicas.....	51
Figura 5.5 - Microscópio óptico utilizado para análise microestrutural do substrato metálico.....	53

Figura 5.6 - Contagem de grãos pelo método dos interceptos no software Image J.	54
Figura 5.7 - Montagem do sistema eletroquímico para realização da técnica de oxidação anódica a microarco.....	55
Figura 5.8 - Procedimento de oxidação anódica realizado a -25°C.....	56
Figura 5.9 - Aspecto superficial das amostras após processo de oxidação anódica a microarco. O círculo da esquerda corresponde à anodização a -25°C, e o da direita, a 25°C... ..	57
Figura 5.10 - Equipamento utilizado para as análises de difração de Raios-X.....	58
Figura 5.11 - MEV FEI Company utilizado para caracterização superficial da película de óxidos formada por MAO.....	59
Figura 5.12 - Esquema do sistema eletroquímico montado para realização das medidas eletroquímicas. CE = contraeletrodo, ER = eletrodo de referência, ET = eletrodo de trabalho. O eletrólito foi a solução de Hank.	60
Figura 6.1 - Micrografias da seção longitudinal das amostras de liga AZ31 após as diferentes condições de TT, obtidas via MO. Ampliação de 500x. a) Solubilizada e envelhecida por 4h – Amostra 2. b) Solubilizada e envelhecida por 6h – Amostra 3. c) Solubilizada e envelhecida por 12h – Amostra 4.....	61
Figura 6.2 - Micrografias via MEV (elétrons retroespalhados, 2000x) da superfície dos revestimentos MAO formados sobre as diferentes amostras de liga AZ31 em duas temperaturas distintas: a – c: 25°C. Amostra 2, amostra 3 e amostra 4 respectivamente; d – f: -25°C. Amostra 2, amostra 3 e amostra 4 respectivamente..	64
Figura 6.3 - Comparativo entre os teores de Mg, O, Si, Na e K presentes nos revestimentos MAO formados à 25°C e a -25°C. a) Amostra solubilizada e envelhecida por 4h; b) amostra solubilizada e envelhecida por 6h; c) amostra solubilizada e envelhecida por 12h... ..	69
Figura 6.4 - Mapa químico de EDS do revestimento MAO formado a -25°C sobre a amostra solubilizada e envelhecida por 12h – Amostra 4. a) Visão geral do	

revestimento; b) distribuição do elemento oxigênio; c) sódio; d) magnésio; e) alumínio; f) silício; g) potássio.....70

Figura 6.5 - Difratogramas dos revestimentos MAO formados sobre as diferentes amostras em duas temperaturas distintas: a, c, e) 25°C – Amostra 2, amostra 3, amostra 4, respectivamente; b, d, f) -25°C – Amostra 2, amostra 3, amostra 4, respectivamente.....71

Figura 6.6 - Efeito da temperatura de anodização sobre as curvas de polarização dos revestimentos MAO formados sobre o substrato metálico de liga AZ31. a) Amostra 2; b) Amostra 3; c) Amostra 4.... 74

Figura 6.7 - Efeito da temperatura sobre os dados de impedância eletroquímica dos revestimentos MAO formados sobre o substrato metálico de liga AZ31. a) Amostra 2; b) amostra 3; c) amostra 4.....75

Figura 6.8 - Efeito da microestrutura do substrato na resistência à corrosão dos revestimentos MAO crescidos em duas temperaturas distintas: a) 25°C e b) -25°C.78

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Classificação de biomateriais para implantes cirúrgicos (SYKARAS et al., 2000).....	21
Tabela 4.2 - Designação ASTM para os elementos presentes nas ligas de magnésio (ABATTI, 2017).....	29
Tabela 4.3 - Aplicações do estudo de impedância em Eletroquímica.....	45
Tabela 5.1 - Composição Química da liga AZ31 (FERNANDES, 2018).....	47
Tabela 5.2 - Propriedades mecânicas das amostras da liga AZ31(FERNANDES, 2018).....	47
Tabela 5.3 - Tratamentos térmicos sofridos pelas amostras da liga AZ31 (Adaptado de FERNANDES, 2018).....	48
Tabela 5.4 - Quantidades, em massa, dos reagentes utilizados para a preparação do eletrólito para o procedimento de MAO.....	50
Tabela 5.5 - Composição da solução de Hank (Abidin et al., 2010).....	52
Tabela 6.1 - Tamanho de grão das amostras de liga AZ31 tratadas termicamente.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

a	Parâmetro de rede da estrutura hexagonal compacta
AC	<i>Alternating Current</i>
Al	Alumínio
ASO	Anodic Sparking Oxidation
ASTM	American Society for Testing and Materials
c	Parâmetro de rede da estrutura hexagonal compacta
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
Ce	Cério
DC	<i>Direct Current</i>
DRX	Difração de Raios-X
E	Potencial de eletrodo
E_{corr}	Potencial de corrosão
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E_{pp}	Potencial de passivação
E_r	Potencial de ruptura
γ	Fase gama
i	Densidade de corrente
i_{pp}	Corrente crítica de passivação
i_{rp}	Corrente residual de passivação
MAO	Microarc Oxidation
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Mg^{2+}	Íons de magnésio

Mn	Manganês
M ⁿ⁺	Íons metálicos
MO	Microscopia óptica
O ²⁻	Íons de oxigênio
OCP	<i>Open Circuit Potential</i>
OH ⁻	Íons hidroxila
PEO	<i>Plasma Electrolytic Oxidation</i>
Si	Silício
TG	Tamanho de grão
TT	Tratamento térmico
Y	Ítrio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio
α	Fase alfa
β	Fase beta

1. INTRODUÇÃO

Com um número cada vez maior de acidentes de trânsito e com a propagação da prática de esportes radicais, como aqueles praticados na neve, por exemplo, a utilização de implantes ortopédicos, com a finalidade de substituir ou reparar o osso humano, vem crescendo progressivamente nos últimos anos. Por conseguinte, a demanda por biomateriais também se faz crescente, visando a recuperar e, até mesmo, aumentar a qualidade de vida que o indivíduo possuía antes do trauma. O uso de pinos, placas e parafusos de fixação de fraturas chega a quase dois milhões de procedimentos por ano só nos Estados Unidos (Oréfice *et al.*, 2006).

O magnésio e suas ligas têm sua aplicação consolidada nas indústrias aeroespacial, bélica e automotiva graças a uma excelente gama de propriedades, tais como: baixa densidade, elevada razão resistência-peso, ótima estabilidade dimensional e boas condutividades térmica e elétrica (Ambat *et al.*, 2000). Aliando tudo isso ao fato de serem biocompatíveis e degradáveis pelo organismo, ou seja, biodegradáveis, esses materiais vêm ganhando um novo destaque: a utilização como biomateriais bioabsorvíveis, especialmente em implantes ortopédicos. As ligas de magnésio eliminam a necessidade de uma segunda intervenção cirúrgica para remoção do implante, visto que, após determinado tempo no organismo, suficiente para a cura do tecido ósseo, elas são absorvidas pelo corpo, e o excesso de íons Mg^{2+} é excretado na urina (Pil-Ryung *et al.*, 2013).

Todavia, o magnésio é extremamente reativo, e a resistência à corrosão acaba se tornando um grande problema. Embora frequentemente utilizado em ligas com adição de alumínio, manganês e zinco a fim de melhorar essa propriedade (KRAMER, 2000), em geral, a realização de um tratamento superficial adicional mostra-se indispensável para atingir a resistência à corrosão necessária em muitas aplicações. Um material metálico sob corrosão tem suas propriedades mecânicas e químicas comprometidas, inutilizando sua aplicação ou, até mesmo, causando falha em serviço.

Anodização é uma técnica útil para formar filmes protetivos sobre ligas de magnésio. Tais filmes constituem óxidos porosos com excelente resistência à corrosão em voltagens relativamente elevadas (FUKUDA e MATSUMOTO, 2004). Contudo, esses filmes formados sobre o magnésio não são tão bem-sucedidos

como aqueles formados sobre o alumínio, por exemplo, tendo em vista que o óxido de magnésio é mais solúvel em água que o óxido de alumínio e somente provê proteção do substrato em meio alcalino (FERNANDES, 2006).

A oxidação a microarco (do Inglês, *Micro-Arc Oxidation*, MAO) ou, ainda, oxidação eletrolítica por plasma (*Plasma Electrolytic Oxidation*, PEO) (Arrabal *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2017) é uma técnica de anodização que consiste na formação de revestimentos cerâmicos de grande destaque na proteção de substratos de magnésio graças à sua ótima aderência ao substrato e excelente resistência ao desgaste. Ela já tem sido empregada para modificar a superfície de metais válvula, como o alumínio, o titânio e suas ligas (Han *et al.*, 2011). O processo MAO normalmente utiliza eletrólito alcalino, e os revestimentos são crescidos pela ruptura dielétrica localizada, a potenciais relativamente altos, da camada de óxidos inicialmente formada, acompanhada de grande quantidade de microdescargas de curta duração (Belevantsev *et al.*, 1998). A eficiência desses revestimentos depende fortemente de dois fatores: da sua composição, diretamente determinada pelo grau de incorporação de espécies do eletrólito, que é influenciado pela temperatura, e das características do substrato metálico, como microestrutura e composição química (ONO, 1998; Bonilla *et al.*, 2002).

Dessa maneira, o presente trabalho propõe-se a avaliar o efeito da temperatura do eletrólito durante o procedimento de anodização por oxidação a microarco da liga de magnésio AZ31 solubilizada e envelhecida artificialmente sobre a resistência à corrosão do revestimento MAO formado sobre essa liga em solução que simula o ambiente fisiológico. Para isso, solução alcalina de KOH com Na_2SiO_3 , à temperatura ambiente e à temperatura de -25°C , é utilizada como eletrólito. Como tratamentos térmicos são frequentemente empregados em engenharia de materiais a fim de melhorar propriedades mecânicas e atender aos requisitos de dada aplicação, o efeito desses tratamentos sobre a formação dos revestimentos MAO e consequente resistência à corrosão também foi considerado.

2. MOTIVAÇÃO

A propagação da prática de esportes radicais, o grande número de motoboys circulando na atualidade, fazendo crescer a estatística dos acidentes de trânsito, e o aumento da expectativa de vida da população têm demandado o desenvolvimento e/ou o aprimoramento de materiais de engenharia biocompatíveis para atuar no tratamento de lesões ósseas. Nesse sentido, as ligas de magnésio são consideradas promissoras, pois, além da biocompatibilidade, elas possuem outra propriedade atrativa ao sistema de saúde: são biodegradáveis, ou seja, são absorvidas pelo organismo e excretadas na urina, eliminando-se a necessidade de uma cirurgia adicional para remoção de um parafuso, por exemplo, proporcionando redução de custos. Todavia, o uso dessas ligas é limitado em virtude da sua pobre proteção contra a corrosão. É nesse contexto que o presente trabalho encontra sua motivação, propondo-se a estudar determinadas variáveis que influenciam a formação de revestimentos cerâmicos pela técnica de Oxidação a Microarco a fim de melhorar o desempenho das ligas de magnésio frente à corrosão e, com isso, ampliar sua aplicação no ramo biomédico.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

Avaliar o efeito da temperatura do eletrólito sobre a resistência à corrosão de filmes de óxidos anódicos crescidos pelo processo de Oxidação a Microarco sobre uma liga de magnésio biocompatível tratada termicamente.

3.2. Objetivos Específicos

Caracterizar a microestrutura da liga AZ31 em função das diferentes condições de tratamento térmico.

Caracterizar a camada de óxidos formada sobre a liga AZ31 por Oxidação a Microarco (MAO) no que diz respeito à estrutura e morfologia, e correlacionar esses resultados às medidas eletroquímicas e, conseqüentemente, à resistência à corrosão.

Avaliar o efeito da combinação microestrutura + temperatura do eletrólito sobre as propriedades de filmes anódicos crescidos por MAO sobre a liga AZ31 e na resistência à corrosão dessa liga anodizada em solução que simula o ambiente fisiológico.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Biomateriais

A danificação de um órgão ou de um osso, por exemplo, ocasiona, além do comprometimento da função anatômica e/ou fisiológica, transtornos sociais e psicológicos a um paciente. Os progressos atingidos na Engenharia de Materiais e na área médica (Medicina e Odontologia) têm proporcionado o desenvolvimento de novos materiais que se adequem ao ambiente fisiológico, bem como o aprimoramento daqueles que já são usados para tal finalidade, auxiliando na recuperação de um tecido ou até mesmo substituindo a parte do corpo que foi lesada (Oréfice *et al.*, 2006). Tudo isso agrega em qualidade de vida para o ser humano.

Um biomaterial é tido como qualquer substância ou combinação de substâncias, desde que estas não sejam drogas ou fármacos, de origem sintética ou natural, que possa ser utilizada por dado período de tempo, integrando completa ou parcialmente um sistema que repare e/ou substitua qualquer tecido ou órgão do corpo humano, ou aumente sua função (HELMUS, TWEDEN, 1995). Ele deve ser biocompatível, ou seja, deve ser hábil em desempenhar com uma resposta tecidual apropriada em uma aplicação específica (WILLIAMS, 1987). Além disso, não devem ser propensos a produzir qualquer resposta biológica adversa, local ou sistêmica, isto é, o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico.

Os biomateriais podem ser classificados em quatro classes de acordo com o seu comportamento biológico (BATH, 2002):

- Biotolerante: o material fica separado do tecido adjacente por uma camada de tecido fibroso, a qual tem sua formação induzida por íons e produtos de corrosão provenientes do material;
- Bioinerte: o material fica em contato com o tecido ósseo, conduzindo a osteogênese (formação do osso). No entanto, nenhuma reação química ocorre;

- Bioativo: a interação entre o biomaterial e o tecido ósseo ocorre de forma direta, interferindo na osteogênese. Nesse caso, a parte mineral do tecido ósseo se liga ao biomaterial, promovendo a deposição do material ósseo sobre a superfície do implante;
- Absorvível/biodegradável: após certo período de tempo em contato com o tecido, tendo exercido sua função de reparação e cura, o material é degradado pelo próprio organismo.

A Tabela 4.1 apresenta os principais tipos de biomateriais utilizados em implantes de acordo com sua resposta biológica:

Tabela 4.1 - Classificação de biomateriais para implantes cirúrgicos

Resposta Biológica	Biomaterial		
	Metálico	Cerâmico	Polimérico
Biotolerante	Ouro Ligas Co-Cr Aço Inoxidável Zircônio Nióbio Tântalo	----	Polietileno Poliamida Polimetilmetacrilato Politetrafluoretileno Poliuretano
Bioinertes	Titânio Ligas de titânio	Óxido de alumínio Óxido de zircônio Carbono Nitreto de silício	----
Bioativos	----	Hidroxiapatita Tricálcio fosfato Tetracálcio fosfato Pirofosfato de cálcio Fluorapatita Brushita Carbono vítreo	----

		Carbono-Silício Biovidro	
--	--	-----------------------------	--

Fonte: (SYKARAS et al., 2000).

A seleção do biomaterial a ser utilizado dependerá do tipo de resposta desejado e da função que ele desempenhará no organismo. Por exemplo, em próteses ortopédicas, o material deve ter alta resistência à corrosão e propriedades mecânicas que se assemelhem ao osso humano.

Graças às suas elevadas resistência mecânica e ductilidade aliadas a uma boa resistência à corrosão, materiais metálicos, tais como: aços inoxidáveis, ligas de titânio e ligas cujo cobalto é o principal componente, representam uma importante classe de materiais na substituição de tecidos duros. Eles são usados como implantes de “suporte de carga” para reparar ou substituir um tecido doente ou danificado. Esses materiais metálicos são essencialmente neutros in vivo e, após implantação no organismo, permanecem dentro dele como acessório fixo, que deve ser removido por meio de um segundo procedimento cirúrgico depois que o tecido tiver se curado eficientemente (PARK, BRONZINO, 2002). Essa cirurgia adicional aumenta os custos para o sistema de saúde, além de causar um estresse adicional ao paciente.

Uma vertente de pesquisa relativamente recente em materiais metálicos para implantes tem direcionado esforços ao estudo de implantes biodegradáveis, que são absorvidos pelo organismo após certo tempo de uso com funcionalidade. Nesse sentido, aplicado como material biodegradável, o magnésio e suas ligas oferecem tanto biocompatibilidade, quanto propriedades mecânicas adequadas para tal propósito. Alguns estudos prévios in vivo corroboram a adequação do magnésio e suas ligas como biomateriais absorvíveis/degradáveis para o uso em implantes médicos (Pil-Ryung *et al.*, 2013). A Figura 4.1 apresenta uma das aplicações desse metal na Medicina.

Figura 4.1. Os parafusos de liga de magnésio seguram os ossos até que estes se recomponham, e depois são absorvidos pelo organismo



Fonte: (Pil-Ryung *et al.*, 2013).

4.2. Magnésio e suas ligas

4.2.1. Aspectos históricos

O nome do elemento magnésio deriva da cidade grega de Magnesia. Em relação à abundância, ele é o oitavo elemento mais disponível na crosta terrestre e o sexto mais abundante dissolvido nas águas do mar (*"Magnesium Encyclopedia"*; PINTO, 2008).

Até 1755, a existência do magnésio era vinculada somente à sua presença em alguns compostos, como carbonatos, hidróxidos e sulfatos. Contudo, o físico e químico escocês Joseph Black já dava início ao pensamento no magnésio como um elemento químico individual. Em 1795, o cientista J.C. Delanethrie chamou de magnesita alguns sais de magnésio já conhecidos, dentre eles, o carbonato, o cloreto, o nitrato e sulfato. Mas só em 1808 que o termo foi associado unicamente a um mineral, o carbonato de magnésio. A partir de então, o nome foi gradativamente aceito e aplicado (KRAMER, 2000). Depósitos de magnesita foram descobertos na Áustria e na Grécia durante a segunda metade do século XIX, e, por volta de 1890, seu uso já se expandia pela Europa como revestimentos refratários de fornos.

O magnésio metálico teve sua primeira produção vinculada ao químico britânico Sir Humphry Davy, que obteve o metal a partir da redução do seu óxido (MgO) com vapor de potássio. A primeira produção industrial ocorreu na França por Deville e Caron em 1863, e envolveu a redução de uma mistura de cloreto de magnésio e fluoreto de cálcio pelo sódio. Em 1886, dava-se início à produção comercial de magnésio na Alemanha. De 1896 até 1916, a indústria química Griesheim-Elektron deteve exclusivamente os processos de produção e comercialização (PINTO, 2008).

Entre 1900 e 1950, iniciam-se as primeiras aplicações de ligas leves, incluídas nesse grupo as ligas de magnésio. Porém, em virtude das dificuldades de fabricação ainda existentes e do desconhecimento de técnicas que aprimorassem as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão, o uso dessas ligas foi rapidamente substituído por ligas de alumínio e pelo plástico em diversas aplicações (KAINER, 2003; PINTO, 2008). Um dos principais atrativos das ligas de magnésio, que é a elevada relação resistência mecânica-peso (graças à sua baixa densidade), chamou a atenção das forças militares e, no período da Segunda Guerra Mundial, ocorreu um pico na sua produção. Em 1944, o consumo atingiu surpreendentes 228.000 toneladas, tendo um crescimento, depois da guerra, de 10000 t por ano (MORDIKE, EBERT, 2001).

Com o interesse renovado na utilização do magnésio e suas ligas devido à necessidade de redução de peso dos componentes de automóveis como resultado das exigências da legislação ambiental para reduzir a emissão de poluentes, o consumo global desse material chegou a 360000 t em 1998, passando a crescer 7 % ao ano nos próximos dez anos (MORDIKE e EBERT, 2001). Nesse mesmo ano, a Ford lançou um modelo com aproximadamente 39,5 kg de magnésio. A partir de 2005, a Porsche passou a produzir os aros e partes do painel interior dos seus carros com ligas leves de magnésio (Quinn J *et al.*, 2006). E, até os dias atuais, essas ligas encontram seu maior consumo na indústria automobilística.

4.2.2. Aspectos gerais

O magnésio é o mais leve dentre todos os metais utilizados para fins estruturais, tendo uma densidade da ordem de $1,73 \text{ g/cm}^3$, cerca de 33% menor que

a densidade do alumínio (MORDIKE e EBERT, 2001). Possui número atômico igual a 12 e pertence à família dos metais alcalinos terrosos. Tal elemento apresenta uma coloração prateada no seu estado natural, porém, tende a oxidar-se quando em contato com o ar, passando a apresentar um tom mais acinzentado (perde o brilho natural) devido à fina camada de óxido (MgO) formada sobre ele.

As vantagens relacionadas à utilização do magnésio e suas ligas são listadas abaixo (MORDIKE e EBERT, 2001):

- Baixa densidade;
- Elevada resistência específica;
- Boa soldabilidade sob condições de atmosfera controlada;
- É um metal relativamente abundante;
- Reciclável;
- Em comparação aos polímeros:
 - ✓ Melhores propriedades mecânicas;
 - ✓ Resistente ao envelhecimento;
 - ✓ Maiores condutividades térmicas e elétricas.

Por outro lado, há também algumas desvantagens:

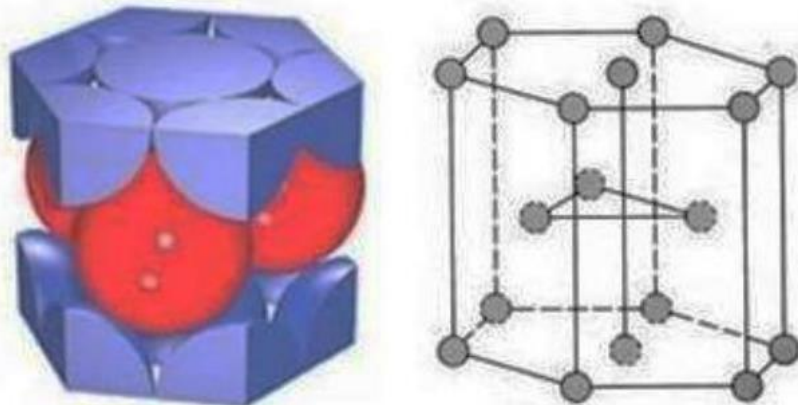
- Baixo módulo de elasticidade;
- Limitada trabalhabilidade a frio, bem como tenacidade;
- Baixa resistência à fluência em temperaturas elevadas;
- Altamente reativo;
- Limitada resistência à corrosão em certas aplicações.

Algumas propriedades do magnésio podem ser melhoradas com a adição de elementos de liga adequados. Todavia, certas propriedades não conseguem ser maximizadas por meio desse recurso, como é o caso da ductilidade. A solubilidade dos elementos de liga no magnésio é restrita, fator que limita o aprimoramento de

suas propriedades mecânicas por essa via. Na maioria das vezes, é necessário recorrer aos tratamentos térmicos.

A estrutura cristalina do magnésio é do tipo hexagonal compacta (Figura 4.2), e são pouquíssimos os elementos de liga que causam uma mudança de fase útil para CCC, cúbica de corpo centrado (MORDIKE e EBERT, 2001). A primeira estrutura citada é responsável pela baixa ductilidade do magnésio e suas ligas, visto que são competentes a ela apenas três sistemas de deslizamento (CALLISTER, 2014). Isso também acontece com o zinco, entretanto, no caso dele, a razão entre os parâmetros de rede “c” e “a” é de tal maneira que o Zn consegue acomodar a deformação trativa pela formação de maclas e, assim, tornar novos sistemas de deslizamento operantes, conferindo apreciável ductilidade às suas ligas. No caso do magnésio, a razão c/a só possibilita a formação de maclas quando o carregamento ocorre em compressão. Dessa maneira, sob tensão de tração, não é possível que novos sistemas de deslizamento sejam ativados pela formação de maclas, fazendo com que o Mg e suas ligas policristalinas sejam pouco deformáveis (Al% da ordem de 10% somente). Em contrapartida, dadas operações de conformação, como a laminação, por exemplo, apresentam um considerável componente de tensão compressiva, tornando possível a fabricação de artefatos de magnésio e suas ligas por esses processos, mesmo a baixas temperaturas (MARQUES, 2016).

Figura 4.2. Célula unitária de uma estrutura hexagonal compacta.



Fonte: (CALLISTER, 2014).

4.2.3. Influência dos elementos de liga

As ligas de magnésio são de grande interesse devido ao fato de serem extremamente leves, podendo combinar outras propriedades graças à adição de determinados elementos químicos à matriz de magnésio. Conforme Friedrich e Mordike (2006), seguem abaixo alguns efeitos da presença desses elementos nas ligas de magnésio:

- Alumínio: é o elemento mais comumente utilizado nas ligas de magnésio, sendo um dos poucos metais que se dissolvem facilmente no magnésio. Acima do limite de solubilidade, ocorre a precipitação de uma fase intermetálica, $Mg_{17}Al_{12}$. A solubilidade máxima do Al no Mg é de 12,7% em massa, e cai para cerca de 1% à temperatura ambiente. O Al melhora a resistência mecânica da liga, sendo que uma ótima combinação de resistência e ductilidade é alcançada com 6% em massa. A resistência à fluência é limitada devido à baixa estabilidade térmica da fase intermetálica $Mg_{17}Al_{12}$, a qual exerce papel muito importante sobre as propriedades mecânicas da liga.
- Cálcio: a adição desse elemento tem se tornado mais comum no desenvolvimento de ligas de baixo custo resistentes à fluência, com a substituição do $Mg_{17}Al_{12}$ por $Al_{12}Ca$. Funciona como um desoxidante na fusão da liga ou num tratamento térmico subsequente. Melhora a capacidade de laminação, mas pode comprometer a soldabilidade.
- Lítio: o único elemento que reduz a densidade da liga abaixo daquela do magnésio. Forma uma segunda fase de estrutura cúbica de corpo centrado (11% em massa), possibilitando a produção de peças forjadas com fases $\alpha + \beta$ ou fase β . Sua adição diminui a resistência mecânica, mas aumenta a ductilidade.
- Manganês: usualmente é empregado em conjunto com outros elementos, como o alumínio. Nesse caso, compostos $MnAl$, $MnAl_6$ ou $MnAl_4$ são formados. Reduz a solubilidade do ferro, aumenta o limite de escoamento e melhora a resistência à corrosão das ligas Mg-Al e Mg-Al-Zn em ambiente marinho. Possui solubilidade máxima de 1,5-2% em massa.

- Terras raras: são acrescentados às ligas de magnésio para melhorar a resistência em altas temperaturas e a resistência à fluência. São geralmente adicionados como Mischmetal (mistura de elementos terras raras nas proporções que ocorrem naturalmente nos minérios), que tem uma porcentagem em massa de Cério ou de outras Terras Raras.
- Silício: aumenta a fluidez das ligas fundidas. Na presença de ferro, reduz a resistência à corrosão. Sua aplicação é restrita a pouquíssimas ligas.
- Prata: aumenta a resposta ao endurecimento por envelhecimento e as propriedades em altas temperaturas de ligas contendo Tório ou terras raras.
- Tório: confere resistência à fluência até 350°C. Melhora o processo de fundição da liga e a soldabilidade. Por ser um elemento radioativo, seu uso está sendo descontinuado.
- Ítrio: usado em conjunto com terras raras para melhorar a resistência mecânica e a resistência à fluência em temperaturas elevadas.
- Zinco: um dos elementos de liga mais comuns. É usado em conjunto com o Al ou Zr para melhorar a resistência mecânica. AZ91, AZ92A e AZ31 são as ligas comerciais mais utilizadas.
- Zircônio: agente refinador de grão. Pode ser usado em ligas contendo zinco, terras raras, tório, ítrio ou combinação desses, mas não em ligas que contenham Al ou Mn, pois forma compostos estáveis com esses elementos.

Cobre, ferro e níquel são considerados impurezas. Afetam drasticamente a resistência à corrosão. São aceitáveis somente em quantidades diminutas.

As ligas de magnésio podem ser endurecidas por precipitação, quando se excede o limite de solubilidade de um soluto na matriz, ou por solução sólida (quando se está abaixo do limite de solubilidade). Em relação a esse último mecanismo de endurecimento, o zinco é o elemento mais efetivo, seguido do alumínio (FRIEDRICH e MORDIKE, 2006).

4.2.4. Classificação das ligas de magnésio

Há diversos sistemas de identificação e codificação das ligas de magnésio, dentre eles, o sistema de nomenclatura definido pela ASTM, o qual é adotado no

presente trabalho. Nesse sistema, as duas primeiras letras representam os dois elementos principais presentes na liga, seguidas de dois números que indicam a porcentagem em peso desses elementos respectivamente. A Tabela 4.2 introduz esses elementos e suas correspondentes designações.

Tabela 4.2. Designação ASTM para os elementos presentes nas ligas de magnésio

Elemento	Designação	Elemento	Designação
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	Cálcio	X
Manganês	M	Zinco	Z

Fonte: (ABATTI, 2017).

A composição química geral pode ser expandida acrescentando-se outras informações ou variantes com a adição de uma letra após o último número da composição, como por exemplo, AZ91A. Essa letra está associada à ordem de patente e permite a diferenciação entre as ligas com mesmo teor dos elementos de liga principais (ASTM *Standard*, 2005):

- A: primeira liga registada na ASTM;
- B: segunda liga registada na ASTM;
- C: terceira liga registada na ASTM;
- D: liga de alta pureza;
- E: liga de alta resistência à corrosão;
- X1: liga não registada na ASTM.

Por fim, a última parte da classificação pode trazer informações relacionadas ao tratamento térmico ou processo de fabricação ao qual a liga foi submetida (ASTM *Standard*, 2005):

- F: não tratado;
- O: recozido;
- H10 e H11: levemente encruado;
- H23, H24 e H26: encruado e parcialmente recozido;
- T4: tratamento térmico de solubilização;
- T5: envelhecido artificialmente;
- T6: tratamento térmico de solubilização e envelhecido artificialmente;
- T8: tratamento térmico de solubilização, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente.

Por exemplo, a liga ZK61A-T5. Trata-se de uma liga de magnésio na qual os principais elementos presentes são o zinco e o zircônio, com teores aproximados de 6% e 1% em massa, respectivamente, sendo a porcentagem restante associada majoritariamente ao magnésio. Tal liga foi a primeira dessa composição a ser registrada na ASTM e sofreu um tratamento térmico de envelhecimento artificial.

4.2.5. Aplicações

Metade do magnésio produzido no mundo é destinada à utilização como elemento de liga nas ligas de alumínio. A outra metade tem forte apelo na indústria automobilística, aeroespacial e, mais recentemente, na área biomédica, como material de engenharia (KAINER, 2003).

No setor automotivo, o magnésio e suas ligas tornam-se atrativos na função de substituir o aço e o alumínio, graças à sua baixa densidade e elevada resistência específica, atendendo aos requisitos das legislações ambientais, cada vez mais exigentes no que diz respeito à emissão de combustíveis fósseis (FLEMING, 2012). Se o peso do veículo é reduzido (com a otimização dos materiais usados), tem-se um menor consumo de combustível e, conseqüentemente, redução das emissões para a atmosfera.

Na indústria aeroespacial, procura-se aumentar a resistência às altas temperaturas e à deformação. Nesse caso, as ligas de magnésio com adição de ítrio são bastante utilizadas (PINTO, 2008).

Devido à sua biocompatibilidade, as ligas de magnésio também podem ser aplicadas na fabricação de implantes ortopédicos bioabsorvíveis, visto que se degradam completamente em fluidos corporais após o tempo necessário para a regeneração óssea. Essas ligas apresentam propriedades mecânicas que se assemelham ao osso humano, como é o caso do módulo de Young, grandeza que está atrelada à rigidez dos materiais. Para o osso, esse valor está em torno de 10-40 GPa, enquanto que, para o Mg, aproxima-se de 40-45 GPa (ABATTI, 2017). O grande interesse no uso desse material para tal finalidade se encontra no fato de se eliminar a necessidade de uma segunda cirurgia para a remoção do implante, o que se concretiza como vantagem frente aos implantes ortopédicos de titânio, por exemplo, os quais são importados e mais caros.

Grünewald *et al.* (2016) realizaram um estudo sobre implantes bioabsorvíveis com as ligas ZX50 e WZ21. Ratos de laboratório tiveram essas ligas implantadas em seus fêmures. Os autores acompanharam a degradação do implante em função do tempo, observando os efeitos na regeneração óssea. A liga contendo cálcio, ZX50, foi totalmente absorvida em 16 semanas. Já a liga WZ21, mesmo após 24 semanas dentro do organismo, apresentava aproximadamente 35% de seu volume inicial. Seguindo essa mesma linha, Willbold *et al.* (2013) trabalharam com a liga ZK60 (composição de aproximadamente 6% de Zn, 1% de Y, 0,6% de Ce e 0,6% de Zr), com a qual foram realizados testes *in vitro* e *in vivo* com coelhos, implantando-a no fêmur do animal e monitorando por até 8 semanas. Depois desse tempo, os autores analisaram a quantidade remanescente e a velocidade de corrosão da liga naquele sistema. Os resultados demonstraram excelente comportamento em vários aspectos relevantes, enquadrando essa liga de magnésio como promissora na área de implantes bioabsorvíveis.

Grandes quantidades de Mg^{2+} estão presentes no organismo humano. Esses íons estão envolvidos em muitas reações metabólicas e mecanismos biológicos, e, quando em excesso, são facilmente excretados pela urina. Assim, devido ao seu papel funcional e à presença no tecido ósseo, o magnésio pode realmente ter efeitos estimulantes no crescimento de novo tecido (Pil-Ryung *et al.*, 2013). Entretanto, alguns desafios comprometem o uso prático dessas ligas biodegradáveis de magnésio. Por exemplo, o magnésio comercialmente puro e as ligas de magnésio

corroem muito rápido no pH do ambiente fisiológico (7,4-7,6) e diante da alta concentração de cloretos desse meio.

Um processo acelerado de corrosão leva à produção de gás hidrogênio (como produto da reação catódica) a uma taxa tão alta com que o tecido original não é capaz de lidar. Além disso, tal forma de corrosão causa perda da integridade mecânica do implante antes que o tecido ósseo possa se recuperar/regenerar. Em acréscimo, uma resistência mecânica intrínseca muito maior seria requerida para essas ligas a fim de compensar a deterioração mecânica gradual do material durante o processo de corrosão. Zhang *et al.* (2010) mostraram em seus estudos que a resistência à flexão de uma liga Mg-Zn decresceu rapidamente durante o estágio inicial de corrosão, de cerca de 625 MPa para 390 MPa, com, aproximadamente, 6% de perda de massa.

4.3. Corrosão

Segundo Gentil (1996), pode-se definir corrosão como “a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos”. Essa definição apoiada somente na deterioração, contudo, não descreve todos os fenômenos relacionados à corrosão, especialmente quando se fala de corrosão metálica. Como exemplo, pode-se citar a formação de uma película de óxidos sobre a superfície do metal quando este é exposto a determinado meio, o que, muitas vezes, leva à proteção do material contra a deterioração. Tal processo, ainda que desamarrado dos conceitos de degradação, está associado à natureza eletroquímica da corrosão (SMITH, 1990).

Quando há deterioração, ela representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material, tais como: modificações estruturais, desgaste e variações químicas, tornando-o inapropriado para uso. Portanto, é muito importante estudar o fenômeno da corrosão e suas variáveis.

4.3.1. Corrosão e Eletroquímica

A corrosão é, normalmente, um processo espontâneo e, não fosse o emprego de mecanismos protetores, ter-se-ia a destruição completa dos materiais metálicos

devido a esse fenômeno (GENTIL, 1996). Os processos corrosivos, em sua maioria, são frutos de reações eletroquímicas que acontecem na superfície do metal, sendo necessários quatro fatores primordiais para caracterizar a ocorrência de uma reação desse tipo (SMITH, 1990):

- Um anodo, onde ocorre o processo de oxidação (perda de elétrons), em que o átomo metálico é oxidado passando para a solução sob a forma de íon positivo, provendo uma semi-reação anódica;
- Um catodo, onde ocorre o processo de redução (ganho de elétrons), em que espécies presentes na solução (meio corrosivo) são reduzidas por meio do consumo de elétrons fornecidos no processo anódico, provendo uma semi-reação catódica;
- Um eletrólito, a solução de imersão que é responsável pelo transporte de espécies iônicas para e da superfície do metal;
- Um circuito elétrico, para conduzir os elétrons gerados no processo anódico.

Todos os metais estão sujeitos ao ataque corrosivo em um meio específico, sendo esse meio suficientemente agressivo. Alguns se corroem em determinado meio; outros, não.

Se um metal sofre corrosão, isso só acontece porque está presente, no meio, uma espécie propensa a se reduzir, ou seja, os processos anódicos e catódicos ocorrem simultaneamente, com o número de elétrons liberados na reação anódica sendo igual àquele consumido na reação catódica, e desde que não haja nenhuma barreira ao transporte de elétrons ou ao movimento de íons. O potencial de redução é que ditará quem vai se reduzir ou se oxidar. Dentre um par de espécies metálicas, aquela que se oxidará será a de menor potencial de redução.

Em se tratando dos processos de oxidação e redução, a corrosão metálica tem como base somente algumas poucas reações gerais, independente do metal propenso a se corroer (CALDEIRA, 2011):





Onde M representa um metal qualquer.

A equação 4.1 caracteriza uma reação anódica que diz respeito à oxidação da espécie M, com conseqüente geração de íons para a solução. Esse processo está diretamente associado à degradação do metal.

Em relação às demais reações (Equação 4.2 a 4.6), elas se referem aos mais corriqueiros processos de redução, os quais são dependentes das condições agressivas do meio à que o metal está exposto. Por exemplo, a reação representada pela Equação 4.2 corresponde à redução do hidrogênio e ocorrerá, preferencialmente, em meios desaerados. Já as reações 4.3 e 4.4 acontecem em meios onde o oxigênio está presente, isto é, aerados; sendo a primeira característica de meios ácidos, e a última, de meios básicos ou neutros.

Por fim, a título de exemplo, são introduzidas, ainda, as equações 4.5 e 4.6, que correspondem aos processos catódicos de redução de íons metálicos e deposição metálica, respectivamente. Embora não estejam normalmente vinculadas ao processo de corrosão de metais, essas reações são importantes em atividades industriais (SMITH, 1990).

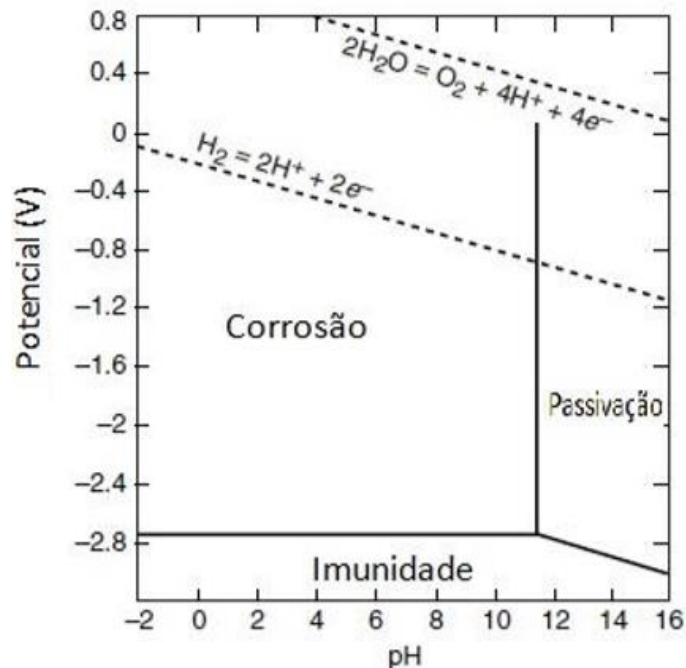
4.3.2. Corrosão das ligas de magnésio

Os processos corrosivos que ocorrem nas ligas de magnésio podem ser reduzidos a processos eletroquímicos. Quando o magnésio é exposto a um eletrólito, forma-se uma camada de óxido cinzento na sua superfície com nanômetros de espessura. Esta camada é chamada camada de passivação e sua função é inibir a reação de corrosão, protegendo o metal. Em outras palavras, a camada de passivação promove a perda de reatividade na presença de uma determinada condição do ambiente, diminuindo a velocidade da reação (FERNANDES, 2006).

Na presença de umidade, essa camada de passivação é constituída de hidróxido de magnésio, o qual é estável apenas na faixa dos valores de pH básico

(FERNANDES, 2006), tal como ilustrado na Figura 4.3 do diagrama de Pourbaix para o sistema magnésio-água a 25 °C.

Figura 4.3. Diagrama de Pourbaix para o sistema magnésio-água a 25 °C.



Fonte: (TORRES, 2019)

Observa-se que a região de imunidade está abaixo da região de domínio da estabilidade da água, o que demonstra que o magnésio é um metal facilmente oxidado. Em meios neutros e ácidos, a dissolução do magnésio é seguida pela liberação de hidrogênio. Em meios básicos, a passivação é possível como resultado da formação de uma camada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na superfície do metal. A resistência à corrosão das ligas de magnésio está relacionada à formação dessa camada passiva na superfície metálica, e sua constituição depende de fatores como natureza da solução, impurezas metálicas e elementos da liga. Porém, por ser solúvel em água, essa película formada não confere proteção em longo prazo (SILVA, 1989).

4.3.2.1. Corrosão das ligas do sistema Mg-Al

A composição química e a microestrutura são aspectos metalúrgicos que afetam a resistência à corrosão das ligas de magnésio. As ligas de magnésio contendo alumínio como principal elemento de liga apresentam uma boa

combinação entre resistência mecânica, ductilidade, fusibilidade e resistência à corrosão. O alumínio melhora a resistência mecânica e a dureza do material, pois forma solução sólida no magnésio, além de um composto intermetálico, enquanto o zinco se dissolve na solução sólida α e na fase intermetálica β -Mg-Al. Para que a resistência à corrosão não seja prejudicada, deve-se diminuir ao máximo os teores de impureza. O diagrama de fases binário do sistema Mg-Al está representado na Figura 4.4 abaixo (KLEINER e UGGOWITZER, 2004).

Figura 4.4. Diagrama de fases do sistema binário Mg-Al



Fonte: (KLEINER e UGGOWITZER, 2004)

A liga de magnésio AZ31 com fase predominante α - Mg gera a formação de precipitados $Mg_{17}Al_{12}$ junto a outros de baixa solubilidade (Al_8Mn_5 , $Al_{11}Mn_4$ e $SiMg$) em temperaturas entre 150 e 250°C. A formação desses precipitados leva a um considerável endurecimento, mas torna a liga novamente passível à corrosão pelo fato destas fases possuírem elevado potencial de oxidação (KLEINER e UGGOWITZER, 2004).

A corrosão por pite e a intergranular ocorrem nas regiões vizinhas às fases intermetálicas ($Mg_{17}Al_{12}$ e $AlMn$) ou nas microtrincas, como consequência da perda da passividade. A corrosão sob tensão acontece em ligas que são empregadas em

um ambiente corrosivo sob uma tensão de tração. Os meios aquosos ou com umidade superior a 30% provocam corrosão devido à forte influência do hidrogênio com a microestrutura e as tensões, possibilitando a abertura e a propagação das trincas. O acentuado desenvolvimento de maclas nas ligas trabalhadas também torna o material propício à corrosão (FERRANTE, 1996).

A adição do zinco não forma uma nova fase no diagrama, entretanto, quando a proporção de alumínio e zinco é maior do que 3:1, o zinco substitui o alumínio na fase- γ , gerando um composto intermetálico ternário do tipo Mg-Al-Zn. Com a adição de zinco na liga, ocorre redução do teor de alumínio em solução sólida no magnésio, resultando em uma maior fluidez e resistência mecânica à temperatura ambiente. Com essa redução, ocorre um aumento da quantidade de fase formada no envelhecimento, além de combater o efeito desfavorável dos elementos ferro e níquel à resistência à corrosão. Porém, deve-se ter cuidado com os teores de zinco presentes na liga, pois teores maiores que 1% em peso podem causar trincas a quente durante a solidificação e superiores a 2% podem ocasionar fissuras durante a soldagem (FERRANTE, 1996).

Estudos revelam que nas ligas AZ31 as taxas de corrosão em solução de cloreto de sódio minimizam com o tamanho de grão. Isso se deve ao fato de que com os grãos mais finos, os limites de grão funcionam como uma barreira protetora contra a corrosão, dificultando sua propagação. Apesar dessa condição se opor à ideia de que os limites de grão são mais ativos quimicamente em relação ao centro e por isso não podem inibir a corrosão, existe uma explicação para que esse fenômeno ocorra. O incremento da densidade dos limites de grão pode compensar a inconformidade da interface óxido/metal base pela diminuição do estresse compressivo. Sendo assim, uma camada de óxido mais estável sobre a superfície do material com grãos finos faz com que ocorra uma melhora na resistência à corrosão. Contudo, não há estudos suficientes que comprovem essa ideia, sendo necessárias mais pesquisas na área. (SONG e XU, 2012; Op'Thoog *et al.*, 2008; Liao *et al.*, 2012).

Abidin *et al.* (2011) relacionaram a resistência à corrosão entre as ligas típicas de magnésio (AZ91, ZE41 e Mg-2%Zn-0,2%Mn) e magnésio puro em solução de Hank e em solução de 3% NaCl à temperatura ambiente. O processo corrosivo foi descrito a partir da evolução de hidrogênio. Em solução de Hank, notou-se que

houve uma menor influência da microestrutura na corrosão comparado com a solução de NaCl. Este comportamento foi atribuído à formação de um filme mais protetivo sobre a superfície do substrato na solução de Hank, causando uma maior resistência à corrosão entre a matriz de magnésio e a segunda fase.

Pesquisadores avaliaram o comportamento corrosivo da liga de magnésio AZ31 com variados tamanhos de grão imersa em solução de cloreto de sódio (8 g/L) e tampão de fosfato. A resistência à corrosão para ambos os tamanhos de grão se mostrou similar e as ligas imersas em solução de NaCl apresentaram uma resistência à corrosão mais elevada em relação à solução de tampão de fosfato. Entretanto, esse comportamento se inverteu depois de intervalos maiores em imersão devido à estabilização dos produtos de corrosão de óxido de magnésio pelo fosfato (Alvarez-Lopes *et al.*, 2010).

As fases constituintes de uma liga representam um fator crítico que está ligado ao desempenho da corrosão do material. É fundamental compreender o comportamento corrosivo das fases na matriz metálica com o objetivo de entender a corrosão da liga. Uma teoria que pode ser aplicada ao magnésio puro é a de que um plano cristalino densamente compacto geralmente possui alta coordenação atômica e restritas ligações atômicas. Como consequência, os átomos desse plano apresentam uma menor tendência de dissolução do que aqueles de um plano cristalino levemente compacto (SONG e XU, 2012).

Liu *et al.* (2008) mostraram que os grãos de magnésio puro com orientação (0001) em solução de HCl 0,1M foram dissolvidos mais lentamente do que os demais. Esta relação entre corrosão e orientação dos grãos também foi constatada na liga AZ31. No entanto, Liu *et al.* (2008) apresentaram resultados de corrosão sem dados eletroquímicos que pudessem corroborar as evidências.

4.4. Oxidação anódica

Anodização, ou oxidação anódica, é um processo eletroquímico de modificação da superfície do metal com a finalidade de aumentar sua durabilidade, melhorar a resistência à corrosão e, até mesmo, propiciar acabamento estético/decorativo (Zhang *et al.*, 2005). Esse tratamento superficial consiste no espessamento da camada passivante, a qual pode variar de 5 a 200 μm .

Normalmente, o crescimento da camada de óxidos depende do potencial aplicado e do tempo durante o qual se aplica esse potencial, levando a uma relação diretamente proporcional entre o potencial aplicado e a espessura do filme de óxidos resultante (SCHULTZE e LOHRENGEL, 2000). Além da vantagem da simplicidade, a técnica permite um maior controle sobre a espessura, morfologia e estrutura da camada de óxido formada sobre o metal e também torna possível a modificação da composição desta camada.

O processo de anodização compreende reações eletroquímicas que ocorrem devido a um campo elétrico que provoca, no filme de óxido formado naturalmente (quando o metal é exposto ao ar), a migração de íons de oxigênio (O^{2-}), dissolvidos no meio aquoso (eletrólito) em direção ao metal, e dos íons metálicos (Mn^+), a partir do metal em direção à solução, formando assim um filme de óxido do próprio metal sobre a superfície do mesmo (anodo). Nas ligas de magnésio, esse filme é constituído de MgO e/ou $Mg(OH)_2$. A presença dominante de um sobre o outro será função, principalmente, da composição do eletrólito e da umidade (FERNANDES, 2006).

Dentre os fatores que interferem nas propriedades dos filmes de óxidos formados por anodização estão o potencial aplicado e o tempo de aplicação desse potencial, cujos efeitos já foram comentados anteriormente, e também o eletrólito utilizado no processo, que representa importante papel na estrutura do filme. Embora a anodização das ligas de magnésio tenha sido alvo de muitos estudos anteriores, a maioria deles utilizava como eletrólito uma solução constituída, principalmente, de ácido crômico. Ono *et al.* (1996) estudaram filmes anódicos formados sobre magnésio e uma liga do sistema Mg-Al-Zn em soluções contendo cromato-fluoreto a potenciais relativamente baixos e reportaram que esses filmes se apresentaram amorfos, com estrutura muito semelhante àquela da alumina porosa.

Alguns processos comerciais de anodização para o magnésio e suas ligas, os quais empregam uma solução contendo KOH com Na_3PO_4 , KF, $KMnO_4$ e $Al(OH)_3$, são também bem conhecidos. Em seus estudos, Takaya (1987) avaliou os efeitos de aditivos, como Na_3PO_4 , $Al(OH)_3$ e KF, em soluções de KOH na anodização de ligas Mg-Mn e mostrou que foi formado um filme anódico composto de MgO e $MgAl_2O_4$ sobre a superfície da liga. Fukuda e Matsumoto (2001) também estudaram o efeito de KF na formação de óxidos anódicos sobre uma liga Mg-Al-Zn em soluções

alcalinas. Eles revelaram que o fluoreto é o aditivo mais importante (contido em banhos comerciais de anodização) para a formação de uma densa camada anódica para proteção contra a corrosão.

Entretanto, a utilização de banhos eletrolíticos baseados em cromato e fluoreto esbarra na questão do impacto ambiental e nos riscos à saúde envolvidos no manuseio dessas substâncias. Com isso, seu uso está sendo descontinuado. Assim, o desenvolvimento de novos processos de anodização do magnésio e suas ligas, com novos eletrólitos, livres de cromato-fluoreto, tem sido demandado dos pesquisadores.

4.4.1. Oxidação anódica a Microarco (MAO)

Para metais e ligas que oferecem proteção anódica do tipo barreira, por meio da formação de um filme de óxidos que bloqueia a passagem de elétrons a partir do metal, o processo de anodização pode ser conduzido a altos potenciais. No geral, estudos sobre o crescimento de filmes de óxidos anódicos sobre ligas biocompatíveis na região de potenciais superiores a 90-100 V são escassos (TOSSATO, 2009). Nesses casos de anodização a altos potenciais, normalmente, os filmes são crescidos por meios da imposição de uma corrente constante (método galvanostático) ou de um potencial constante (método potencioestático) ao eletrodo de trabalho representado pela liga de estudo.

O processo de Oxidação a Microarco (MAO, *Micro-arc Oxidation*) ou oxidação anódica por faíscas (ASO, *Anodic Spark Oxidation*) tem se mostrado um método de engenharia de superfície muito atrativo e promissor na produção de filmes cristalinos de óxidos com baixo atrito e elevada resistência ao desgaste e à corrosão (FAZEL *et al.*, 2018), além de ser um procedimento economicamente viável e não poluente. A técnica envolve oxidação anódica a potenciais acima da ruptura dielétrica da camada de óxidos, acompanhada pelo aparecimento de faíscas decorrentes das microdescargas de plasma sobre a superfície do eletrodo. Essas descargas provocam a fusão parcial da camada de óxidos, gerando um revestimento cerâmico extremamente aderido ao substrato metálico (Darband *et al.*, 2017).

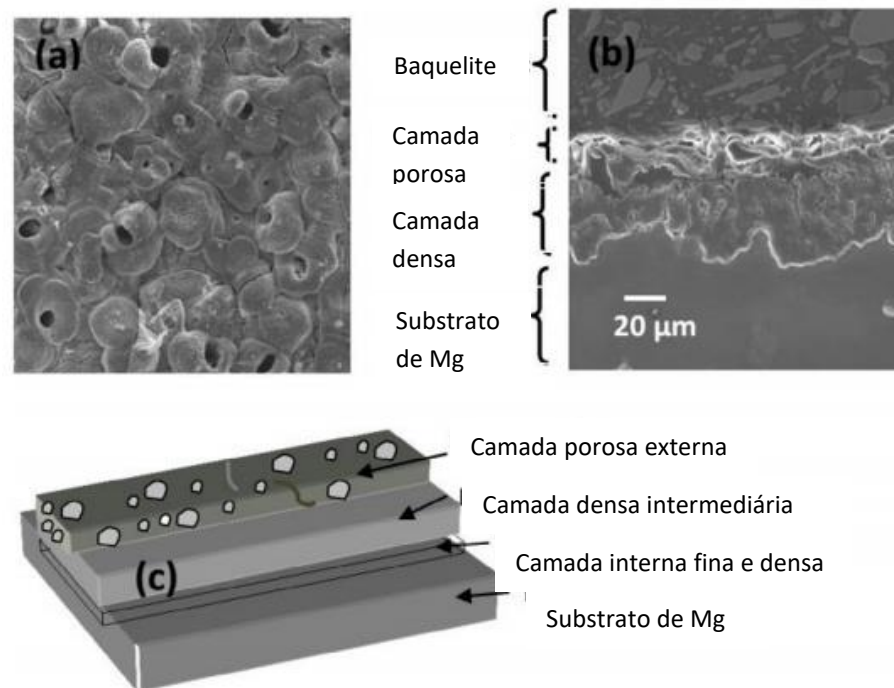
Na oxidação anódica do magnésio e suas ligas a altos potenciais, acima do potencial de ruptura (E_r), a ocorrência de descargas elétricas (faíscas) proporciona

superfícies oxidadas muito rugosas e porosas, que pode ser benéfica para a interação entre implante e tecido ósseo. A ruptura elétrica dos filmes de óxidos anódicos se dá quando os elétrons primários, que são ejetados na interface óxido/solução, são acelerados pela atuação de um campo elétrico de alta intensidade no interior do filme, possibilitando a excitação dos elétrons da banda de valência do óxido para a banda de condução. Um aumento da densidade de corrente no interior do filme de óxido é promovido pelo processo de colisões e excitação de elétrons (conhecido como avalanche de elétrons), ocasionando a sua ruptura elétrica com emissão de faíscas (TOSSATO, 2009).

Quando se aumenta a voltagem até determinado ponto, um microarco é formado como resultado da ruptura dielétrica da camada de MgO. No momento em que a ruptura dielétrica sucede, íons de Mg^{2+} no metal e íons O^{2-} no eletrólito movem-se em direções contrárias muito rapidamente para formar MgO novamente. A nova camada formada é porosa e fortemente aderida ao substrato metálico, o que pode melhorar a resistência à corrosão. Esta também é afetada pelo tamanho dos poros, espessura e morfologia da camada (Fazel *et al.*, 2018).

Processos de descarga afetam significativamente a estrutura dos revestimentos e, conseqüentemente, suas propriedades físicas e mecânicas (Hussein *et al.*, 2010). Há três processos ocorrendo simultaneamente no tratamento MAO. Eles incluem reações químicas e eletroquímicas, bem como a difusão térmica do oxigênio. Acredita-se que os revestimentos formados sobre os substratos de magnésio possuem uma estrutura de três camadas, a qual é ilustrada na Figura 4.5, que mostra micrografias de MEV da superfície e da seção transversal desses revestimentos e um design esquemático de sua estrutura (Darband *et al.*, 2017):

Figura 4.5. Esquema de a) superfície do revestimento MAO, b) seção transversal e c) diferentes camadas do revestimento.



Fonte: (Darband *et al.*, 2017)

A escolha de um eletrólito apropriado e a incorporação de espécies do mesmo aos revestimentos de óxidos formados anodicamente também constituem fatores importantes para o comportamento do metal ou liga metálica frente à corrosão. Fukuda e Matsumoto (2004) estudaram os efeitos da presença de Na_2SiO_3 em solução de KOH sobre as propriedades de filmes de óxidos anódicos formados sobre a liga AZ91D. Eles observaram que, quando adicionavam silicato de sódio ao eletrólito, os filmes de óxidos formados eram mais espessos que aqueles formados na ausência de silicato. Além disso, eles variaram a concentração de Na_2SiO_3 e a temperatura de anodização, reportando que havia uma concentração ótima dessa substância que gerava uma máxima incorporação de Si à camada de óxidos, bem como uma máxima espessura dessa camada e, conseqüentemente, maior resistência à corrosão. Os autores observaram ainda que o aumento da temperatura também aumentava a proteção contra a corrosão. Chega-se, então, a outro parâmetro que pode interferir na espessura e propriedades da camada de óxidos formada anodicamente: a temperatura do eletrólito.

Assim como Fukuda e Matsumoto (2004), outros autores (Salman *et al.*, 2008; Lyuan Chai *et al.*, 2008) também avaliaram o efeito do aumento da temperatura

sobre filmes de óxidos crescidos anodicamente por MAO sobre ligas do sistema Mg-Al-Zn. Devido ao fato de esse processo de anodização gerar aumento local de temperatura em virtude da ruptura dielétrica do filme e descargas de plasma, o efeito de diminuir a temperatura do processo não é tão considerado pela maioria dos autores. Yetim (2010) demonstrou em sua pesquisa que a espessura de filmes anódicos formados sobre o titânio a uma temperatura de -3°C foi, aproximadamente, duas vezes maior que aquela para os filmes formados a temperatura ambiente. Fazel *et al.* (2018) reportaram um grande aumento na resistência à corrosão, também em amostras de titânio, graças às melhores propriedades alcançadas com a realização do processo de MAO em temperaturas negativas, obtendo uma densidade de corrente de corrosão da ordem de nanômetros. Já Fatimah *et al.* (2020), em seus estudos com magnésio puro, observaram uma queda da resistência à corrosão quando formaram revestimentos PEO em temperatura sub-zero, comparativamente à temperatura ambiente.

Todavia, não há registros na literatura da aplicação de temperaturas negativas para a anodização de ligas de magnésio. E o efeito dessa condição de temperatura ainda é algo muito incipiente. Logo, o presente trabalho será capaz de fornecer dados inéditos para o campo da engenharia de superfície.

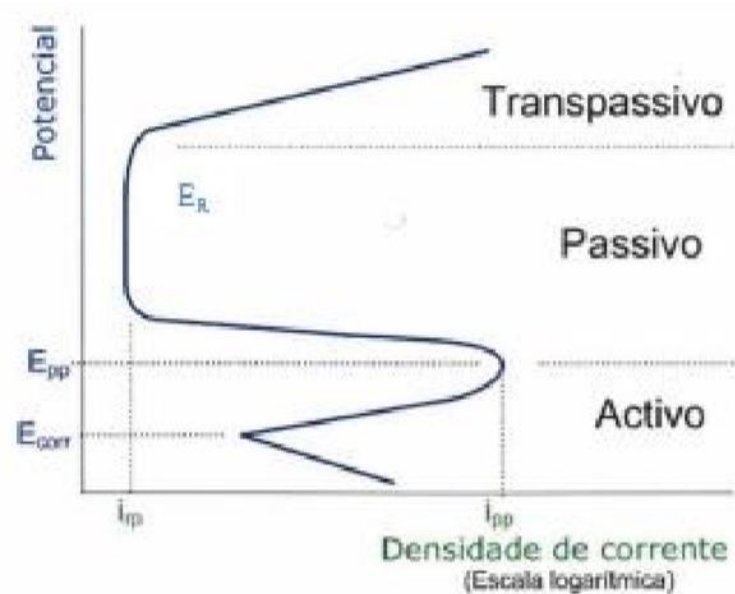
4.5. Técnicas eletroquímicas

Nesta seção, será feita uma breve revisão acerca dos principais conceitos das duas técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho.

4.5.1. Curvas de polarização

As curvas de polarização são usadas para compreender o comportamento de um material em relação à corrosão em um meio agressivo. Essas curvas são apresentadas por meio do gráfico de potencial versus densidade de corrente, como ilustra a Figura 4.5. Elas possibilitam a avaliação qualitativa das diferentes reações que ocorrem no metal. Pelo valor da densidade de corrente também se pode medir a velocidade de corrosão em diferentes potenciais (WOLYNEC, 2000).

Figura 4.6. Curva de polarização típica de um material passivável



Fonte: Caldeira (2011)

Para plotar esse tipo de curva, é feita uma varredura de potencial abrangendo desde um valor inferior ao potencial de corrosão (E_{corr}) (polarização catódica) até um valor superior a ele, determinando-se a região anódica. O valor de corrente registrado será a diferença entre as correntes relacionadas aos processos anódico e catódico. Por meio dessa técnica, é possível avaliar a ocorrência de determinadas etapas eletroquímicas (CALDEIRA, 2011):

1. A evolução do potencial até atingir o potencial de corrosão (E_{corr}) sucede tão logo que o metal é imerso no eletrólito sem aplicação de corrente;
2. Atingido E_{corr} , o potencial segue sendo aumentado, acompanhado pelo aumento de corrente, até que se alcança um potencial de passivação E_{pp} e seu correspondente valor de corrente, i_{pp} , corrente crítica de passivação, a partir da qual se verifica uma queda abrupta na corrente para um valor i_{rp} (corrente de residual de passivação), configurando-se o estado passivo. Esse valor de corrente se mantém independente do aumento do potencial.
3. Quando a corrente torna a crescer a partir do momento em que se atinge um potencial crítico E_r (potencial de ruptura), esse aumento de corrente pode

estar associado à destruição da camada passiva, e o metal estará propenso à corrosão localizada.

4.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Quando usada para estudar sistemas eletroquímicos, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) pode fornecer informações acuradas sobre os mecanismos cinéticos das reações de eletrodo, utilizando uma ampla variedade de técnicas e formatos de apresentação dos dados (MANSFELD, 1981).

Alguns dos fenômenos eletroquímicos que têm sido estudados com o apoio da técnica de impedância são resumidos na Tabela 4.3 a seguir:

Tabela 4.3. Aplicações do estudo de impedância em Eletroquímica

Área de pesquisa	Aplicação
Corrosão	Determinação de taxas Inibidores e revestimentos Investigações da camada de passivação
Revestimentos	Medidas dielétricas Proteção contra a corrosão
Baterias	Seleção de materiais Design de eletrodo
Eletrodeposição	Formulação do banho Pré-tratamento de superfícies Mecanismos de deposição
Síntese eletro-orgânica	Adsorção/desorção Mecanismos de reação
Semicondutores	Trabalho fotovoltaico Distribuições de dopantes

Fonte: (Adaptado de LASIA, 2002)

A teoria de impedância eletroquímica é um ramo bem desenvolvido da teoria AC que descreve a resposta de um circuito a uma perturbação de potencial ou corrente como função da frequência. A matemática por trás da teoria é bastante sofisticada, envolvendo operações com números complexos.

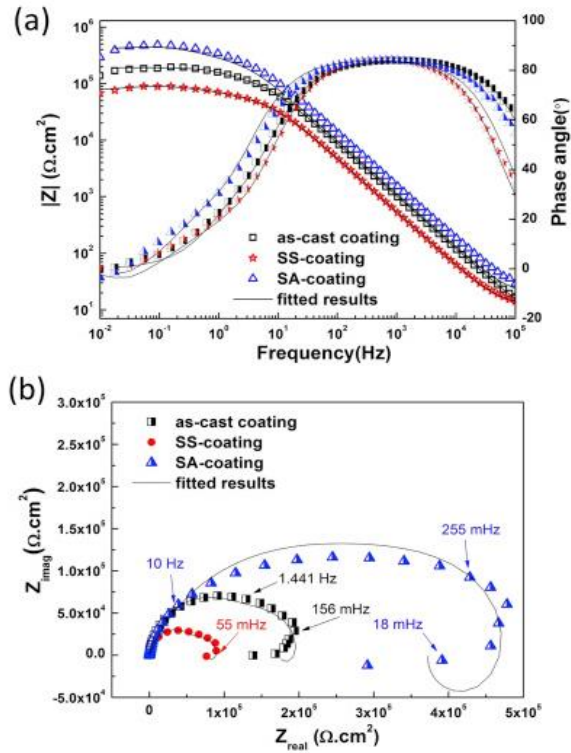
Ambos os termos impedância e resistência denotam uma oposição ao fluxo de elétrons, isto é, à corrente elétrica. Nos circuitos DC, somente os resistores produzem esse efeito. Porém, quando se trata de circuitos AC, dois outros elementos de circuito, capacitores e indutores, impedem o fluxo de elétrons. A

impedância pode ser expressa como um número complexo, em que a resistência representa o componente real, e a combinação da capacitância com a indutância representa o componente imaginário. A impedância total em um circuito é dada pela oposição combinada ao fluxo de elétrons de todos estes componentes – resistores, capacitores e indutores (ORAZEN e TRIBOLLET, 2008).

A principal vantagem da EIE é que ela permite usar um modelo puramente eletrônico para representar uma célula eletroquímica. Uma interface eletrodo/solução onde acontece uma reação eletroquímica é tipicamente análoga a um circuito eletrônico consistindo de uma combinação específica de resistores e capacitores. Pode-se tirar vantagens dessa analogia por meio da aplicação de princípios bem estabelecidos da teoria AC para caracterizar um sistema eletroquímico em termos do seu circuito equivalente (WOLYNEC, 2000). Na prática, é possível relacionar um gráfico de impedância obtido para um dado sistema eletroquímico com um ou mais circuitos equivalentes. Essa informação pode ser útil para verificar um modelo ou, no mínimo, desconsiderar modelos incorretos. Uma vez que se escolhe um modelo particular, é possível correlacionar propriedades físicas e químicas com os elementos de circuito, e extrair valores numéricos por meio do ajuste dos dados a um modelo de circuito.

Os dados de impedância podem ser visualizados numa variedade de representações, sendo que cada formato apresenta vantagens específicas para as características de interesse do sistema em estudo. As representações mais comuns para esses dados são o diagrama de plano complexo, ou diagrama de Nyquist, no qual é plotada o componente imaginário da impedância em função do componente real, e a representação de Bode, que traz os dados na forma de logaritmo do módulo da impedância total em função do logaritmo da frequência ou do ângulo de fase (ORAZEN e TRIBOLLET, 2008). Exemplos dessas representações podem ser vistas na Figura 4.7:

Figura 4.7. Formas de representação dos dados de impedância para três revestimentos MAO formados sobre a liga de magnésio AZ91 após 30 minutos de imersão em solução de NaCl 3,5%: a) diagrama de Nyquist e b) representação de Bode



Fonte: (Chen et al., 2017)

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Eletrodos

O objeto de estudo do presente trabalho foram amostras da liga de magnésio AZ31 (3% em peso de Al e 1% de Zn) fornecida pela importadora de produtos metalúrgicos Zincomag na forma de placa laminada, cuja faixa de composição química e algumas de suas propriedades mecânicas encontram-se dispostas na Tabela 5.1 e Tabela 5.2, respectivamente. Essas amostras funcionaram como eletrodo de trabalho para as medidas eletroquímicas e para o procedimento de anodização.

Tabela 5.1. Composição química da liga AZ31

Elemento	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Ca	Mg	Outras impurezas
Peso %	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)

Fonte: (FERNANDES, 2018).

Tabela 5.2. Propriedades mecânicas das amostras da liga AZ31

Limite de resistência à tração (MPa)	270
Limite de escoamento (MPa)	180
Alongamento (%)	15

Fonte: (FERNANDES, 2018).

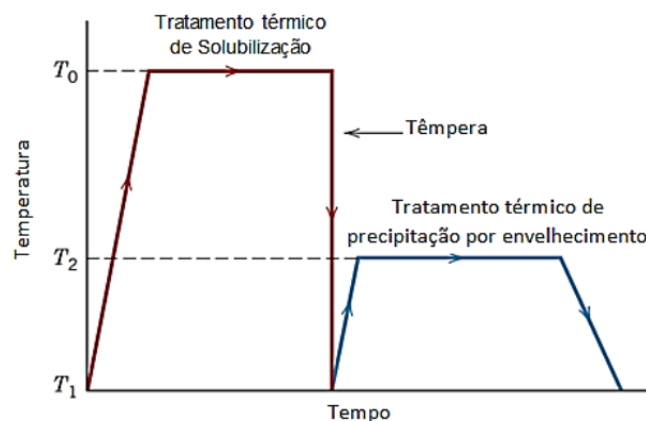
As amostras foram cortadas em placas menores com dimensões de 40x40x4 mm³. Como variável, estavam presentes as diferentes condições de tratamento térmico praticadas por Fernandes *et al.* (2019) para estudos anteriores, dispostas na Tabela 5.3. As temperaturas e tempos de tratamento foram selecionados com base nas pesquisas de TSAO (2010) e no diagrama de equilíbrio apresentado no item 4.3.2.1 desta dissertação (Figura 4.4).

Tabela 5.3. Tratamentos térmicos sofridos pelas amostras da liga AZ31.

Amostra	Tratamento térmico
2	Solubilização a 440°C por 24 horas + Envelhecimento a 220°C por 4 horas
3	Solubilização a 440°C por 24 horas + Envelhecimento a 220°C por 6 horas
4	Solubilização a 440°C por 24 horas + Envelhecimento a 220°C por 12 horas

Fonte: (Adaptado de FERNANDES, 2018)

Num tratamento térmico de solubilização da liga AZ31, os átomos do soluto, no caso, átomos de alumínio, são dissolvidos na matriz de Mg, formando uma solução sólida, monofásica, α . A liga é aquecida até dada temperatura T_0 , dentro do campo α , de forma que toda fase β (constituída aqui pelo intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$) se encontre completamente dissolvida. Então, é feita uma têmpera até T_1 a fim de se evitar a difusão e conseqüente formação da fase β . Esse tratamento melhora a ductilidade do material e, visando ao aumento de resistência e dureza, pode ser seguido de um tratamento de envelhecimento, o qual consiste na precipitação da fase β a partir do aquecimento da solução sólida α supersaturada a uma temperatura T_2 , intermediária entre T_1 e T_0 , dentro do campo bifásico e posterior resfriamento. As propriedades mecânicas finais obtidas após esse tratamento dependem tanto de T_2 , quanto do tempo de manutenção a essa temperatura. A Figura 5.1 ilustra o perfil Temperatura-Tempo para tais tratamentos térmicos:

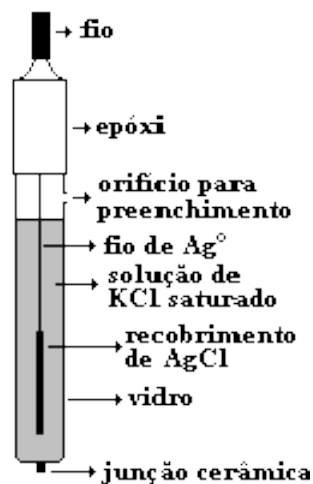
Figura 5.1. Perfil Temperatura-Tempo para os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento

Fonte: (MARQUES, 2016).

Esses tratamentos térmicos foram realizados com o intuito de propiciar diferentes condições microestruturais ao substrato metálico de liga AZ31 para, assim, observar a influência do estado metalúrgico do substrato nas características da película de óxidos formada pelo processo de MAO e, conseqüentemente, na resistência à corrosão.

Como eletrodo de referência, utilizou-se o de Ag/AgCl/KCl_{sat} saturado, o qual é constituído por um fio de prata recoberto eletroliticamente por uma camada de cloreto de prata, imerso em solução de cloreto de potássio saturada, envolto por um tubo de vidro e soldado a um fio condutor. O desenho esquemático desse eletrodo pode ser observado na Figura 5.2.

Figura 5.2. Desenho esquemático do eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl_{sat}



Fonte: (Adaptado de TOSSATO, 2009).

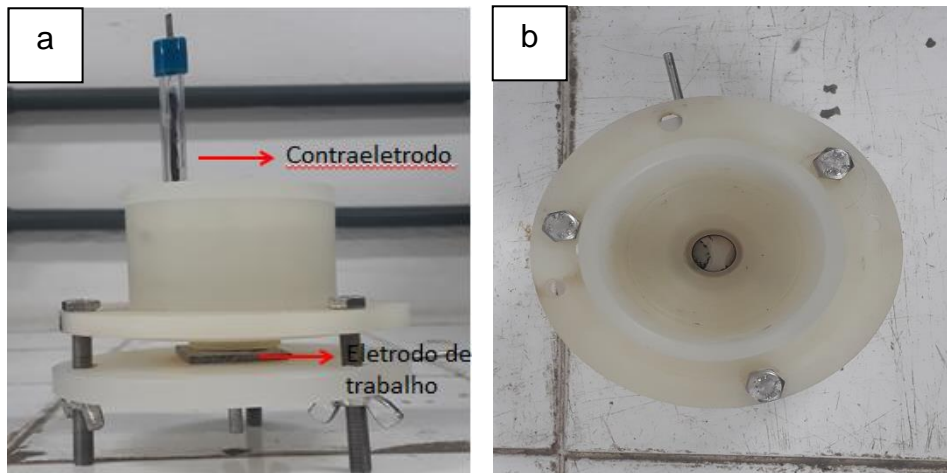
O eletrodo utilizado como auxiliar (contraeletrodo) tratava-se de um fio de platina soldado a um fio condutor de cobre responsável pelo contato elétrico, contido em um tubo de vidro, muito semelhante ao esquema apresentado anteriormente na Figura 5.2.

5.2. Células eletroquímicas e eletrólitos

Para o crescimento da película protetora de óxidos sobre a liga AZ31 por oxidação a microarco foi utilizada uma célula eletroquímica de PTFE (politetrafluoretileno) com dois eletrodos, o de trabalho e o contraeletrodo. O primeiro

era inserido em um compartimento na parte inferior da célula, sendo conectado e vedado ao corpo desta por um *o-ring*, deixando uma área circular de, aproximadamente, 1 cm^2 exposta para o contato com o eletrólito. Já o segundo era inserido em um orifício presente na parte superior da célula. A descrição prévia pode ser representada pela Figura 5.3:

Figura 5.3. Célula eletroquímica para realização do procedimento de oxidação anódica. a) Vista frontal. b) Vista superior.



Fonte: Própria autora

Utilizou-se como eletrólito nesse procedimento uma solução alcalina de KOH 3 mol L^{-1} + Na_2SiO_3 $1,1\text{ mol L}^{-1}$. Para o preparo de tal solução, as quantidades dispostas na Tabela 5.4 foram pesadas em um vidro de relógio em balança analítica e posteriormente diluídas, separadamente, com água deionizada em um béquer e transferidas para um balão volumétrico de 500 ml. Completou-se o volume com água deionizada e agitou-se e verteu-se 10 vezes para homogeneização. As marcas e purezas dos reagentes utilizados para o preparo desta solução, bem como para o preparo das demais soluções usadas neste trabalho, são informadas no Anexo 1.

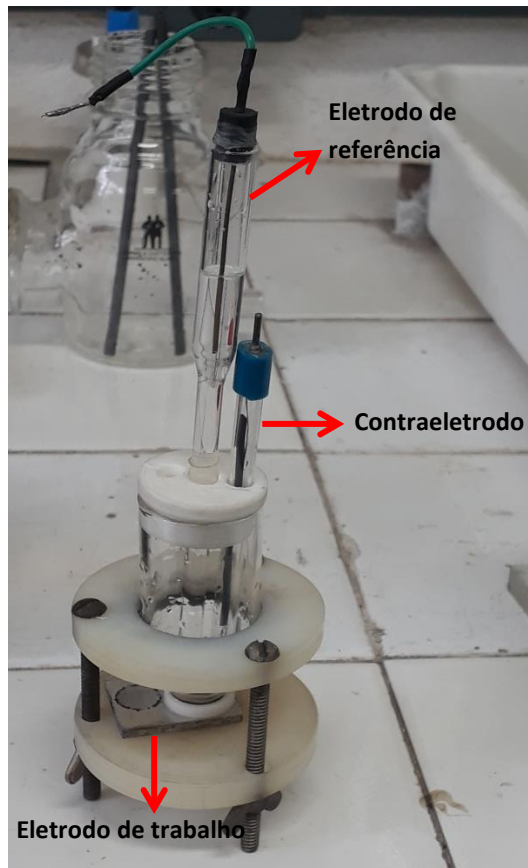
Tabela 5.4. Quantidades, em massa, dos reagentes utilizados para a preparação do eletrólito para o procedimento de MAO.

Eletrólito MAO	
KOH	84,157 g
Na_2SiO_3	116,675 g

Fonte: Própria Autora

Para as medidas eletroquímicas, foi utilizada uma célula de três eletrodos muito similar àquela usada para a anodização, exceto pelo compartimento armazenador do eletrólito, que, nesse caso, era de vidro, e pela área delimitada pelo *o-ring*, que era de $0,2 \text{ cm}^2$, conforme pode ser visto na Figura 5.4:

Figura 5.4. Célula eletroquímica utilizada para a obtenção das medidas eletroquímicas.



Fonte: Própria Autora

O eletrólito empregado nesse processo foi a solução de Hank (Abidin *et al.*, 2011) cuja composição se encontra na Tabela 5.5. Tal solução consiste em uma mistura de sais e de outros componentes essenciais para a manutenção celular e simula o ambiente fisiológico humano. O preparo dessa solução seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente para o preparo da solução de KOH e Na_2SiO_3 .

Tabela 5.5. Composição da solução de Hank

Composição química (g/L)							
NaCl	CaCl ₂ .2H ₂ O	MgSO ₄	KCl	KH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	D-Glucose	NaHCO ₃
8,006	0,233	0,096	0,403	0,054	0,043	1,009	0,353

Fonte: (Abidin et al., 2010).

5.3. Caracterização do substrato metálico

5.3.1 Microscopia Óptica

Após o tratamento térmico, fotomicrografias da seção longitudinal do substrato metálico de liga AZ31 foram obtidas via Microscopia Óptica com auxílio de um microscópio da marca *Olympus*, modelo *SC30*, mostrado na Figura 5.5. Para isso, as amostras foram inicialmente fixadas a uma baquelite por meio de fita dupla-face, lixadas em politriz lixadeira com lixas de SiC de granulometrias de 400 a 4000 mesh, enxaguadas com álcool isopropílico e secas com ar quente. Em seguida, foi feito o polimento com pasta de diamante de 1 μm para acabamento superficial. Mais uma vez as amostras foram lavadas com álcool isopropílico e secas com ar quente. Para revelação da microestrutura, elas foram atacadas, por imersão, em uma solução contendo 90 ml de álcool etílico, 10 ml de água destilada, 2 ml de ácido acético e 5,5 g de ácido pícrico durante 45 segundos. O ataque procedeu-se à capela. Após ataque, foram enxaguadas com metanol e secas em papel toalha para, então, serem analisadas ao microscópio.

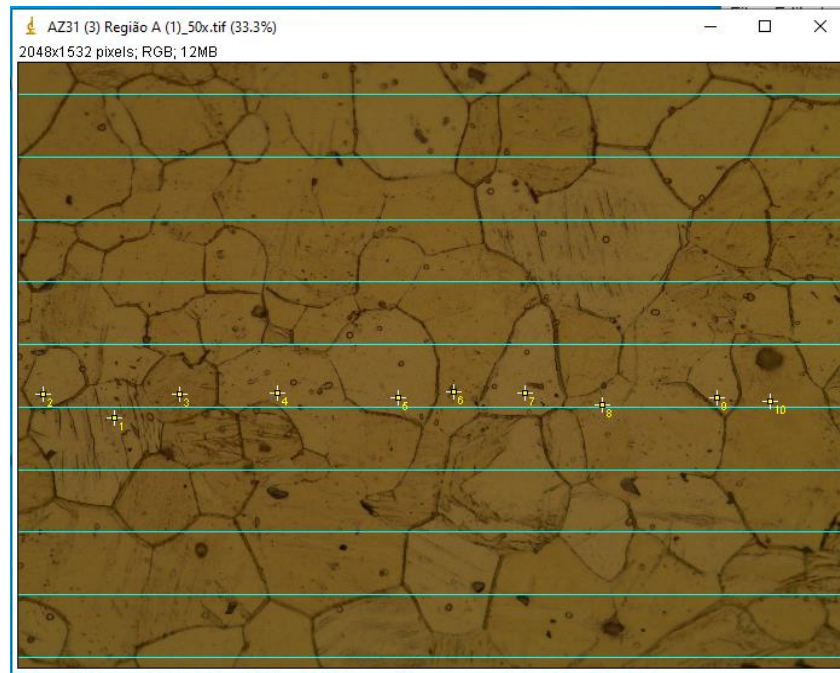
Figura 5.5. Microscópio óptico utilizado para análise microestrutural do substrato metálico



Fonte: Própria autora

O tamanho de grão foi quantificado segundo o método dos interceptos conforme ASTM E112 com auxílio do software analisador de imagens *Image J*. Uma fotomicrografia do substrato foi aberta no programa, configurou-se a escala no software de acordo com a própria escala da foto e traçou-se uma grade com 10 linhas horizontais (o tamanho das linhas é dado automaticamente pelo programa em virtude da configuração da escala). Então, os interceptos entre as linhas-teste e os grãos foram contados, lembrando que as extremidades da linha não configuram interseção, a não ser quando elas tocam um contorno de grão, sendo contada como 0,5 intercepto; e quando a interseção coincide com o encontro de 3 grãos, conta-se 1,5 intercepto. Uma visualização ilustrativa desse processo pode ser observada na Figura 5.6.

Figura 5.6. Contagem de grãos pelo método dos interceptos no software *Image J*



Fonte: Própria autora

O tamanho de grão médio foi então calculado a partir da seguinte equação:

$$T_{\text{grão}(\delta)\text{médio}} = \frac{L \times A}{n} \text{ (mm)} \quad \text{Equação 5.1}$$

Onde L representa o comprimento da linha-teste, A é o aumento da imagem e n, o número de interceptos.

Visto que a escala utilizada para configurar o programa foi setada a partir da própria escala da fotomicrografia, o comprimento da linha-teste usada para intercepção para contagem dos contornos é dado em tamanho real, ou seja, o aumento é igual a um.

Esse procedimento de contagem dos grãos foi repetido para dez fotomicrografias distintas, porém, de mesmo aumento, de cada amostra, a fim de obter maior confiabilidade nas medidas.

5.4. Oxidação anódica a Microarco

A preparação inicial das amostras se deu por meio do lixamento das mesmas com lixas de SiC de granulometrias 600, 1200 e 2000 mesh, enxágue com água

deionizada e secagem ao ar. Posteriormente, foi feito o polimento com pasta de diamante de 1 μ m para acabamento superficial. Mais uma vez, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas ao ar.

O procedimento de formação de filmes de óxidos anódicos sobre as amostras da liga AZ31 foi conduzido em duas temperaturas distintas: -25°C e à temperatura ambiente (\approx 25°C). Para isso, montou-se a célula eletroquímica com dois eletrodos (de trabalho e auxiliar) conforme já exemplificado em seções anteriores deste trabalho e com o eletrólito de KOH e Na₂SiO₃.

A anodização foi realizada por meio da aplicação de um potencial constante de 90 V gerado pela associação em série de três fontes DC de 30 V da marca *Instrutherm*, modelo *FA-3003*, conectadas ao sistema eletroquímico a partir de cabos bananas e jacarés para contato com os eletrodos, como pode ser observado na Figura 5.7. O potencial foi aplicado por 30 segundos e, durante esse tempo, intensas faíscas puderam ser vistas no compartimento de armazenamento do eletrólito da célula eletroquímica.

Figura 5.7. Montagem do sistema eletroquímico para realização da técnica de oxidação anódica a microarco.

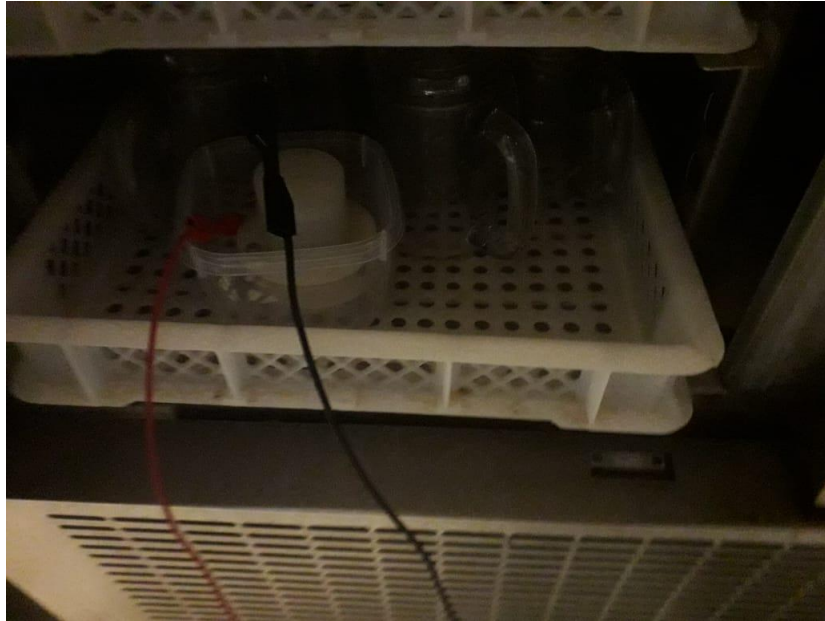


Fonte: Própria Autora

A mesma metodologia descrita acima foi utilizada para a reprodução do experimento em temperaturas negativas. Contudo, para esse evento, contou-se com o auxílio de um freezer comercial da marca *Klimaquip*, modelo *CCK 170*, instalado

no estabelecimento Calumma na cidade de Volta Redonda. O eletrólito ficou armazenado por um tempo no freezer a -25°C para equilíbrio térmico, e o processo de anodização foi realizado com a célula eletroquímica dentro do freezer com a porta fechada, na mesma temperatura. Essa situação é ilustrada na Figura 5.8:

Figura 5.8. Procedimento de oxidação anódica realizado a -25°C .



Fonte: Própria Autora

Após o processo de anodização, as amostras apresentavam em sua superfície uma aderente película de óxidos, de coloração branca e formato circular correspondente à área delimitada pelo *o-ring* e que ficou em contato com o banho eletrolítico, conforme pode ser visto na Figura 5.9:

Figura 5.9. Aspecto superficial das amostras após processo de oxidação anódica a microarco. O círculo da esquerda corresponde à anodização a -25°C , e o da direita, a 25°C .



Fonte: Própria Autora

A partir da figura 5.9, nota-se que as regiões anodizadas a 25°C apresentaram as bordas muito mais queimadas que aquelas que sofreram anodização a -25°C . A temperatura negativa minimizou e, até mesmo, eliminou, em alguns casos, o efeito de queimado.

5.5. Caracterização da camada de óxidos

5.5.1. Difração de Raios-X

Os óxidos e fases cristalinas presentes na camada de óxidos formada por oxidação anódica a microarco foram identificados por Difractometria de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro da marca *PANalytical*, modelo *X'Pert PRO*, instalado no Instituto Militar de Engenharia localizado na cidade do Rio de Janeiro. A radiação usada foi de Co com $K\alpha = 1,790307 \text{ \AA}$. O equipamento operou com corrente de 40 mA e voltagem de 40 KV. A varredura foi feita de 20° a 70° , com passo de $0,02^{\circ}$. A Figura 5.10 retrata o aparelho utilizado.

Figura 5.10. Equipamento utilizado para as análises de difração de Raios-X



Fonte: Própria autora

5.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS

Micrografias de topo foram obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura por meio do equipamento MEV *FEI Company*, modelo *Quanta 3D FEG* – com filamento de FEG, instalado no Centro de Pesquisas da CSN em Volta Redonda, com o objetivo de avaliar a morfologia da camada de óxidos formada sobre as amostras. O aparelho operou no modo detector de elétrons retroespalhados (*Backscattered Electrons Detector* – BSED), e os elementos químicos presentes na película de óxidos foram identificados e quantificados por análises de EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). As medidas foram tomadas em três regiões distintas de cada amostra, e os teores dos elementos encontrados foram obtidos em porcentagem em peso corrigida por ZAF (Z – número atômico, A – absorção, F –

fluorescência). O equipamento atuou com uma tensão de aceleração de 15 KV, e uma imagem do mesmo pode ser vista na Figura 5.11.

Figura 5.11. MEV FEI *Company* utilizado para caracterização superficial da película de óxidos formada por MAO



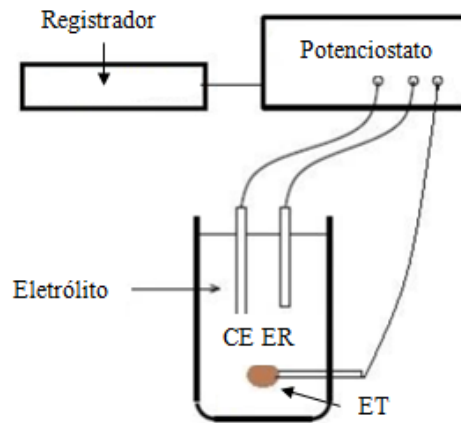
Fonte: Própria autora

5.6. Medidas Eletroquímicas

5.6.1. Curvas de polarização

Para obtenção das curvas de polarização, foi utilizado um potenciostato da marca *Solartron analytical* interfaceado a um computador para aquisição e registro de dados por meio do software *ModuLab ECS*. A célula eletroquímica de três eletrodos (já mostrada em seções anteriores) foi conectada ao equipamento, formando o sistema eletroquímico esquematizado na Figura 5.12, o qual foi utilizado também para a obtenção das demais medidas eletroquímicas descritas na seção 5.6. Após estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) por 30 minutos em solução de Hank, os experimentos de polarização potenciodinâmica foram conduzidos com a aplicação de uma faixa de potencial de -100 mV vs. OCP a 1 V vs. OCP e uma taxa de varredura de 1 mV/s. Vale lembrar que o eletrodo de trabalho consiste nas amostras de liga AZ31 anodizadas pelo processo MAO.

Figura 5.12. Esquema do sistema eletroquímico montado para realização das medidas eletroquímicas. CE = contraeletrodo, ER = eletrodo de referência, ET = eletrodo de trabalho. O eletrólito foi a solução de Hank.



Fonte: (Adaptado de WOLYNEC, 2000).

5.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para as medidas de impedância, utilizou-se o mesmo sistema eletroquímico descrito anteriormente e esquematizado na Figura 5.12. A faixa de frequências empregada variou de 100 KHz a 10 mHz, enquanto que o sinal AC, superposto ao potencial DC, tinha amplitude de 10 mV (rms). Os dados foram medidos em solução de Hank para as amostras recobertas de óxidos crescidos por oxidação anódica a microarco, e as medidas foram feitas em potencial de circuito aberto.

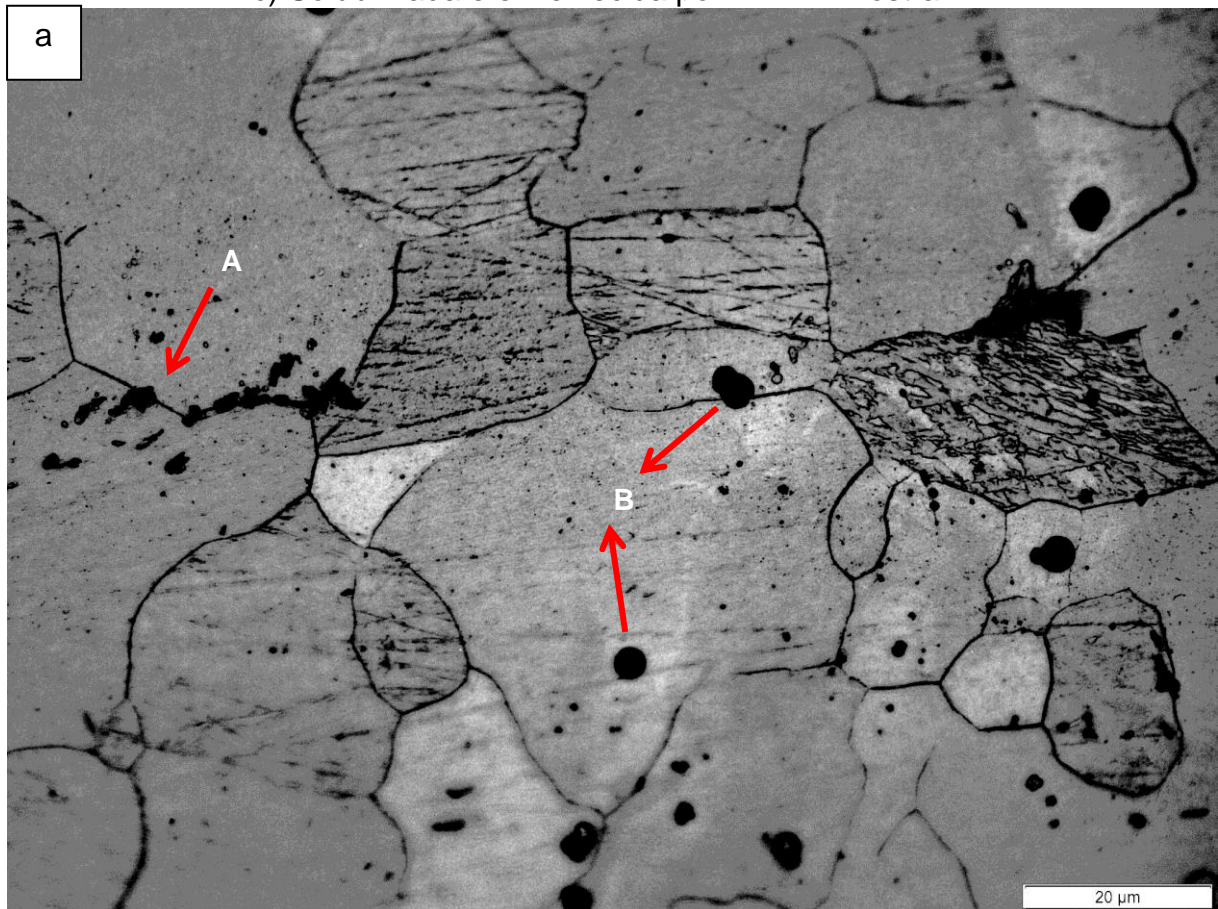
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

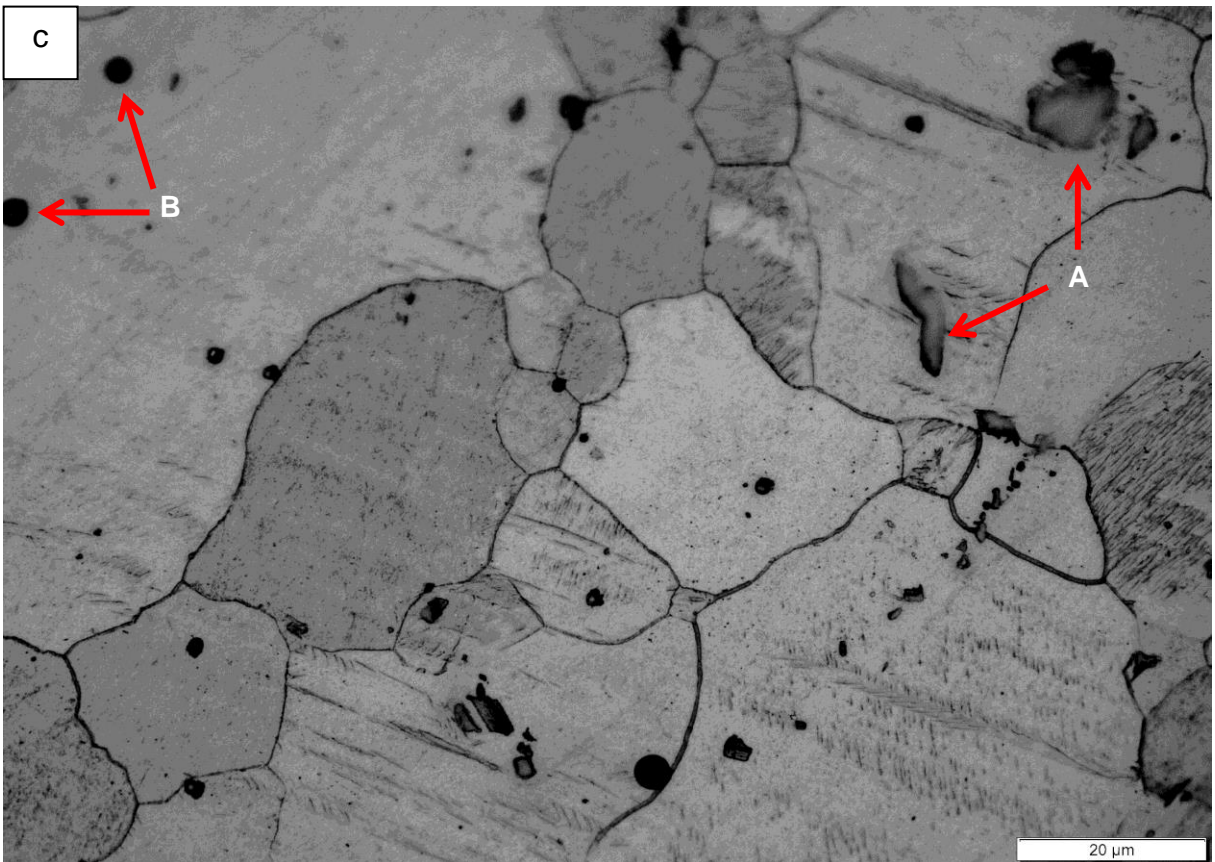
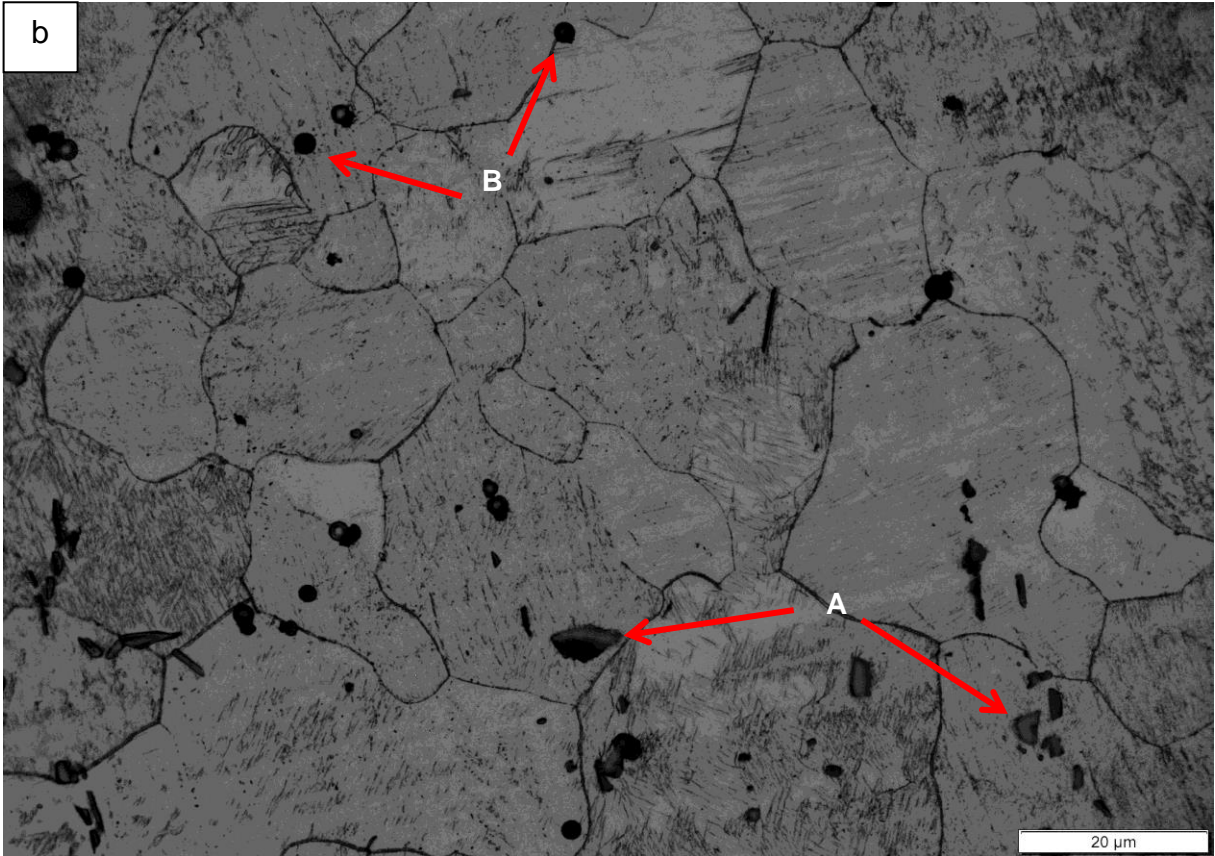
Nas próximas linhas, será apresentada a caracterização dos variados substratos de liga AZ31 e da película de óxidos formada sobre eles pelo procedimento de oxidação a microarco, associando essas características à resistência à corrosão a partir dos resultados eletroquímicos obtidos.

6.1. Microestrutura do substrato metálico

A Figura 6.1 apresenta as micrografias das amostras de liga AZ31 após o tratamento térmico de solubilização e envelhecimento obtidas via microscopia óptica. Na Tabela 6.1, são expostas as medidas de tamanho de grão.

Figura 6.1. Micrografias da seção longitudinal das amostras de liga AZ31 após as diferentes condições de TT, obtidas via MO. Ampliação de 500x. a) Solubilizada e envelhecida por 4h – Amostra 2. b) Solubilizada e envelhecida por 6h – Amostra 3. c) Solubilizada e envelhecida por 12h – Amostra 4.





Fonte: Própria Autora

Tabela 6.1. Tamanho de grão das amostras de liga AZ31 tratadas termicamente.

Amostra	Tamanho de grão (μm)
2	38 ± 7
3	37 ± 8
4	61 ± 14

Fonte: Própria autora

A partir da Figura 6.1, é possível observar uma microestrutura constituída de grãos equiaxiais de fase α (matriz de Mg) com alguns precipitados dispersos na matriz, indicados pelas setas vermelhas e identificados pelas letras A e B. A ocorrência desses precipitados é esperada devido ao tratamento térmico de envelhecimento, no entanto, não se pode afirmar qual a natureza desses elementos somente por meio da microscopia óptica. Ainda assim, é perceptível que se trata de dois precipitados distintos: um de morfologia globular, indicado pela letra B, e outro num formato mais irregular, ora lamelar, indicado pela letra A. Ambos ocorrem tanto nos contornos de grão, como no interior do grão.

Muito provavelmente, um dos precipitados é o $\beta - \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, visto que, de acordo com o diagrama de equilíbrio da Figura 4.4, há formação desse intermetálico tendo em vista as condições de tratamento térmico e o teor de alumínio da liga AZ31. Fernandes *et al.* (2019), utilizando em seus estudos as mesmas amostras avaliadas no presente trabalho, analisaram a sua microestrutura via MEV e identificou a ocorrência de precipitados, constatando a presença dos elementos Mg, Al e Mn por meio de análises de EDS, enquanto Liu *et al.* (2019) e SONG e XU (2010) identificaram, em suas pesquisas com a liga AZ31, precipitados globulares como sendo o intermetálico Al_8Mn_5 .

Pode-se perceber ainda na Figura 6.1 que houve crescimento de grão conforme se aumentou o tempo de envelhecimento. De acordo com a Tabela 6.1, o tamanho de grão da amostra 4 foi cerca de 60% maior que o das amostras 2 e 3, enquanto estas últimas não apresentaram diferenças significativas de TG entre elas (já que a diferença no tempo de envelhecimento foi de apenas 2 horas), apesar de a amostra 3 ter apresentado uma maior dispersão dos valores. Também é possível observar o aumento do tamanho do precipitado A com o tempo de envelhecimento, o que vai ao encontro dos resultados de micro-dureza obtidos por Fernandes *et al.*

(2019), que constataram que esses valores aumentaram com o tempo de envelhecimento, sendo o maior deles apresentado pela amostra 4. Tal fato está intimamente ligado à quantidade e tamanho dos precipitados.

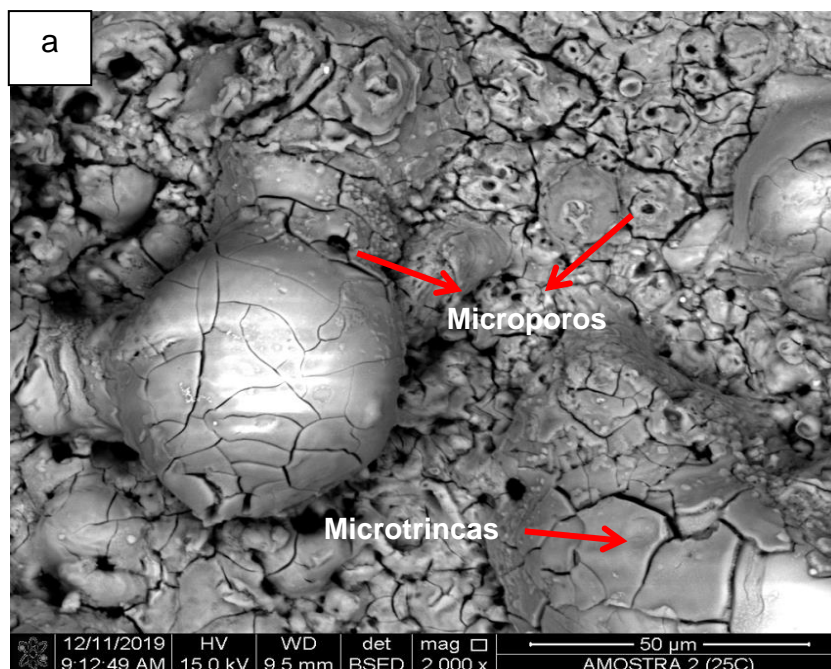
Essas diferenças microestruturais apresentadas pelas amostras desempenham um papel importante na formação do revestimento MAO e na resistência à corrosão do material, o que será discutido mais a frente nesta dissertação.

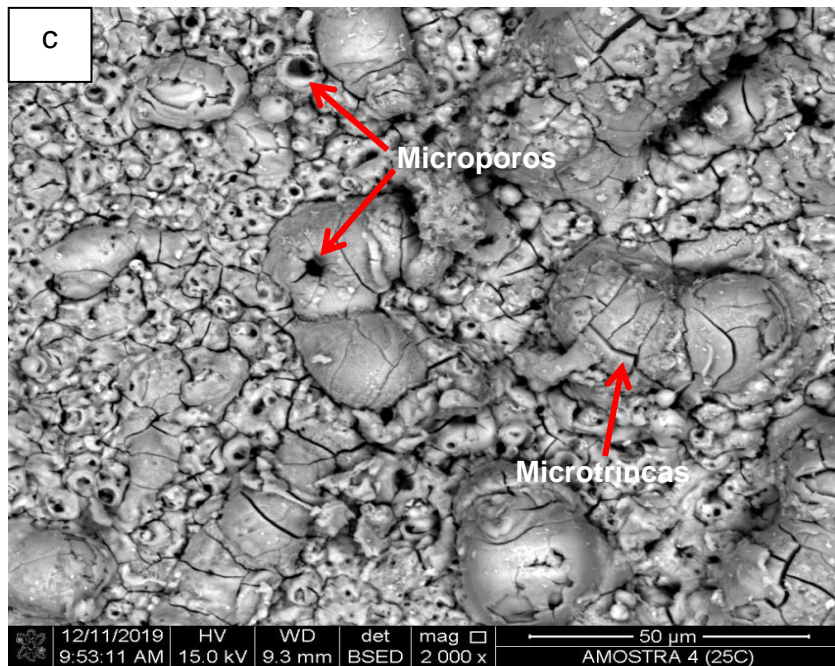
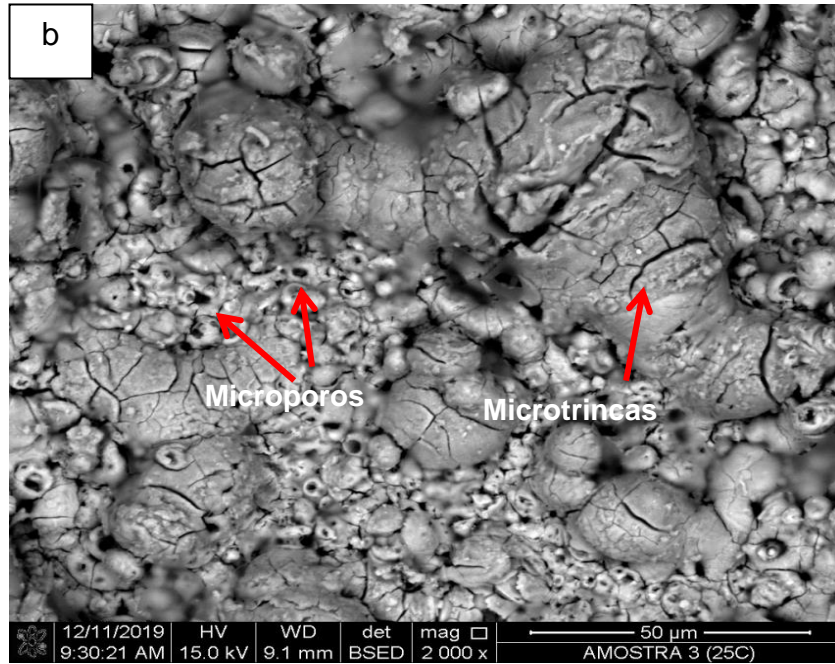
6.2. Aspecto do revestimento MAO

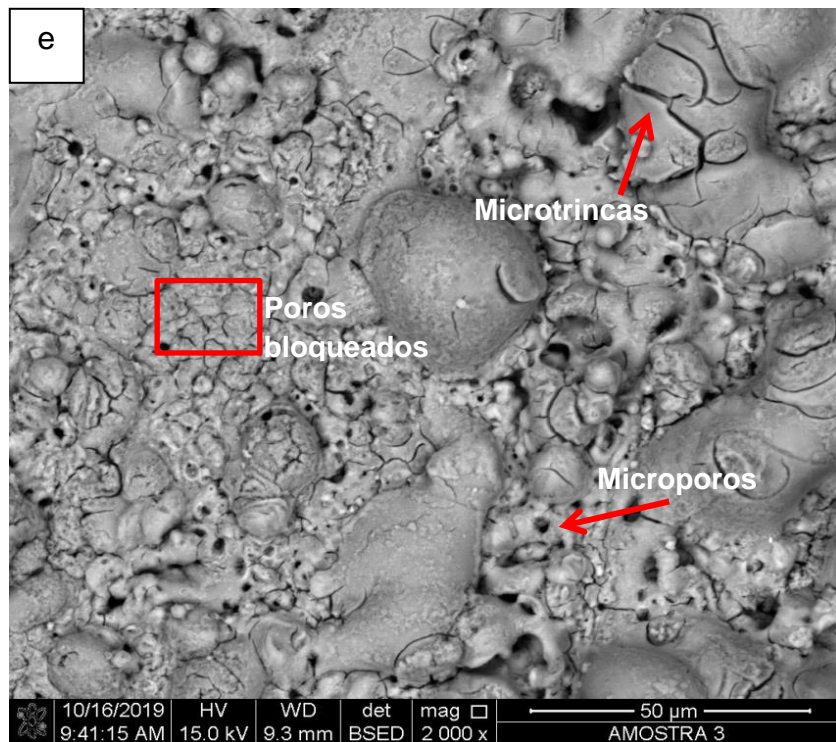
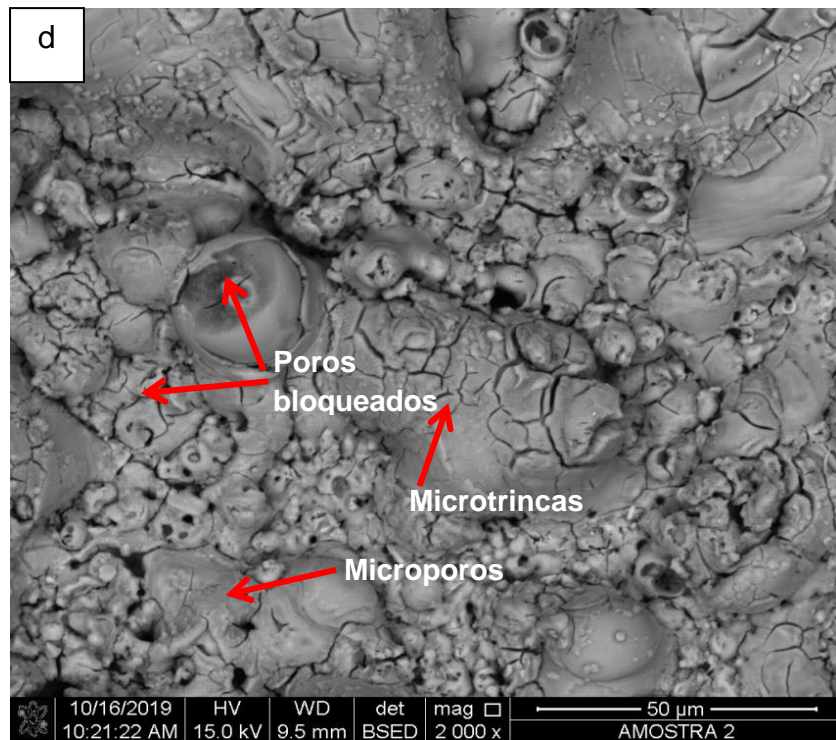
6.2.1. Morfologia

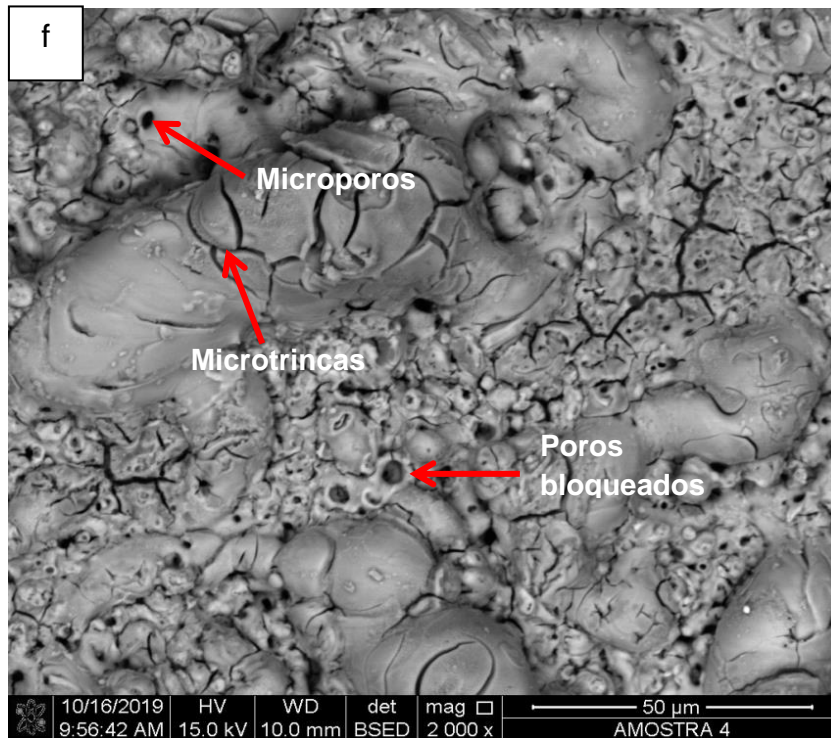
A Figura 6.2 introduz as micrografias obtidas via MEV da superfície dos revestimentos MAO formados sobre as diferentes amostras de liga AZ31 à temperatura ambiente e a -25°C .

Figura 6.2. Micrografias via MEV (elétrons retroespalhados, 2000x) da superfície dos revestimentos MAO formados sobre as diferentes amostras de liga AZ31 em duas temperaturas distintas: a – c: 25°C . Amostra 2, amostra 3 e amostra 4 respectivamente; d – f: -25°C . Amostra 2, amostra 3 e amostra 4 respectivamente.









Fonte: Própria autora

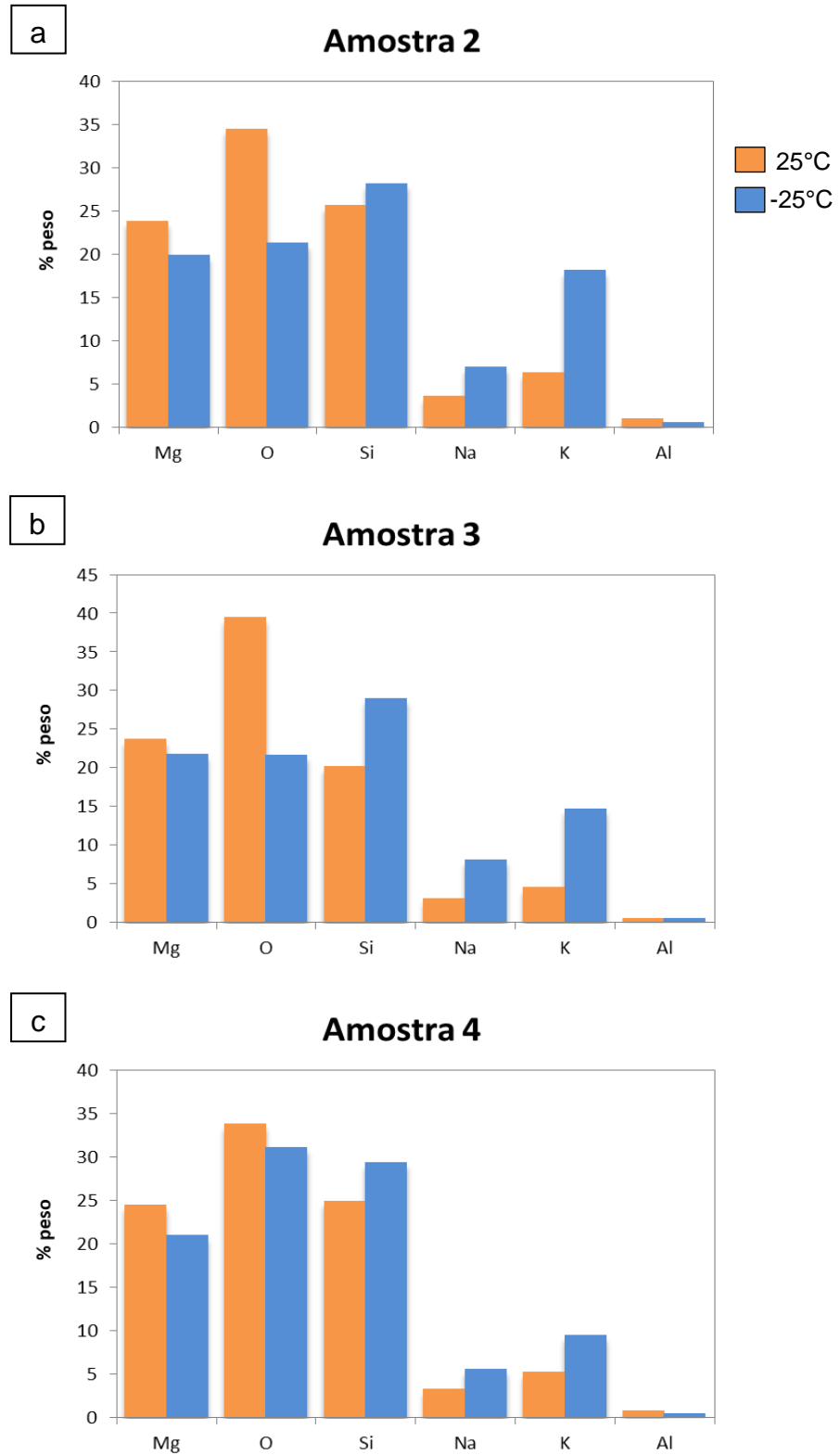
Processos de descarga afetam significativamente a estrutura dos revestimentos e, conseqüentemente, suas propriedades físicas e mecânicas. Observando a Figura 6.2, é possível perceber, em todos os casos, uma camada de óxidos de morfologia porosa e rugosa originada devido às micro-descargas de plasma características do procedimento de oxidação a microarco. Essa camada superficial inclui estruturas no formato de panquecas com um canal de descarga (microporos) no centro de cada panqueca. Substâncias fundidas provenientes do substrato e da camada passiva interna emergem através desses canais e se solidificam quando em contato com o eletrólito frio, delimitando as fronteiras entre as panquecas. Esses microporos estão indicados na Figura 6.2. As regiões em maior relevo correspondem ao material fundido que é ejetado do interior e sofre uma espécie de têmpera devido ao resfriamento brusco, apresentando, assim, microtrincas em sua extensão, também indicadas na Figura 6.2.

Em relação às diferentes amostras anodizadas numa mesma temperatura, não foram constatadas variações morfológicas relevantes entre elas. Entretanto, quando a temperatura de anodização variou, houve algumas mudanças na microestrutura do revestimento MAO. Por exemplo, o tamanho dos poros parece ser

menor nas amostras anodizadas a -25°C (Figura 6.2. d-f). Esse resultado vai ao encontro dos achados de Fazel *et al.* (2018), em suas pesquisas com titânio puro, e de Fatimah *et al.* (2020) em seus estudos com magnésio puro. Acredita-se que isso possa estar relacionado ao fato de, em temperaturas baixas, o tamanho médio e a intensidade das micro-descargas de plasma serem menores, fenômeno conhecido como plasma suave (Cheng *et al.*, 2017), formando, dessa forma, vazios (poros) de menor tamanho. Além disso, a quantidade de poros abertos também parece menor a -25°C . Em virtude da grande diferença de temperatura entre o plasma e o eletrólito, os canais de descarga foram selados pelo óxido de magnésio solidificado rapidamente na superfície das amostras, bloqueando os poros. Dessa maneira, tem-se um revestimento mais compacto quando comparado àquele formado à temperatura ambiente.

Ainda que a quantificação de elementos químicos por análises de EDS seja de caráter semi-quantitativo, os teores dos elementos incorporados ao filme de óxidos foram determinados por essa técnica. Tais análises mostraram que houve incorporação de espécies do eletrólito alcalino de hidróxido de potássio e silicato de sódio nos revestimentos MAO formados sobre todas as amostras, em ambas as temperaturas de anodização. Todavia, esse efeito foi mais pronunciado no procedimento realizado a -25°C . Isso pode ser evidenciado pela maior intensidade das colunas azuis para os elementos Si, K e Na na Figura 6.3, na qual é apresentada uma comparação entre os teores dos elementos químicos presentes na camada de óxidos formada a 25°C e a -25°C para cada amostra. Cabe ressaltar o aumento dos teores de silício para os revestimentos formados em temperatura sub-zero. A incorporação desse elemento, além de aumentar a dureza da camada de óxidos, favorece o aumento da sua espessura. Fukuda e Matsumoto (2004) observaram em suas pesquisas que, quanto mais silício era incorporado ao filme de óxidos, maiores eram as espessuras obtidas e a resistência à corrosão.

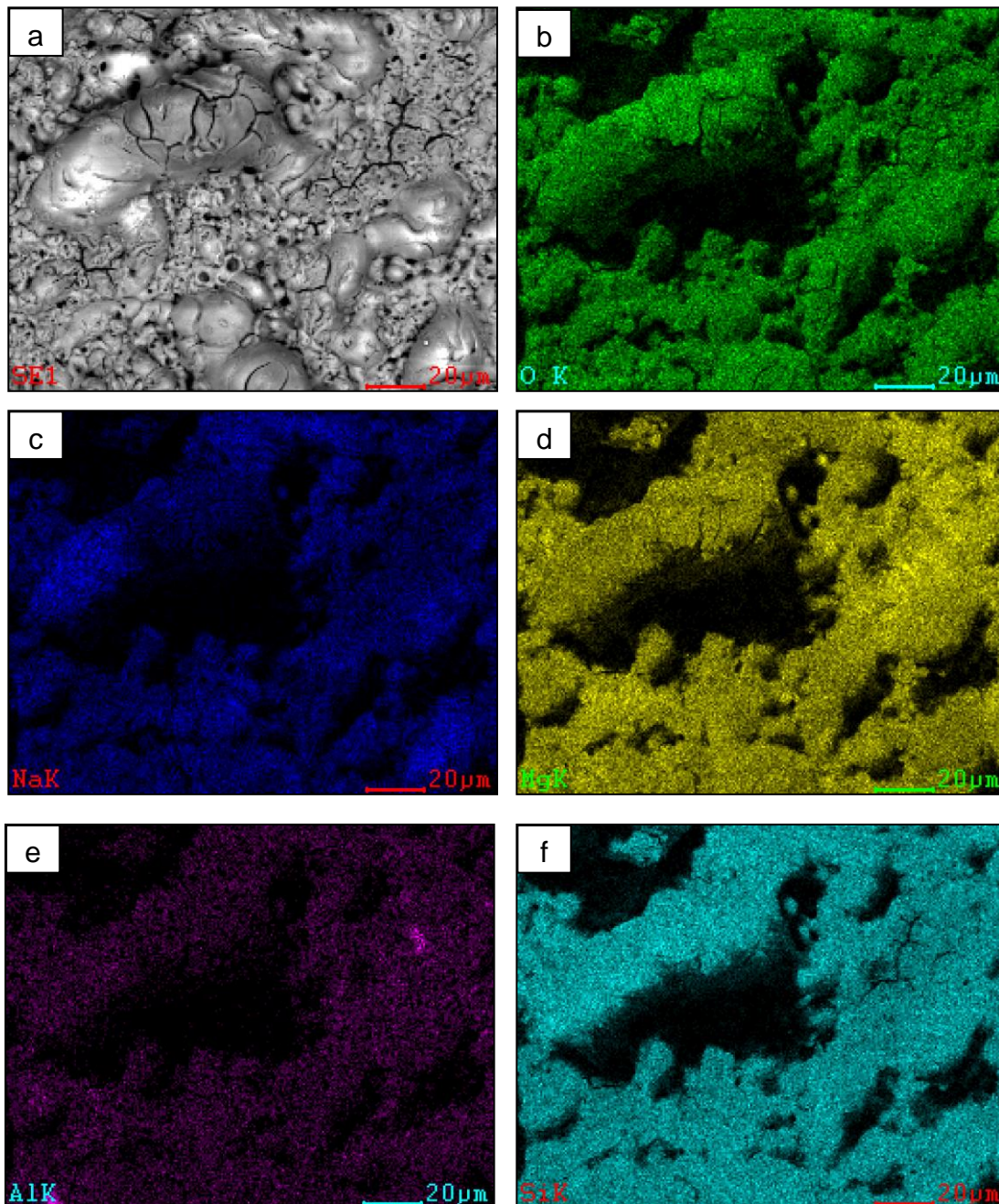
Figura 6.3. Comparativo entre os teores de Mg, O, Si, Na e K presentes nos revestimentos MAO formados à 25°C e a -25°C. a) Amostra solubilizada e envelhecida por 4h; b) amostra solubilizada e envelhecida por 6h; c) amostra solubilizada e envelhecida por 12h.

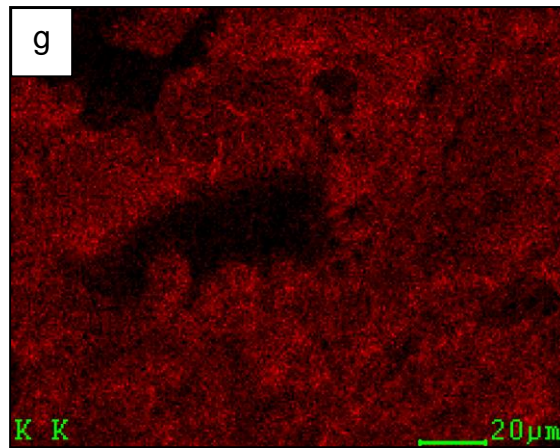


Fonte: Própria autora

A Figura 6.4 mostra o mapa químico do revestimento MAO formado sobre a amostra 4 anodizada a -25°C . Optou-se por mostrar o mapa de apenas uma amostra (escolhida aleatoriamente) para o conteúdo não ficar repetitivo, visto que não há diferenças na distribuição dos elementos ao longo da superfície do revestimento para as diferentes amostras e temperaturas de anodização (a diferença encontra-se, somente, na intensidade da coloração em virtude dos diferentes teores, mas isso já foi expresso acima na Figura 6.3).

Figura 6.4. Mapa químico de EDS do revestimento MAO formado a -25°C sobre a amostra solubilizada e envelhecida por 12h – Amostra 4. a) Visão geral do revestimento; b) distribuição do elemento oxigênio; c) sódio; d) magnésio; e) alumínio; f) silício; g) potássio.





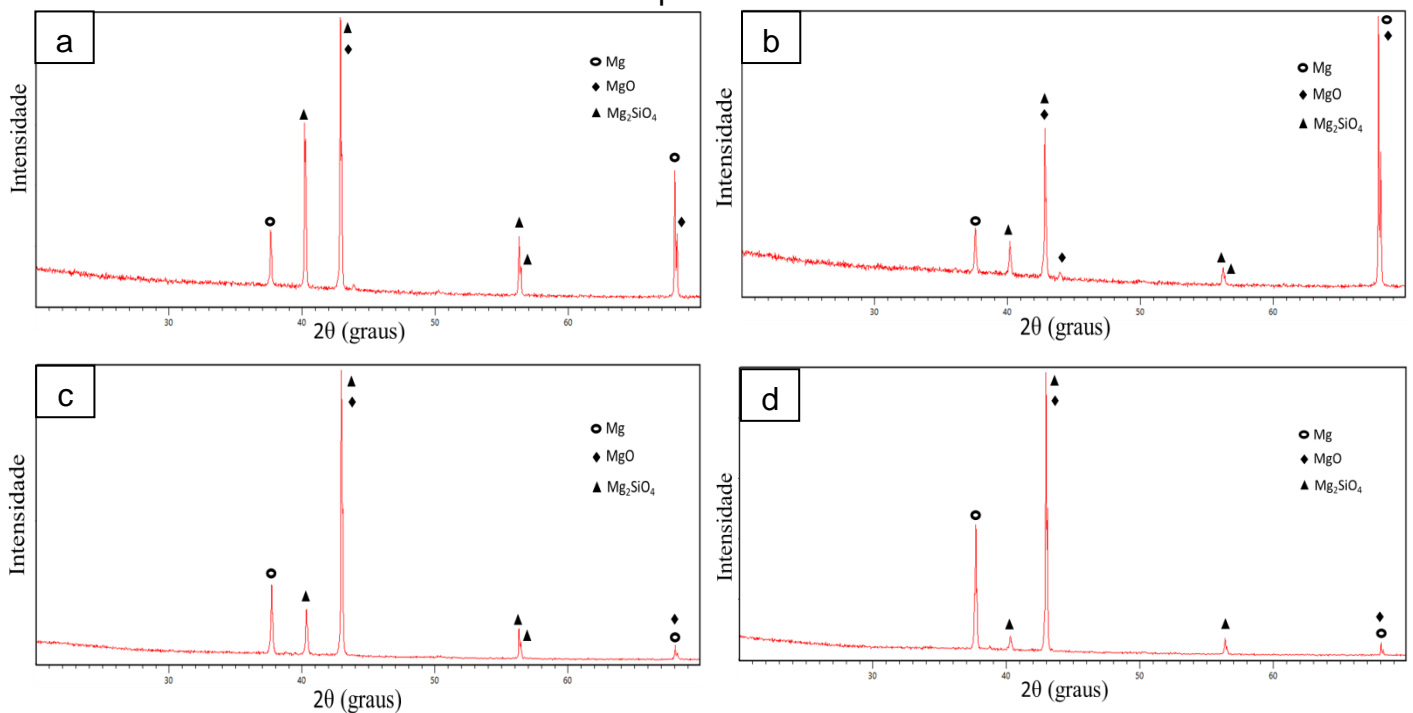
Fonte: Própria autora

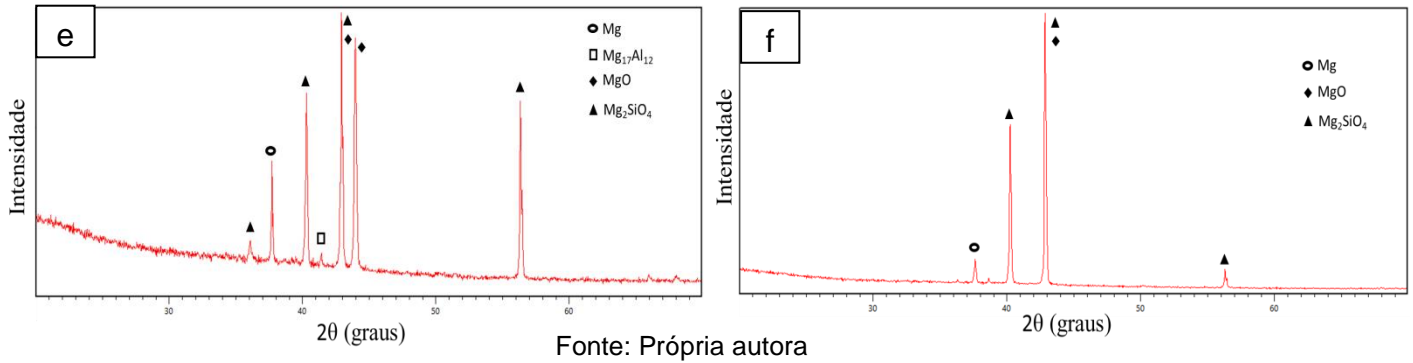
As regiões escuras observadas na Figura 6.4 b-g foram ocasionadas devido à sombra gerada pelas regiões de maior relevo. Dessa forma, o detector não consegue captar o sinal.

6.2.2. Fases cristalinas presentes

Os compostos cristalinos presentes nos revestimentos MAO foram identificados por difração de raios-X. Os difratogramas obtidos para as diferentes amostras anodizadas nas duas temperaturas são apresentados na Figura 6.5.

Figura 6.5. Difratogramas dos revestimentos MAO formados sobre as diferentes amostras em duas temperaturas distintas: a, c, e) 25°C – Amostra 2, amostra 3, amostra 4, respectivamente; b, d, f) -25°C – Amostra 2, amostra 3, amostra 4, respectivamente.





A partir da Figura 6.5, é possível constatar a presença de MgO e Mg₂SiO₄ nos filmes de óxidos crescidos por oxidação a microarco sobre todas as amostras em ambas as temperaturas de anodização, corroborando o que já fora introduzido pelas análises de EDS, que reportaram a forte incorporação de silício, proveniente do eletrólito, à camada de óxidos. Como se sabe, a natureza de cada fase que é formada no processo MAO depende do tipo de substrato e das espécies presentes no eletrólito. No caso do presente trabalho, a liga AZ31 funciona como ânodo em um eletrólito à base de silicato, assim, a reação de dissolução do magnésio ocorre sob um intenso campo elétrico, produzindo íons de magnésio:

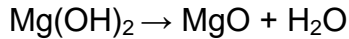


A formação do filme de óxidos se dá devido à difusão desses íons de magnésio em direção ao eletrólito e à difusão de íons silicato em direção oposta, sob altos potenciais (Durdu *et al.*, 2011). Essas reações de formação do filme têm início uma vez que a concentração desses íons na interface eletrodo/eletrólito atinge um valor crítico. A produção de Mg₂SiO₄ ocorre de acordo com a seguinte equação:



Também há formação de óxido de magnésio:





Equação 6.4

Ainda avaliando a Figura 6.5, nota-se a ocorrência de picos de Mg em todas as situações, indicando que os raios-X conseguiram penetrar o substrato metálico. Além disso, na amostra 4 anodizada à temperatura ambiente (Figura 6.5-e), verifica-se um pico de $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, a fase β , que precipita durante o tratamento térmico de envelhecimento. Isso está de acordo com a micrografia apresentada na Figura 6.1-c, a qual retratou o aumento de tamanho e da quantidade desses precipitados. Nos demais casos, por se tratar de precipitados menores em decorrência de tempos de envelhecimento mais baixos, eles não foram detectados. E, no caso da amostra 4 anodizada a -25°C (Figura 6.5-f), a ausência de um pico de $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ pode ser um indício de que o revestimento MAO formado nessa temperatura atingiu uma maior espessura que aquele formado à temperatura ambiente.

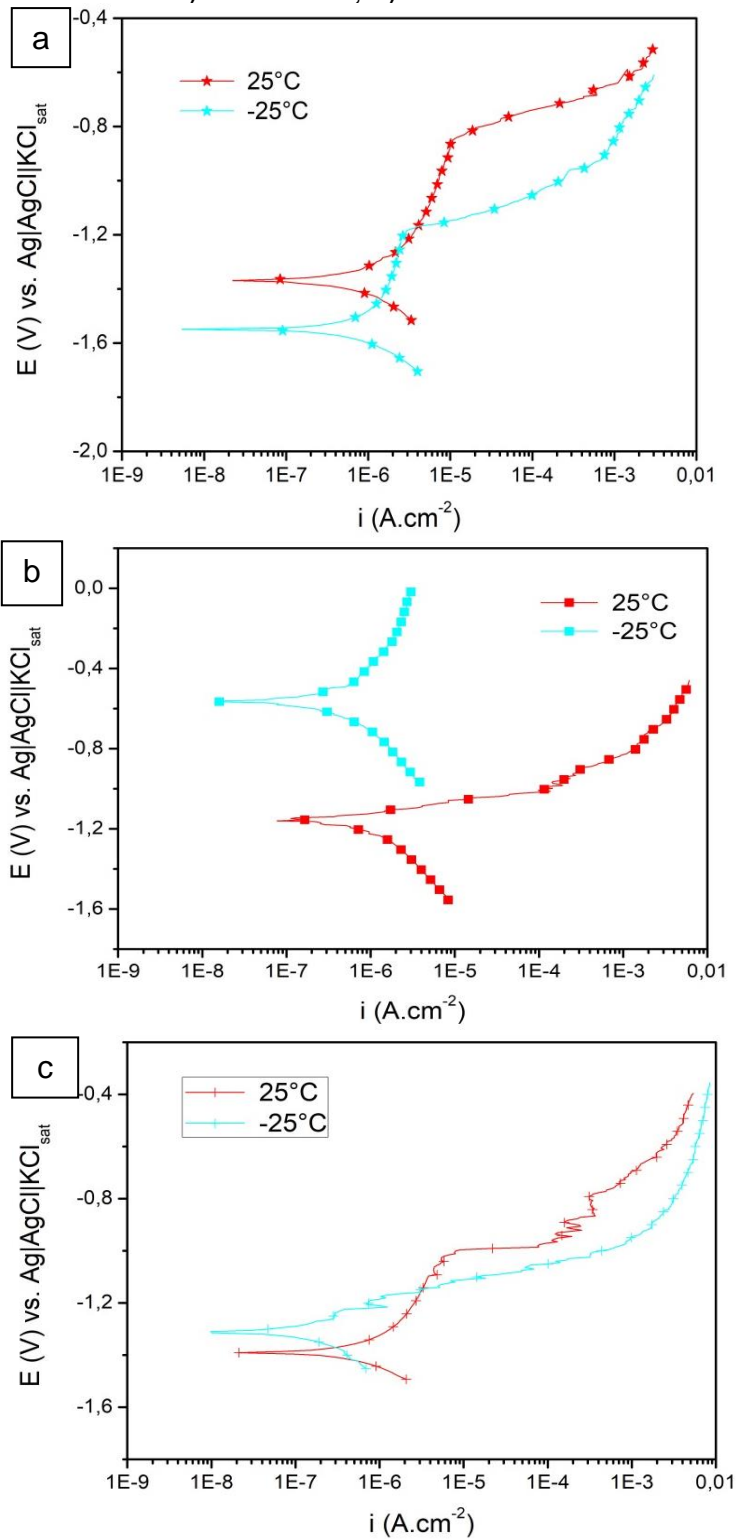
De maneira geral, o perfil apresentado nos diferentes difratogramas não variou muito; os picos foram basicamente os mesmos na maioria dos casos. Contudo, as películas de óxidos crescidas a 25°C (Figura 6.5 – a, c, f) exibiram picos mais intensos e maior cristalinidade. O mesmo foi observado por Fatimah *et al.* (2020) em seus estudos com revestimentos MAO crescidos sobre o magnésio puro, em eletrólito alcalino, em temperatura ambiente e em temperatura sub-zero.

6.3. Resistência à corrosão

Inferiu-se sobre a resistência à corrosão dos revestimentos MAO a partir dos dados eletroquímicos de impedância e de polarização potenciodinâmica, que foram sustentados pelas características dos filmes de óxidos formados reportadas anteriormente.

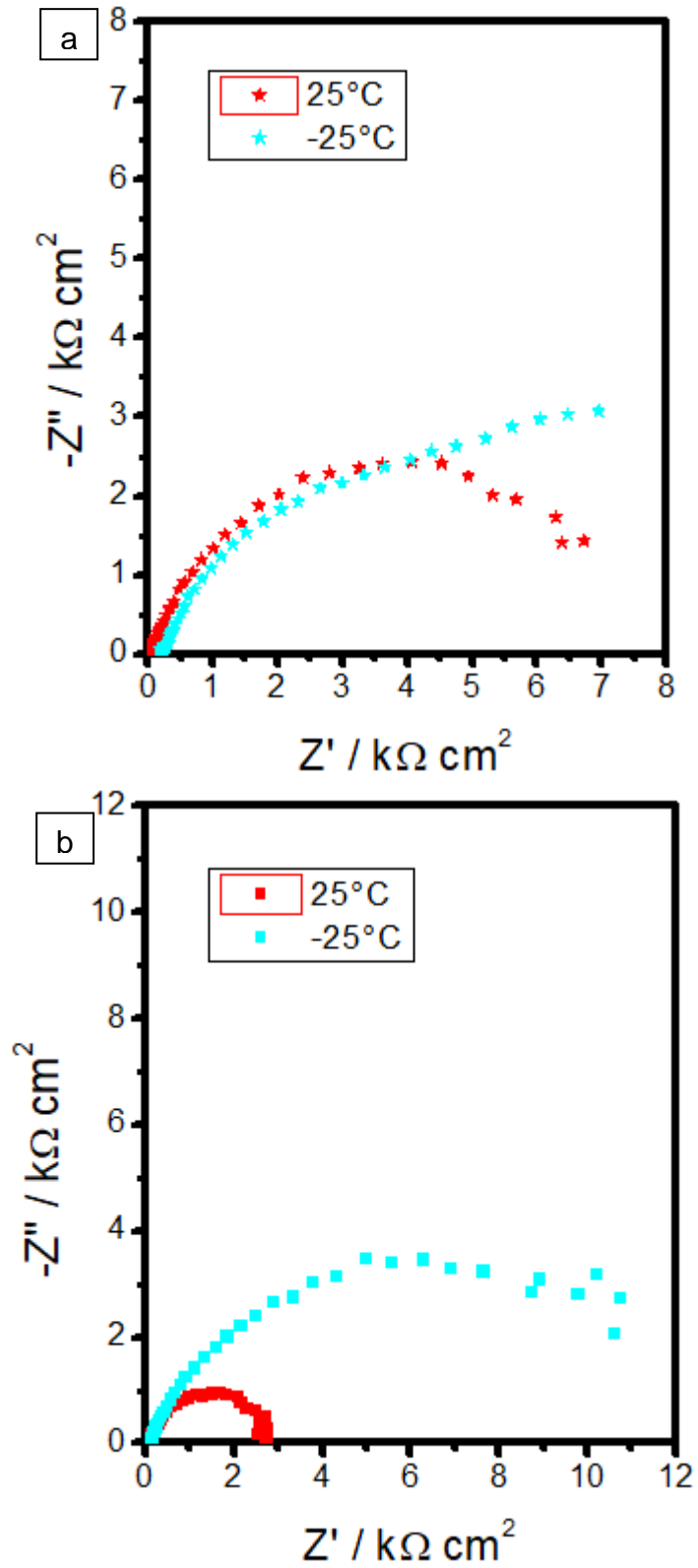
As curvas de polarização e as representações de Nyquist dos dados de EIE para as camadas de óxidos crescidas por MAO sobre os diferentes substratos de liga AZ31 são apresentadas na Figura 6.6 e Figura 6.7, respectivamente. Inicialmente, apenas o efeito da temperatura de anodização é considerado.

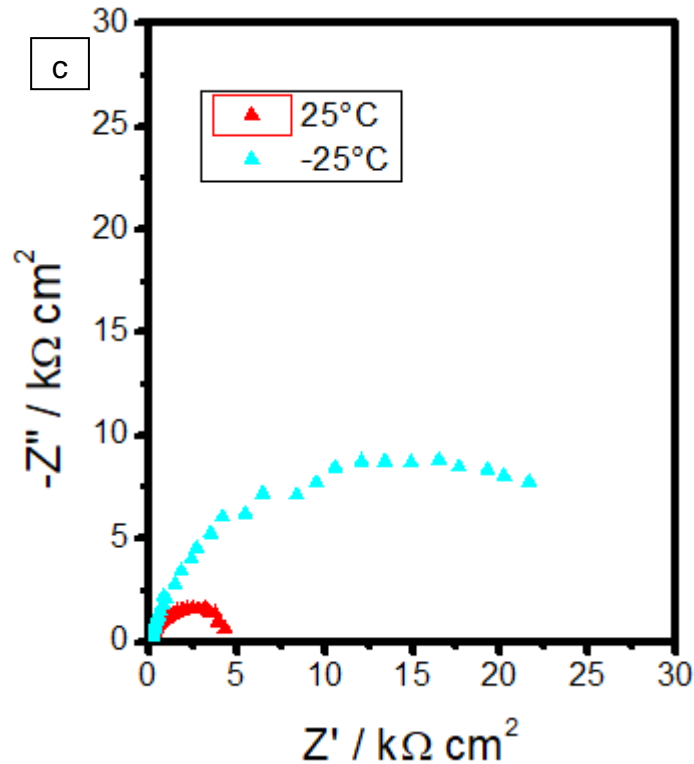
Figura 6.6. Efeito da temperatura de anodização sobre as curvas de polarização dos revestimentos MAO formados sobre o substrato metálico de liga AZ31. a) Amostra 2; b) Amostra 3; c) Amostra 4.



Fonte: Própria autora

Figura 6.7. Efeito da temperatura sobre os dados de impedância eletroquímica dos revestimentos MAO formados sobre o substrato metálico de liga AZ31. a) Amostra 2; b) amostra 3; c) amostra 4.





Fonte: Própria autora

Em geral, a tendência à corrosão pode ser determinada pela posição das curvas de polarização. Quanto mais acima uma curva estiver, mais nobre é o E_{corr} , sendo menor a susceptibilidade à corrosão, e quanto mais à direita, tende-se a apresentar maiores taxas de corrosão (i_{corr}). Observando a Figura 6.6, constata-se que a amostra 3 (6.6-b) e a amostra 4 (6.6-c) anodizadas a -25°C apresentaram melhor desempenho à corrosão que quando anodizadas à temperatura ambiente. Já para a amostra 2 (6.6-a), não é possível fazer essa afirmação considerando apenas as curvas de polarização, visto que o revestimento MAO formado a 25°C apresentou E_{corr} mais nobre. Contudo, um potencial de corrosão maior nem sempre quer dizer maior resistência à corrosão. Logo, faz-se necessário avaliar, também, as medidas de impedância, que descrevem as propriedades corrosivas de modo mais quantitativo, levando em consideração as características microestruturais do revestimento.

A impedância eletroquímica da camada de óxidos é diretamente proporcional ao diâmetro do semi-círculo capacitivo/resistivo mostrado na Figura 6.7. Ele está associado à resistência ao transporte de cargas na interface metal/solução, que é onde se encontra a camada de óxidos. Sendo assim, quanto maior o diâmetro, maior

a resistência à corrosão. Dito isso, a partir da Figura 6.7, depreende-se que os revestimentos formados em temperatura sub-zero apresentam maior resistência à corrosão, sendo esse efeito mais pronunciado na amostra 4, em que o valor da resistência chegou a ser quase cinco vezes maior que à temperatura ambiente, enquanto que, para a amostra 2, a variação foi mínima. E isso pode estar associado à combinação das particularidades da camada de óxidos com as características microestruturais do substrato metálico, que será discutida mais adiante.

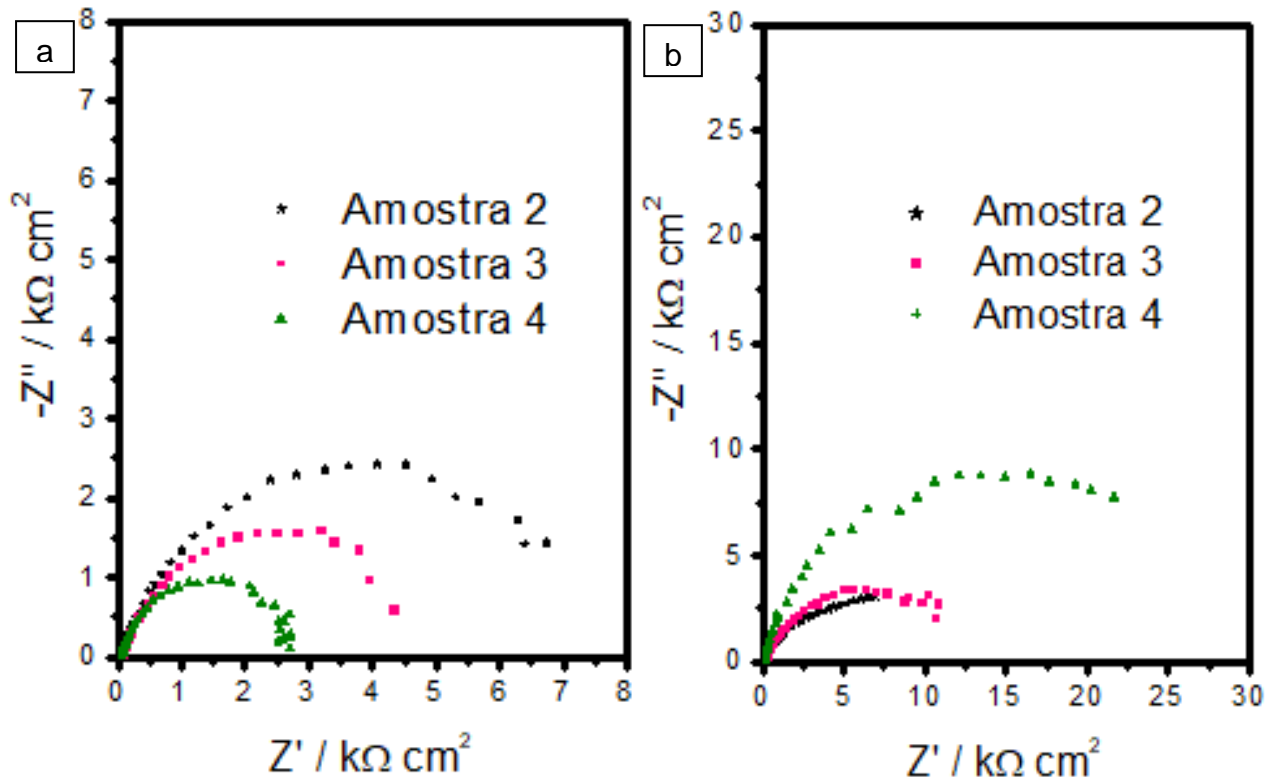
O fato de os revestimentos MAO crescidos à temperatura sub-zero terem apresentado maior resistência à corrosão está relacionado, principalmente, à morfologia e composição desses revestimentos reportadas nos itens 6.1 e 6.2. Como exibiram uma menor porosidade devido à grande quantidade de poros bloqueados, quando comparados aos revestimentos formados a 25°C, o transporte de íons corrosivos da solução em direção ao metal foi comprometido, tornando mais difícil o ataque corrosivo. Além disso, as análises de DR-X indicaram a presença de Mg_2SiO_4 no filme de óxidos em ambas as temperaturas, porém, o quantitativo de EDS mostrou maiores teores de silício nos revestimentos a -25°C, sugerindo maior ocorrência de Mg_2SiO_4 , que é um óxido mais estável que o MgO (Liang *et al.*, 2009). Portanto, a presença mais forte desse primeiro óxido em relação ao último pode ter contribuído para a melhora da performance frente à corrosão nos revestimentos MAO formados em temperatura sub-zero. Esses revestimentos apresentaram, ainda, maiores teores de potássio, o qual confere melhores propriedades elétricas (Barchiche *et al.*, 2007).

Por fim, é possível que a espessura das camadas de óxidos crescidas a -25°C tenha sido maior que a daquelas crescidas à temperatura ambiente. Fazel *et al.* (2019) e Fatimah *et al.* (2020) relataram potenciais de ruptura mais baixos para o crescimento de filmes de óxidos em temperaturas negativas. Dessa maneira, a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de ruptura seria maior, proporcionando um revestimento com maior espessura, já que a espessura do revestimento é diretamente proporcional ao potencial. Maior espessura significa maior proteção à corrosão por barreira.

Quando se comparou o comportamento dos revestimentos em relação à corrosão dando atenção às particularidades do substrato, no caso, a sua

microestrutura, observaram-se tendências distintas frente às temperaturas. Isso é mostrado na Figura 6.8.

Figura 6.8. Efeito da microestrutura do substrato na resistência à corrosão dos revestimentos MAO crescidos em duas temperaturas distintas: a) 25°C e b) -25°C.



Fonte: Própria autora

Como pode ser visto na figura acima, o revestimento MAO crescido sobre a amostra solubilizada e envelhecida por 4 horas (amostra 2) apresentou o maior diâmetro de semi-círculo capacitivo/resistivo dentre todos os revestimentos formados à temperatura ambiente (Figura 6.8-a), logo, sua resistência à corrosão foi a maior, enquanto aquele formado sobre a amostra solubilizada e envelhecida por 12 horas (amostra 4) apresentou o pior desempenho. Quando o procedimento de anodização se deu em temperatura sub-zero, o comportamento se inverteu. Acredita-se que esse fato está relacionado à compatibilidade/incompatibilidade entre as diferentes microestruturas do substrato e às diferentes características adquiridas pelos revestimentos em virtude da temperatura.

Quando formadas à temperatura ambiente, as camadas de óxidos mostraram-se mais porosas, possuindo, muito provavelmente, um maior volume e menor

densidade. Esse maior volume gera tensões compressivas na superfície da camada, ocasionando trincas que podem expor o substrato, tornando-o propenso à corrosão. No entanto, esse efeito é minimizado quando o substrato possui menor tamanho de grão, que é o caso da amostra 2, pois a alta densidade de contornos consegue equilibrar as tensões compressivas, mantendo a integridade do revestimento. Portanto, essa pode ser uma justificativa para a maior resistência à corrosão do revestimento crescido a 25°C sobre a amostra 2. Cabe salientar que, se estivéssemos tratando de corrosão generalizada, o substrato com menor tamanho de grão seria menos resistente, visto que contornos são defeitos cristalinos e áreas de intensa atividade química, em que normalmente a corrosão se propaga. Porém, quando há um filme de óxidos sobre o substrato, isso se altera.

No caso dos revestimentos MAO crescidos a -25°C, eles se mostraram mais compactos, ocupando, possivelmente, um menor volume e, dessa maneira, o efeito das tensões compressivas descrito anteriormente é reduzido. Assim, é provável que o efeito do tamanho de grão, o qual está intrinsecamente associado à densidade de contornos, se torne mais pronunciado: maior tamanho de grão (menor densidade de contornos) confere maior resistência à corrosão, visto que os contornos de grão são sítios ativos de alta energia, muito propensos à propagação da corrosão. Com isso, observa-se o melhor desempenho para a amostra 4, e o pior, para a amostra 2.

É válido ressaltar, todavia, que a gama de fatores metalúrgicos que pode influenciar a formação de filmes de óxidos por MAO é diversa. A fase β , por exemplo, desempenha um papel importante nos processos eletroquímicos das ligas do sistema Mg-Al (Chen et al., 2017), bem como a ocorrência de outros intermetálicos. Logo, investigações mais profundas nesse sentido são necessárias.

7. CONCLUSÕES

De maneira geral, conforme os objetivos traçados para este estudo, foi possível avaliar as características morfológicas e microestruturais dos revestimentos MAO crescidos em duas temperaturas distintas, assim como sua composição química. Notou-se que a temperatura do eletrólito desempenhou importante papel nas propriedades anticorrosivas desses revestimentos, e a temperatura negativa melhorou a sua performance frente à corrosão. Caracterizou-se a microestrutura do substrato metálico de liga AZ31 de acordo com as diferentes condições de tratamento térmico, e ela teve influência relevante no comportamento à corrosão dos filmes de óxidos anódicos formados por Oxidação a Microarco. Pontualmente, pôde-se inferir:

a) O tratamento térmico de envelhecimento proporcionou a precipitação de intermetálicos na matriz de α -Mg e, conforme se aumentou o tempo de envelhecimento, a quantidade e o tamanho desses precipitados também aumentou, bem como houve crescimento dos grãos da fase α . A amostra 4, envelhecida por 12 horas, apresentou o maior tamanho de grão;

b) ambos os revestimentos MAO, crescidos à temperatura ambiente e à temperatura sub-zero, apresentaram superfícies rugosas e porosas, decorrentes das microdescargas de plasma do processo MAO, e incorporaram espécies do eletrólito alcalino à base de silicato. Em temperatura sub-zero, muitos dos poros foram selados, tornando o revestimento mais compacto;

c) MgO e Mg₂SiO₄ foram identificados nas camadas de óxidos formadas a 25°C e a -25°C. No entanto, em -25°C, houve predominância de Mg₂SiO₄ em relação ao MgO, apontada pelos maiores teores de silício nessa temperatura nas análises de EDS;

d) a amostra envelhecida por menos tempo (menor tamanho de grão) apresentou a melhor resistência à corrosão para o revestimento MAO formado a temperatura ambiente, enquanto que, a -25°C, o revestimento formado sobre o substrato com maior tamanho de grão obteve o melhor desempenho. Isso foi associado aos diferentes volumes ocupados pela camada de óxidos e ao efeito que se é produzido quando se tem um substrato de menor ou maior tamanho de grão sob essa camada;

e) a temperatura negativa propiciou o aumento da resistência à corrosão dos revestimentos MAO formados sobre todas as amostras graças ao bloqueio de vários poros, reduzindo a porosidade e tornando o revestimento mais compacto e uniforme, a maior incorporação de silício proveniente do eletrólito e à presença mais pronunciada de Mg_2SiO_4 . Ainda que esse efeito tenha sido mínimo para a amostra com menor tamanho de grão (envelhecida por 4 horas), a resistência à corrosão para o revestimento MAO crescido sobre a amostra com maior TG (envelhecida por 12 horas) foi, aproximadamente, cinco vezes maior.

8. REFERÊNCIAS

ABATTI, G.P. **Desenvolvimento de camada de conversão por tratamento com ácido vanílico e revestimento anti-corrosivo de poli(4-vinilpiridina) para a liga de magnésio az31**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

ABIDIN, N.I.Z.; MARTIN, D.; ATRENS, A. **Corrosion of high purity Mg, AZ91, ZE41 and Mg₂Zn_{0.2}Mn in Hank's solution at room temperature**. Corrosion Science, 2011. P.862-872.

ALVAREZ-LOPEZ, M.; PEREDA, M.D.; DEL VALLE J.A.; FERNANDEZLORENZO, 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.

Ambat R, Aung N, Zhou W. **Evaluation of microstructural effects on corrosion behavior of AZ91D magnesium alloys**. Corrosion Science, 2000, 42(8), 1433 - 1455.

ASTM E112 – 12. (2013), **“Standard Test Methods for Determining Average Grain Size”**.

ASTM Standard B 275. **Standard Practice for Codification of Certain Nonferrous Metals and Alloys, Cast and Wrought**, 2005.

BATH, S. **Biomaterials**. Narosa Publishing House, 1^a ed., p. 181. Índia: Nova Dheli, 2002.

C.E. Barchiche, E. Rocca, C. Juers, J. Hazan, J. Steinmetz. **Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods**. Electrochimica Acta, 53 (2007), 417–425.

CALDEIRA, J.P.E. **Estudo da resistência à corrosão de ligas de magnésio para a indústria automóvel**. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2011.

CALLISTER, W. D. J. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. 4/2014. ed. [s.l.] LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2014.

Cancan Liu, Junwen Yuan, Hongtao Li, Bailing Jiang. **Role of substrates in the corrosion behaviors of Micro-Arc oxidation coatings on magnesium alloys**. Metals, 2019, 9: 1100-1113.

F.A. Bonilla, A. Berkani, Y. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, et al. **Formation of anodic films on magnesium alloys in an alkaline phosphate electrolyte.** *Journal of Electrochemistry Society*, 149 (2002), pp. B4-B13.

FAZEL, M.; SALIMIJAZI, H.R.; SHAMANIAN, M. **Improvement of Corrosion and Tribocorrosion Behavior of Pure Titanium by Sub-Zero Anodic Spark Oxidation.** *Applied Materials and Interfaces*, 2018.

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.

FERNANDES, Camila Queiroz Correia; CASTRO, José Adilson de; FERREIRA, Elivelton Alves; ALMEIDA, Darlene Souza da Silva; SILVA, Leonardo Martins da. **Efeito da solubilização e envelhecimento na microestrutura e resistência a corrosão da liga de magnésio AZ31.** *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração* (impresso), v. s/n, p. s/n, 2019.

FERNANDES, J. S. **Corrosão e Proteção.** Lisboa, DEQB – IST, (2006).

FERRANTE, M. **Seleção de Materiais.** Editora da UFSCar, São-Carlos, S.P., 1996.

FERREIRA, E.A. **Estudo de propriedades de filmes de óxidos anódicos crescidos em diferentes eletrólitos ácidos sobre o biomaterial Ti-50Zr at.%.** Universidade Federal de São Carlos, 2008. Tese de Doutorado.

FRIEDRICH, H. E.; MORDIKE, B. L. **Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications.** 2006. ed. Berlin, Germany: Springer, 2006.

FUKUDA, H.; MATSUMOTO, Y. **Abstracts of frontiers of surface engineering 2001,** The Surface Finishing Society of Japan, Nagoya, 2001, p.186.

FUKUDA, H.; MATSUMOTO, Y. **Effects of Na₂SiO₃ on anodization of Mg-Al-Zn alloy in 3M KOH solution.** *Corrosion Science* 46 (2004), 2135–2142.

GENTIL, V. **Corrosão e Proteção dos Metais.** 3^a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996. p.102-105, 345.

Gh. Barati Darband, M. Aliofkhaezai, P. Hamghalam, N. Valizade. **Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications.** *Journal of Magnesium and Alloys*, (2017), doi: 10.1016/j.jma.2017.02.004.

GRÜNEWALD, T. A.; RENNHOFFER, H.; HESSE, B.; et al. **Magnesium from bioresorbable implants: Distribution and impact on the nano- and mineral structure of bone.** *Biomaterials*, v. 76, p. 250–260, 2016.

Guang-Ling Song, ZhenQing Xu. **The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet.** *Electrochimica Acta*, 55 (2010), 4148-4161.

HAN, X.G.; ZHU, X.P.; LEI, M.K. **Electrochemical properties of microarc oxidation films on a magnesium alloy modified by high-intensity pulsed ion beam.** *Surface & Coatings Technology*, 206 (2011), 874–878.

Helmus M.N, Tweden K. **“Materials Selection”**. In *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and bioengineering*; 1995, part A, vol.1, p. 27-59.

J. Liang, P.B. Srinivasan, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel. **Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes.** *Electrochimica Acta*, 54 (2009), 3842–3850.

KAINER, K. U. **Magnesium – Alloys and Technology.** Edited by Magnesium, 2003.

KLEINER, S.; UGGOWITZER, P. **Mechanical anisotropy of extruded Mg - 6%Al - 1%Zn alloy.** *Materials Science and Engineering A.*, v. 379, 258 – 263, 2004.

KRAMER, D. A. **Magnesium, its alloys and compounds.** Report 01-341, p. 29 p, 2000.

L. C. Tsao. **Stress-corrosion cracking susceptibility of AZ31 alloy after varied heat-treatment in 3.5 wt.% NaCl solution.** *Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.)* 101 (2010), 1166-1171.

LASIA, Andrzej. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications.** Universidade de Sherbrooke, Quebec, 2002.

LIAO, J.; HOTTA, M.; YAMAMOTO, N. **Corrosion behavior of fine-grained AZ31B magnesium alloy.** *Corrosion Science*, 61 (2012), 208–214.

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.

Liyuan Chai et al. **Anodizing of magnesium alloy AZ31 in alkaline solutions with silicate under continuous sparking.** *Corrosion Science*, 50 (2008), 3274-3279.

MAGNESIUM. Encyclopedia. Disponível em: <<http://www.magnesium.com/w3/>>. Acesso em: 22/06/2019.

MANSFELD, F. **Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies: 1. Background and methods for analysis.** *Corrosion* 1981, 37, 301-307.

MARQUES, S.S. **EFEITOS DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE SOLUBILIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO NA DUREZA DA LIGA DE MAGNÉSIO**

AM60 MODIFICADA COM ADIÇÃO DE 5% DE TERRAS RARAS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São João Del-Rei, 2016.

MORDIKE, B. L.; EBERT, T. **Magnesium Properties - applications - potential.** Materials Science and Engineering A, v. 302, n. 1, p. 37–45, 2001.

Ono et al. **Structure of Anodic Films Formed on Magnesium.** Journal of Electrochemical Society, 143, L62 (1996).

OP'THOOG, C.; BIRBILIS, N.; ESTRIN, Y. **Corrosion of pure Mg as a function of grain size and processing route.** Advanced Engineering Materials. 10 (2008), 579–582.

Orazen, M.E; Tribollet, B. **Eletrochemical Impedance Spectroscopy.** Wiley, New Jersey, 2008, p.15-25.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M. & MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos & Aplicações.** Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

Park, J. B. & Bronzino, J. D. **Biomaterials: Principles and Applications.** (Taylor & Francis, 2002).

Pil-Ryung Cha et al. **Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases.** Nature Scientific Reports, vol.3, 2013.

PINTO, R. DE A. **Electrochemical Behaviour of Magnesium: Alloys Study on the influence of Rare Earths as alloying elements.** Engenharia de Materiais. 2008.

QUINN J., HETRICK E., BAIRLEY S. **MAGNESIUM VISION 2020 :A NORTH AMERICAN AUTOMOTIVE STRATEGIC VISION FOR MAGNESIUM, 2006.** Disponível em: [http://iweb.tms.org/Communities/FTAttachments/MG_2020_-_Released_11_1_\[1\].1.06.pdf](http://iweb.tms.org/Communities/FTAttachments/MG_2020_-_Released_11_1_[1].1.06.pdf) . Acesso em 24/06/19.

R. Hussein, X. Nie, D. Northwood, A. Yerokhin, A. Matthews. **Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process.** Journal of Physics D: Applied Physics. 43 (2010), 105203.

R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldon, G.E. Thompson. **Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings.** Corrosion Science, 50 (2008), pp. 1744-1752.

Rui A.G. Silva. **Estudos de degradação e de passivação de biomateriais utilizados em cirurgia ortopédica** [Tese de Doutorado]. Porto, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1989.

S. Durdu, A. Aytac, M. Usta. **Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation.** Journal of Alloys and Compounds. 509 (2011), 8601–8606.

S. Fatimaha , Y.G. Kimb , D.K. Yoona , Y.G. Koa. **Anomaly of corrosion resistance of pure magnesium via soft plasma electrolysis at sub-zero temperature.** Surface and Coatings Technology. 385 (2020).

S. Ono. **Surface phenomena and protective film growth on magnesium and magnesium alloys.** Metallurgical Science Technology, 16 (1998), pp. 91-104.

SALMAN, S.; ICHINO, R.; OKIDO, M. **Influence of calcium hydroxide and anodic solution temperature on corrosion property of anodising coatings formed on AZ31 Mg alloys.** Surface Engineering, 2008, 24, 241-245.

Schultze JW, Lohrengel MM. **Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research.** Electrochimica Acta. 2000; 45: 2499–513.

Siobhan Fleming. **An Overview of Magnesium based Alloys for Aerospace and Automotive Applications.** Metallurgical and Materials Transactions. 2012; 34:573-580.

SONG, G.; XU, Z. **Effect of microstructure evolution on corrosion of different crystal surfaces of AZ31 Mg alloy in a chloride containing solution.** Corrosion Science, 54 (2012), 97–105.

SYKARAS, N. IACOPINO, A. MARKER, V. **Implant Materials, Designs, and Surface Topographies: Their Effect on Osseointegration. A Literature Review.** The Int. J. of Oral & Maxillofacial Implants, v. 15, n. 5, p. 675 – 690, 2000.

TAKAYA, Matsufumi. **Anodizing of magnesium alloy in KOH-Al(OH)₃ solutions.** Journal of Japan Institute of Light Metals, vol.37, 1987, p.581-586.

TORRES, G. da R. **Efeito do Tratamento Térmico na Resistência à Corrosão da Liga de Magnésio AZ31 em Saliva Artificial.** [Dissertação de Mestrado]. Volta Redonda: Universidade Federal Fluminense, 2019.

TOSSATO, Laís Tereza Duarte. **Estudos do crescimento anódico de óxidos e da deposição de apatitas sobre a liga biocompatível Ti-13Nb-13Zr.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2009.

V.I. Belevantsev, O.P. Terleeva, G.A. Markov, E.K. Shulepko, A.I. Slonova, V.V. Utkin. **Micro-plasma electrochemical processes.** Protective Metals, 34 (1998), pp. 416-430.

WILLBOLD, E.; KALLA, K.; BARTSCH, I.; et al. **Biocompatibility of rapidly solidified magnesium alloy RS66 as a temporary biodegradable metal**. Acta Biomaterialia, v. 9, n. 10, p. 8509–8517, 2013. Acta Materialia Inc.

WILLIAMS, D.F. **Definitions in biomaterials: progress in biomedical engineering**. Vol.4, 1987.

William F. Smith, **“Principles of Materials Science and Engineering”**, 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1990).

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

Y. Chen, Y. Yang, W. Zhang, T. Zhang, F. Wang. **Influence of second phase on corrosion performance and formation mechanism of PEO coating on AZ91 Mg alloy**. Journal of Alloys and Compounds, 718 (2017), 92-103.

Y. Cheng, T. Wang, S. Li, Y. Cheng, J. Cao, H. Xie, **The effects of anion deposition and negative pulse on the behaviours of plasma electrolytic oxidation (PEO)—a systematic study of the PEO of a Zirlo alloy in aluminate electrolytes**. Electrochim. Acta, 225 (2017), 47–68.

Y. Zhang, C. Yan, F. Wang, H. Lou, C.-N. Cao. **Study on the environmentally friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy**. Surface & Coatings Technology, 161 (2002), pp. 36-43.

Yetim, A. F. **Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum conditions**. Surface and Coatings Technology, 2010, 205: 1757-1763.

Zhang Y, Yan C, Wang F, Li W. **Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution**. Corrosion Science. 2005; 47: 2816–31.

Zhang, S. et al. **Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial**. Acta Biomaterialia, 6: 626–640 (2010).

Anexo I

Reagentes utilizados no preparo de soluções e outros passos experimentais.

Reagentes	Pureza	Marca
NaCl	99%	Dinâmica
CaCl ₂ .2H ₂ O	99%	Dinâmica
Mg ₂ SO ₄	96%	Dinâmica
KCl	98%	Dinâmica
KH ₂ PO ₄	99,5%	Alphatec
Na ₂ HPO ₄	99%	Alphatec
D-Glucose	99%	Alphatec
NaHCO ₃	99,7%	Vetec
KOH	85%	Vetec
Na ₂ SiO ₃	95%	Aldrich
Ácido acético	100%	Synth
Metanol	96%	Dinâmica
Álcool etílico	95%	Alphatec
Álcool isopropílico	99,5%	Dinâmica
Ácido pícrico	99%	Anidrol

Fonte: Própria autora