

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC  
CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS  
AVANÇADOS

LEANDRO ANTONIO DE OLIVEIRA

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE ANODIZAÇÃO DA LIGA DE MAGNÉSIO  
AZ31B SOBRE SEU COMPORTAMENTO DE CORROSÃO ASSOCIADA À FADIGA  
EM MEIO FISIOLÓGICO**

SANTO ANDRÉ – SP  
2020



Leandro Antonio De Oliveira

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE ANODIZAÇÃO DA LIGA DE MAGNÉSIO  
AZ31B SOBRE SEU COMPORTAMENTO DE CORROSÃO ASSOCIADA À  
FADIGA EM MEIO FISIOLÓGICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Nanociências e Materiais Avançados da Universidade  
Federal do ABC como requisito parcial à obtenção do  
título de Doutor em Nanociências e Materiais Avançados.  
Linha de Pesquisa: Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes

Santo André – SP

2020

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

De Oliveira, Leandro Antonio

Influência do tratamento de anodização da liga de magnésio AZ31B sobre seu comportamento de corrosão associada à fadiga em meio fisiológico / Leandro Antonio De Oliveira. — 2020.

188 fls. : il.

Orientador: Renato Altobelli Antunes

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2020.

1. AZ31B. 2. Anodização. 3. Corrosão-fadiga. 4. Implantes temporários. 5. Atividade eletroquímica local. I. Altobelli Antunes, Renato. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2020. III. Título.

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) orientador(a).**

**Santo André/SP**

**27 de Maio de 2020**

**Assinatura do(a) autor(a):**

*Luanda Antunes de Oliveira*

**Assinatura do(a) orientador(a):**

*Renato Cottolencini Antunes*



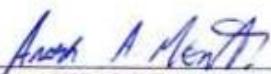
**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

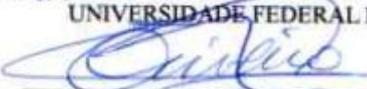
**Fundação Universidade Federal do ABC**

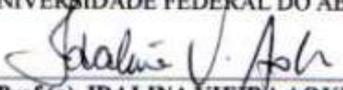
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP  
CEP 09210-580 - Fone: (11) 4996-0017

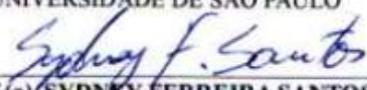
**FOLHA DE ASSINATURAS**

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato, LEANDRO ANTONIO DE OLIVEIRA realizada em 13 de Março de 2020:

  
Prof.(a) **ANIBAL DE ANDRADE MENDES FILHO**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

  
Prof.(a) **CARLOS TRIVENO RIOS**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

  
Prof.(a) **IDALINA VIEIRA AOKI**  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

  
Prof.(a) **SYDNEY FERREIRA SANTOS**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **EVERALDO CARLOS VENANCIO**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **HUMBERTO NAOYUKI YOSHIMURA**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **MOHAMMAD MASOUMI**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) **NELSON BATISTA DE LIMA**  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

  
Prof.(a) **RENATO ALTOBELLI ANTUNES**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

\* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura

## **FOLHA DE CITAÇÃO À CAPES**

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001"

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes, que, desde o mestrado tem me orientado com muito profissionalismo e dedicação. Ainda, agradeço pela oportunidade e também pela confiança e amizade desenvolvidas ao longo dos anos em que trabalhamos juntos.

À Dra. Rejane Maria Pereira da Silva, pela grande ajuda com a condução das análises de microscopia eletroquímica de varredura e pela amizade desenvolvida durante a concretização deste trabalho.

À Dra. Andrea Cecilia Dorión Rodas, pela sua ajuda nos testes de citotoxicidade.

Ao amigo Dr. Silvano Leal dos Santos, pelas valorosas discussões, pela amizade desenvolvida no decorrer deste trabalho e pelo suporte na condução de experimental.

Ao meu irmão Eng. de Materiais Vinícius Antonio de Oliveira, pela sua ajuda com as imagens de estereoscopia, realizadas no DEMa-UFSCar. Além disso, agradeço pelo seu incentivo e pelas inúmeras discussões a respeito de Ciência de Materiais.

À Dra. Zehbour Panossian e ao MSc. Neusvaldo Lira do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), por permitirem o uso da infraestrutura do Laboratório de Corrosão e Proteção (LCP).

À Rafaela Menezes, pelo seu carinho, companheirismo e estímulo sempre presentes.

Aos Professores da Universidade Federal do ABC, especialmente aqueles vinculados ao curso de Engenharia de Materiais, e aos funcionários da Central Multiusuários da UFABC.

Agradeço a UFABC e a CAPES por possibilitarem a realização desta tese de doutorado.

## DEDICATÓRIA

*Ao meu amor,  
Rafaela Menezes*

*Aos meus pais,  
Eliana Izabel e Iraci Francisco*

## RESUMO

Estudos têm destacado o êxito de tratamentos de anodização eletrolítica na obtenção de camadas não-tóxicas e protetoras frente à corrosão sobre as ligas de magnésio. Em sua maioria, estes trabalhos não têm como foco o estudo da correlação entre a degradação em ambiente fisiológico aliada às tensões cíclicas as quais estes materiais anodizados são submetidos quando empregados como implantes temporários. Deste modo, esta tese teve como objetivo o estudo da influência de tratamentos de anodização da liga de magnésio AZ31B sobre seu comportamento de corrosão associada à fadiga. Inicialmente, foi realizada a produção de camadas anodizadas com o objetivo de explorar o efeito do eletrólito, a tensão elétrica, a densidade de corrente e o tempo do processo de anodização sobre o comportamento de corrosão da liga AZ31B. Análises de microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal de varredura a laser foram realizadas para examinar a morfologia superficial, espessura e rugosidade das camadas anodizadas. Em seguida, análises de XPS tiveram o intuito de investigar a composição química superficial das camadas anodizadas e sua relação com o comportamento eletroquímico. A partir destes resultados, as condições de anodização baseadas no eletrólito composto por 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, pelo tempo de 5 minutos, e em diferentes densidades de corrente foram selecionadas. Assim, a técnica de microscopia eletroquímica de varredura (SECM) e a técnica de varredura por sonda Kelvin (SKP) foram empregadas para identificar os sítios ativos de corrosão localizada e diferenças de potenciais localmente na superfície destes recobrimentos. Adicionalmente, foram conduzidos experimentos de citotoxicidade a fim de avaliar a resposta biológica destes filmes de óxido. E, diante essas informações, uma configuração de anodização foi definida para a sequência do projeto (1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, densidade de corrente constante de 20 mA.cm<sup>-2</sup> e tempo de 5 minutos), sendo então, conduzidos os ensaios de fadiga ao ar e corrosão-fadiga em solução fisiológica. Os resultados obtidos mostraram que o comportamento eletroquímico é governado de maneira mais acentuada pelas características morfológicas do que pela composição química das camadas anodizadas. Houve queda da resistência à fadiga para os corpos de prova anodizados em relação aos corpos de prova polidos, esse efeito foi atribuído ao grau de porosidade da camada anodizada e à rugosidade interfacial entre filme de óxido/substrato.

**Palavras-chave:** AZ31B, anodização, corrosão-fadiga, implantes temporários, atividade eletroquímica local

## ABSTRACT

Many works have been highlighted the use of anodizing treatments to produce protective and non-toxic layers over magnesium alloys. However, most papers are not intended to study the synergistic effect between the degradation on the physiological environment and the cyclic stresses of these biomedical devices when employed for temporary implants. The goal of this work was to study the effect of anodizing treatments of the AZ31B magnesium alloy on its corrosion-fatigue behavior. Initially, anodized samples were produced to investigate the effect of the type of electrolyte, voltage, current density and treatment time of the anodizing process on the corrosion behavior of the AZ31B alloy. Scanning electron microscopy and confocal laser scanning microscopy analyzes were performed to examine the surface morphology and to determine the thickness and roughness of the anodized layers. Next, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to assess the surface chemistry of the oxide layers and its relationship with the electrochemical behavior. Then, the set of anodization parameters based on 1.0 M NaOH+0.5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution, different current densities and treated for 5 minutes was chosen to the experimental sequence. The investigation proceeds with scanning electrochemical microscopy (SECM) and scanning Kelvin probe (SKP) techniques which were used to identify the local corrosion sites and local potential distribution on the anodized surfaces of the AZ31B alloy. In addition, cytotoxicity experiments were conducted to evaluate its biological responses. Thus, one set of anodization parameters was selected (1.0 M NaOH+0.5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, constant current density at 20 mA.cm<sup>-2</sup>, for 5 minutes) and, afterwards, fatigue and corrosion-fatigue tests were carried out with the selected anodized samples. The results showed that the electrochemical behavior is most affected by the morphological characteristics than by the chemical composition of the anodized layers. Moreover, the fatigue and corrosion-fatigue behaviors of the samples in the polished and anodized conditions showed a reduction of the fatigue strength of the anodized samples, mainly due to the porosity level of the anodized film and local roughness.

**Keywords:** AZ31B, anodization, corrosion-fatigue, temporary implants, local electrochemical activity

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1 – COMPOSIÇÃO DAS LIGAS DE MAGNÉSIO .....	4
2.2 – CONSIDERAÇÕES BIOLÓGICAS .....	6
2.2.1 – <i>Biodegradação</i> .....	6
2.2.2 – <i>Elementos de liga e impurezas</i> .....	8
2.2.3 – <i>Mecanismos de corrosão</i> .....	12
2.3 – MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE .....	15
2.4 – TENSÕES CÍCLICAS E A BIODEGRADAÇÃO .....	21
2.4.1 – <i>Comportamento em fadiga</i> .....	22
2.4.2 – <i>Corrosão associada à fadiga</i> .....	25
2.5 – INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA LOCAL .....	27
<b>3 – OBJETIVOS DA TESE DE DOUTORADO.....</b>	<b>33</b>
<b>4 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>34</b>
4.1 – MATERIAL .....	34
4.2 – TRATAMENTO DE ANODIZAÇÃO.....	34
4.3 – ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	36
4.4 – TÉCNICAS DE MICROSCOPIA .....	37
4.5 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X.....	37
4.6 – TÉCNICAS DE VARREDURA ELETROQUÍMICA .....	37
4.6.1 – <i>Microscopia eletroquímica de varredura</i> .....	37
4.6.2 – <i>Técnica de varredura por Sonda Kelvin</i> .....	39
4.7 – ENSAIOS DE CITOTOXICIDADE .....	40
4.8 – ENSAIOS MECÂNICOS.....	41
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
5.1 – ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	44
5.1.1 – <i>Polarização potenciodinâmica</i> .....	44
5.1.2 – <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i> .....	54
5.2 – ANÁLISES MORFOLÓGICAS .....	67
5.2.1 – <i>Superfície e espessura</i> .....	68
5.2.2 – <i>Rugosidade</i> .....	80
5.3 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X.....	91
5.3.1 – <i>Espectros de ampla varredura</i> .....	91
5.3.2 – <i>Espectros de alta resolução</i> .....	93

5.4 – TÉCNICAS DE VARREDURA ELETROQUÍMICA .....	97
5.4.1 – <i>Microscopia eletroquímica de varredura</i> .....	97
5.4.2 – <i>Técnica de varredura por sonda Kelvin</i> .....	99
5.5 – ENSAIOS DE CITOTOXICIDADE .....	101
5.6 – ENSAIOS DE FADIGA E CORROSÃO-FADIGA .....	102
5.6.1 – <i>Análise fractográfica</i> .....	113
<b>6 – CONCLUSÃO</b> .....	<b>124</b>
<b>7 – PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>125</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>126</b>
<b>APÊNDICE</b> .....	<b>141</b>
A – ESPECTROS DE XPS: INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO .....	141
B – ESPECTROS DE XPS: INFLUÊNCIA DA TENSÃO .....	147
C – ESPECTROS DE XPS: TENSÃO CONSTANTE E O EFEITO DO TEMPO .....	153
D – ESPECTROS DE XPS: INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE .....	159
E – ESPECTROS DE XPS: DENSIDADE DE CORRENTE CONSTANTE E O EFEITO DO TEMPO .....	164
<b>ANEXO</b> .....	<b>169</b>
A – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADA POR RAIOS X .....	169
B – MICROSCÓPIO DE VARREDURA ELETROQUÍMICA .....	170
C – TÉCNICA DE VARREDURA POR SONDA KELVIN .....	172

## 1 – INTRODUÇÃO

Magnésio e suas ligas têm sido considerados como materiais biodegradáveis. Implantes ortopédicos de fixação temporária e *stents* intravasculares são exemplos de como esses materiais são empregados na área biomédica (Virtanen, 2011; Witte, 2010). De fato, a degradação desses componentes ocorre sem causar qualquer efeito adverso ao sistema biológico e, portanto, sem a necessidade de uma nova cirurgia para removê-los. É importante destacar ainda que, além de ter módulo elástico próximo ao do osso humano, o magnésio é um elemento essencial para o organismo e tem contribuição benéfica em um eventual processo metabólico de cicatrização (Feyerabend *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2017).

Apesar da enorme diversidade de aplicações de engenharia que as ligas de magnésio encontram em indústrias como a aeroespacial, a automobilística, de comunicação, por exemplo, a sua baixa resistência à corrosão em uma variedade de ambientes é apontada como seu principal ponto fraco (Mordike e Ebert, 2001; Wu e Zhang, 2011). Entretanto, esta propriedade pode ser explorada de maneira muito favorável quando se leva em conta o uso na área biomédica.

Para que o uso desses biomateriais no corpo humano seja bem-sucedido é determinante que haja o controle da velocidade do processo de degradação (Witte *et al.*, 2005, 2006). O processo natural de corrosão destes materiais no corpo humano pode levar à formação cavidades subcutâneas devido ao desprendimento excessivo de hidrogênio formado a partir da reação:  $Mg + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$ . Uma vez que o processo de corrosão aconteça de forma descontrolada, a integridade estrutural do componente de fixação é comprometida antes que o período de cicatrização óssea seja completado na região da fratura (Witte *et al.*, 2005). O período em que o implante deve manter sua estabilidade mecânica varia de doze a dezoito semanas (Zhao *et al.*, 2015) e a taxa de corrosão das ligas de magnésio *in vivo* é muito elevada, fazendo com que sua função como componente estrutural seja comprometida (Song, 2007).

O controle da velocidade de corrosão das ligas de magnésio biodegradáveis é um grande desafio tecnológico (Sanchez *et al.*, 2015) e pode ser realizado por meio de abordagens baseadas em alterações da microestrutura (tamanho de grão), composição química e revestimentos protetores (Hornberger, Virtanen e Boccaccini, 2012; Zeng *et al.*, 2015). A presença de revestimentos tem efeito de barreira, dessa forma, a velocidade de degradação é reduzida e pode, ainda, melhorar a biocompatibilidade das ligas de magnésio (Gray e Luan, 2002). Sendo assim, esta é uma rota tecnologicamente atraente

para o controle da taxa de corrosão *in vivo* de implantes temporários. Existem diferentes tipos de revestimentos normalmente empregados para ligas de magnésio. A anodização é um dos processos considerados mais efetivos e é amplamente utilizada para proteção contra a corrosão de ligas de magnésio (Ardelean *et al.*, 2009; Blawert *et al.*, 2006; Mizutani *et al.*, 2003; Wan, Tan e Yang, 2016; Xue *et al.*, 2011a).

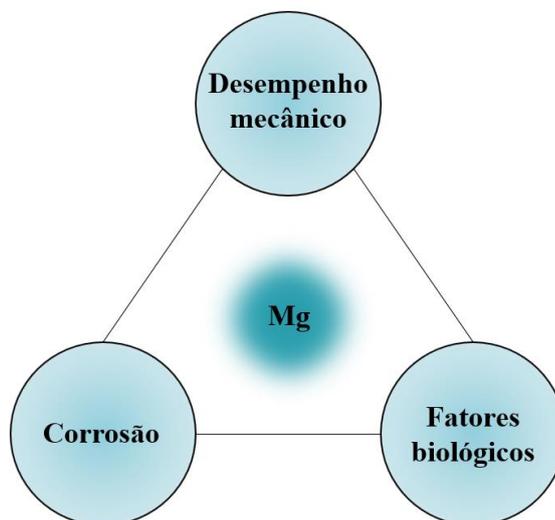
Anodização é um processo eletrolítico de oxidação em que o metal, inicialmente como um anodo, tem a sua superfície convertida em um filme de óxido que apresenta proteção contra a corrosão e propriedades funcionais (Mizutani *et al.*, 2003). O processo pode aumentar a espessura do filme, assim como a dureza e a resistência ao desgaste. O mecanismo específico depende da composição química do eletrólito, pois os ânions presentes em solução, ao reagirem com os íons  $Mg^{2+}$  no anodo irão produzir a camada anodizada de composição química específica (Song e Shi, 2014).

Os filmes de óxido obtidos por anodização tem seu desempenho frente à corrosão fortemente influenciado por parâmetros de processo, tais como a composição do eletrólito, a tensão e a densidade de corrente empregada na preparação do revestimento (Mori *et al.*, 2014; Santamaria *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2008; Zhang, S. F. *et al.*, 2010). As condições de formação dos filmes podem afetar também o comportamento mecânico das ligas de magnésio. Por exemplo, a presença de defeitos estruturais em camadas de óxidos formadas a altas tensões em processos de oxidação a plasma pode reduzir a resistência à fadiga das ligas de magnésio (Yerokhin *et al.*, 2004).

Tensões cíclicas são responsáveis pela ampla maioria das falhas mecânicas em dispositivos biomédicos que devem suportar carga. Fraturas de implantes ortopédicos são associadas normalmente ao efeito combinado de corrosão e cargas cíclicas, o qual é denominado de corrosão associada à fadiga. Este tipo de falha ocorre quando o material metálico é sujeito a tensões cíclicas em contato com um ambiente no qual pode sofrer corrosão eletroquímica (Teoh, 2000). O fluido fisiológico é um meio ativo que pode causar corrosão por pite de ligas de magnésio. Deste modo, além do controle da velocidade de corrosão é também importante garantir que implantes biodegradáveis de magnésio não sofram falha catastrófica prematura devido ao fenômeno de corrosão associada à fadiga. Sabe-se que a vida em fadiga de materiais metálicos em geral depende de condições superficiais tais como rugosidade, tensões residuais e presença de concentradores de tensão (Jafari, Singh Raman e Davies, 2015; Singh Raman, Jafari e Harandi, 2015). Portanto, para se obter dispositivos implantáveis bem-sucedidos, deve

existir uma sinergia entre o desempenho mecânico associado aos fatores biológicos e ao comportamento de corrosão destes materiais, como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Fatores críticos no projeto de implantes baseados em ligas de magnésio.



Fonte: Elaboração própria.

Para explorar as condições superficiais com alta resolução espacial é necessário buscar técnicas eletroquímicas que forneçam as medidas na escala micrométrica, como é o caso das técnicas de microscopia eletroquímica de varredura (SECM – do inglês *scanning electrochemical microscopy*), microscopia de varredura por sonda Kelvin (SKP – do inglês *scanning Kelvin probe*), espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (LEIS – do inglês *localized electrochemical impedance spectroscopy*) e a técnica do eletrodo vibratório de varredura (SVET – do inglês *scanning vibration electrode technique*). São técnicas que tem sido usadas para caracterizar processos de dissolução localizada relacionados a precipitados em ligas de alumínio (Wang *et al.*, 2016; Zhou *et al.*, 2009), dissolução de inclusões em aços inoxidáveis (Lister e Pinhero, 2003), corrosão por pite em metais ferrosos (González *et al.*, 2011; Talha *et al.*, 2019; Yuan *et al.*, 2010) e em ligas de titânio (Barranco *et al.*, 2010).

Que seja conhecimento do autor, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que relacionasse a influência dos parâmetros de anodização e o comportamento das ligas de magnésio em corrosão-fadiga. A respeito da caracterização do filme de óxido por meio das técnicas localizadas, também não foi identificado nenhum trabalho que associasse a potencialidade das técnicas em investigar fenômenos de corrosão localizada e a vida em fadiga desses componentes biodegradáveis de magnésio.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – Composição das ligas de magnésio

A especificação *B951* estabelecida pela ASTM (do inglês *American Society for Testing and Materials*) classifica as ligas de magnésio baseada em no máximo duas letras, que representam as duas maiores porcentagens (% em massa) dos elementos de liga usados na composição. Os códigos podem seguir em ordem decrescente de porcentagem ou em ordem alfabética, no caso de percentuais equivalentes, e, assim, seguidos das respectivas porcentagens arredondadas para números inteiros. Exemplificando, o código AZ31 significa, portanto, uma liga de magnésio com aproximadamente 3% (em massa) de alumínio e 1% de zinco. A Tabela 1 lista as letras associadas aos elementos de liga mais comuns usados na composição das ligas de magnésio.

Tabela 1 – Codificação usada para representar os principais elementos de liga em ligas de magnésio.

Código	Elementos de liga
A	Alumínio
C	Cobre
E	Terras raras
H	Tório
J	Estrôncio
K	Zircônio
L	Lítio
Z	Zinco
M	Manganês
N	Níquel
Q	Prata
S	Silício
T	Estanho
V	Gadolínio
W	Ítrio
Z	Zinco

Fonte: ASTM B951-4304-11.

É preciso destacar que, em quase todas as ligas comerciais de magnésio, há mais do que dois elementos de liga, entretanto, só são codificados os dois principais componentes. Deste modo, para evitar eventuais conflitos na nomenclatura, uma vez

que as ligas apresentam os mesmos teores dos dois elementos principais, é necessário acrescentar um terceiro termo ao código. Assim, é possível distingui-las e tornar sua composição padrão, como mostra a Tabela 2. A composição exata de determinada liga só pode ser obtida por meio do fabricante ou por métodos analíticos.

Tabela 2 – Códigos das ligas de magnésio AZ31 e suas respectivas composições químicas nominais.

Códigos	Elementos (% massa)							
	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Si	Zn
AZ31B	2,5-3,5	0,04	0,05	0,005	0,20-1,0	0,005	0,1	0,6-1,4
AZ31C	2,4-3,6	-	0,1	-	0,15-1,0	0,03	0,1	0,50-1,5
AZ31D	2,5-3,5	0,04	0,04	0,002	0,20-1,0	0,001	0,05	0,6-1,4

Fonte: ASTM B951-4304-11.

A codificação das ligas de magnésio ainda pode ser expandida para fornecer informações a respeito de processos de fabricação. Desta maneira, um novo termo é adicionado ao código, entretanto, para diferenciá-lo das outras informações, insere-se um hífen, por exemplo, AZ31B-F. Estes novos termos estão mostrados na Tabela 3 (Friedrich e Mordike, 2006).

Tabela 3 – Códigos relacionados à manufatura das ligas de magnésio.

Códigos	Divisão geral dos processos
F	Como fabricado
O	Recozido e recristalizado
H	Deformado a frio
T	Tratado termicamente para produção de têmperas estáveis
W	Solubilizado (têmperas instáveis)

Fonte: Adaptação de Friedrich e Mordike (2006).

Com o aumento do teor dos elementos de liga na composição das ligas de magnésio, há o surgimento de precipitados. O alumínio, por sua vez, quando sua porcentagem (em massa) é superior a 3%, favorece a formação de uma fase constituída por  $Mg_{17}Al_{12}$ , comumente chamada de fase- $\beta$ . Estas fases promovem o alcance de melhores propriedades mecânicas e/ou resistência à corrosão, o que é essencial para a maioria das aplicações automotivas, aeroespaciais e biomédicas. Para o caso do emprego das ligas de magnésio como biomateriais é importante oferecer um dispositivo biomédico que não tenha elementos de liga com efeito tóxico ao organismo humano.

Deste modo, é necessário compreender a interação entre o implante e o meio biológico ao qual serão expostos.

## **2.2 – Considerações biológicas**

Magnésio é o quarto cátion mais abundante no corpo humano, por depois de íons de cálcio, potássio e sódio. A dose diária ingerida por um adulto saudável é de 300 a 400 mg (Song, 2007). Aproximadamente 50% do total de cátions de magnésio no organismo estão concentrados no tecido ósseo e o restante espalhados nos músculos, tecidos moles e outros órgãos (Saris *et al.*, 2000; Vormann, 2003). É essencial para várias reações fisiológicas, processos bioquímicos e equilíbrio extracelular, por exemplo, no transporte de íons, no metabolismo energético, na regulação e nas replicações celulares (Vormann, 2003). Além disso, a respeito da estabilidade do genoma, o magnésio é fundamental para replicação do DNA e síntese proteica e, portanto, sua deficiência provoca graves transtornos (Hartwig, 2001).

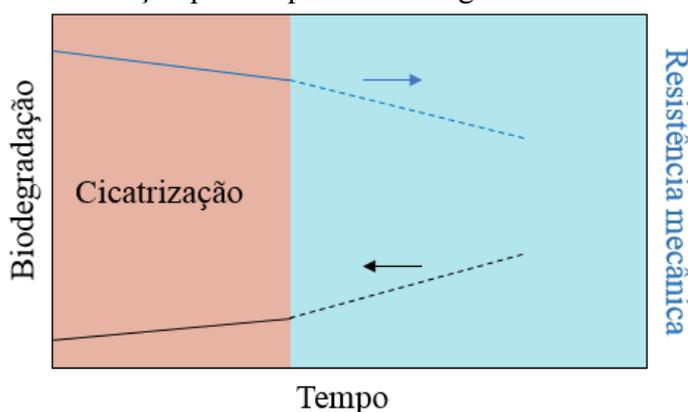
A circulação do magnésio no corpo envolve a absorção pelo intestino, a distribuição para as células e a excreção do excedente pelos rins (Saris *et al.*, 2000). A falta de magnésio está ligada, na maioria dos casos, a distúrbios intestinais durante a absorção e/ou a um aumento da excreção renal desses íons (Saris *et al.*, 2000). O quadro sintomático de deficiência está tipicamente relacionado à parestesia, câimbras musculares, diminuição da capacidade de atenção e confusão mental (Ilich e Kerstetter, 2000; Saris *et al.*, 2000). Estudos em ratos mostraram que a escassez do mineral resulta na redução da resistência e do volume ósseo e, ainda, pode ser que a insuficiência de magnésio no organismo potencialize a osteoporose (Stendig-Lindberg *et al.*, 2004).

### **2.2.1 – Biodegradação**

Em primeiro lugar, faz-se necessária uma definição bem estabelecida do termo biomaterial. Segundo Willians (1987), biomateriais são aqueles utilizados em aplicações médicas, dentárias, farmacêuticas e veterinárias e que entram em contato íntimo e prolongado com tecidos do corpo, sendo geralmente implantados nesses tecidos. Um complemento essencial à definição de um biomaterial é o termo biocompatibilidade. Portanto, biocompatibilidade pode ser definida como a capacidade de um material induzir uma resposta apropriada ao hospedeiro em uma aplicação específica (Ratner *et al.*, 1996).

O primeiro caso de aplicação de magnésio como biomaterial de que se tem registro foi realizado pelo médico Edward C. Huse, em 1878, como citado por Witte (2010) em sua revisão sobre a história dos implantes biodegradáveis à base de magnésio. Na ocasião, foram utilizados fios de magnésio puro como sutura em três pacientes. Huse verificou que a velocidade da corrosão ocorreu lentamente *in vivo*, o que também foi observado mais recentemente por Witte *et al.* (2006). Neste trabalho, o autor relata que as taxas de corrosão encontradas em testes *in vitro* são superiores em quatro ordens de magnitude à dos testes *in vivo*, logo, há pouca confiabilidade (Witte *et al.*, 2006). A Figura 2 mostra esquematicamente o cenário ideal para um dispositivo biodegradável. Percebe-se que, na medida em que a biodegradação ocorre, é desejável uma perda na resistência mecânica em função do tempo.

Figura 2 – A biodegradação e a resistência mecânica como função do tempo de cicatrização para implantes biodegradáveis.



Fonte: Adaptação de Zhao *et al.* (2017).

Muitos autores tem buscado correlacionar a biodegradação desses biomateriais metálicos *in vitro* para predizer seu comportamento *in vivo* (Agarwal *et al.*, 2016; Alvarez-Lopez *et al.*, 2010; Feyerabend *et al.*, 2015; Sanchez *et al.*, 2015; Walker *et al.*, 2012; Witte *et al.*, 2006; Yang e Zhang, 2009). Yang e Zhang (2009) conduziram ensaios *in vitro* da liga de magnésio Mg-Mn-Zr em dois eletrólitos distintos: solução simulada do plasma sanguíneo (SBF – do inglês *simulated body fluid*) e solução balanceada de Hanks (HBSS). Os autores identificaram que a mais alta concentração de  $\text{Cl}^-$ , presente na solução balanceada de Hanks, acelerou a dissolução das amostras. Foi ainda observado que mais altas concentrações de íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{PO}_4^{-2}$  influenciam de maneira protetora a superfície das amostras, formando uma camada cuja composição é  $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ .

Outro interessante trabalho sobre magnésio e suas ligas e ensaios *in vitro* e *in vivo* foi publicado por Walker *et al.* (2012). Neste trabalho os autores avaliaram a degradação por imersão de amostras de magnésio de alta pureza e outras cinco diferentes ligas nas seguintes soluções-tampão: solução balanceada de Earle (EBSS), meio mínimo essencial (MEM), meio mínimo essencial com albumina (MEMp), solução de bicarbonato de sódio e solução de bicarbonato contendo ácido etanosulfônico 4,2 hidroxietil piperazina (HEPES). Comparativamente, os materiais foram implantados no tecido subcutâneo de ratos. O trabalho indica que a velocidade de degradação das amostras foi mais baixa quando as mesmas foram imersas em EBSS e, portanto, essa solução seria a mais adequada para representar os ensaios *in vivo*. De maneira geral, as amostras imersas em solução contendo albumina apresentaram as mais altas taxas de degradação. Entretanto, existe uma controvérsia na literatura a respeito de soluções contendo proteínas. Alguns autores relatam que o uso de albumina promoveu uma camada protetora na superfície de ligas de magnésio, e, então, retardou a corrosão (Hiromoto e Yamamoto, 2010; Liu *et al.*, 2007, 2010).

A maior dificuldade encontrada pelos pesquisadores têm sido simular o ambiente ao qual o biomaterial será implantado. As condições reais a serem reproduzidas são desafiadoras: a composição bioquímica dinâmica do local do implante, o fluxo e a oxigenação sanguínea variáveis, a temperatura e o pH (Witte, 2010; Witte *et al.*, 2006). Além disso, em testes *in vivo*, pelo menos dois cenários são prováveis entre o material e a resposta do organismo do hospedeiro: o processo de degradação do biomaterial ou seus produtos de corrosão podem induzir inflamação local e este quadro inflamatório pode acelerar o processo de degradação (Witte, 2010; Witte *et al.*, 2007).

### **2.2.2 – Elementos de liga e impurezas**

A biodegradação do magnésio e suas ligas está correlacionada a fatores metalúrgicos, por exemplo, à sua composição química, microestrutura e impurezas resultantes do processamento (Alvarez-Lopez *et al.*, 2010; Ghali, Dietzel e Kainer, 2013; Pardo, Merino, Coy, Arrabal, *et al.*, 2008; Pardo, Merino, Coy, Viejo, *et al.*, 2008; Südholz *et al.*, 2011; Thomas *et al.*, 2015). Outro fator, também muito importante, está ligado à característica dos produtos de corrosão formados na superfície dos componentes, o que está intimamente associado ao meio ao qual serão expostos (Chen

*et al.*, 2014; Feliu e Llorente, 2015; Pompa *et al.*, 2015; Santamaria *et al.*, 2007; Song e Atrens, 1999; Witte, 2010).

A adição de elementos de liga é uma alternativa bastante utilizada para alcançar as propriedades de maior interesse nos biomateriais (Witte, 2010). A princípio, adicionar alumínio na composição das ligas de magnésio permite o controle da ductilidade e da resistência à tração por meio da modificação microestrutural (Witte *et al.*, 2005). O seu uso em teores a partir de 3% (em massa), pode provocar o surgimento da fase- $\beta$  ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) nos contornos de grãos. Ainda, quando há manganês presente na composição da liga, pode existir a formação de intermetálicos ( $MnAl_2$ ) (Liu *et al.*, 2009; Lunder *et al.*, 1989; Pardo, Merino, Coy, Arrabal, *et al.*, 2008; Nan *et al.*, 2007).

É comumente citado que o uso de alumínio eleva o desempenho das ligas de magnésio frente à corrosão (Song, 2005; Song e Atrens, 1999). Adições até os percentuais (em massa) de: 2% (Song, 2005), 5% e 8% (Lunder *et al.*, 1989) tem assegurado seu efeito protetor contra a corrosão. Ainda não é possível estabelecer com precisão o limite percentual com o qual se obtêm ganhos em propriedades anticorrosivas. Uma vez que o interior do grão apresenta menor teor de alumínio do que os contornos de grão, onde há a precipitação da fase- $\beta$ , pode haver o surgimento de pares galvânicos; assim o interior do grão atua como anodo e a fase- $\beta$  como catodo, desencadeando a corrosão microgalvânica (Lunder *et al.*, 1989; Song e Atrens, 1999; Pardo, Merino, Coy, Arrabal, *et al.*, 2008).

O zinco, por sua vez, quando adicionado à composição ligas de magnésio, atua reduzindo a temperatura de fusão, auxiliando no refinamento de grãos e, conseqüentemente, afetando positivamente o comportamento mecânico destes materiais (Zhang *et al.*, 2013). Por outro lado, estudos envolvendo a liga Mg-Al, demonstram que, dependendo da concentração de zinco utilizada, a fase- $\beta$  apresenta um potencial ainda mais positivo em relação à fase- $\alpha$ , promovendo uma corrosão galvânica mais intensa entre o intermetálico e a matriz (Pinela *et al.*, 2018; Song *et al.*, 2012). Estudos mostram que adições de até 0,6% (Zhang, S. *et al.*, 2010) e até 3% (Li *et al.*, 2016) tem efeito protetor para as ligas de magnésio.

As impurezas e seus compostos, presentes na composição química das ligas de magnésio, são provenientes principalmente da etapa de processamento destes materiais (Song e Atrens, 1999). Essas impurezas agem como sítios catódicos e, uma vez em contato com a matriz anódica, formam micro-células de corrosão galvânica (Song e Atrens, 1999). Portanto, elementos metálicos como o níquel, o ferro, o cobre e o berílio,

por constituírem catodos eficientes para o magnésio, devem ter seus limites de tolerância controlados de forma rigorosa, especialmente visando aplicações na área biomédica (Chen *et al.*, 2014; Makar e Kruger, 1993; Song e Atrens, 1999).

Para amenizar os danos causados por impurezas, uma estratégia tem sido adicionar manganês à formulação das ligas de magnésio. Uma vez presente na composição, o manganês age reduzindo a atividade do par galvânico por meio da formação de precipitados durante o processo e, então, diminuindo a concentração de impurezas no produto final (Makar e Kruger, 1993; Song e Atrens, 1999). Além do comportamento mecânico e eletroquímico, a manipulação da composição química das ligas de magnésio deve ser elaborada tendo em vista sua interação com sistemas biológicos. Portanto, os elementos presentes nos dispositivos biomédicos não devem apresentar características fisiopatológicas e/ou toxicológicas que eventualmente coloquem em risco a integridade do organismo do hospedeiro. A Tabela 4 mostra de maneira sucinta a fisiopatologia e toxicologia relacionada aos principais elementos de liga e impurezas associadas às ligas de magnésio (Chen *et al.*, 2014; Witte *et al.*, 2008).

Tabela 4 – Sumário toxicológico e patofisiológico envolvendo os principais elementos e impurezas presentes nas ligas de magnésio.

Elemento	Fisiopatologia/Toxicologia
Magnésio	Nível sérico normal no sangue: 0,73 até 1,06 mmol/L Influência na eficácia do fator de crescimento Co-regulador do metabolismo energético, proliferação celular, síntese de proteínas e início da síntese do DNA Regulador de mais de 350 proteínas Estabilizador do DNA e RNA Influência a longo prazo em reações celulares Co-regulador de ativador da migração celular
Alumínio	Nível sérico normal no sangue: 2,1 até 4,8 µg/L Fator de risco para a geração da doença de Alzheimer Pode causar efeitos danosos às fibras musculares Reduz a viabilidade dos osteoclastos Em ligas de magnésio foram observadas reações brandas de corpo estranho <i>in vivo</i>
Zinco	Nível sérico normal no sangue: 12,4 até 17,4 µmol/L Oligoelemento Essencial para o sistema imunológico Co-fator de enzimas específicas (osso e cartilagem) Neurotóxico quando em altas concentrações
Manganês	Nível sérico normal no sangue: < 0,8 µg/L Oligoelemento essencial Função no ciclo metabólico (lipídeos, carboidratos e aminoácidos) Influência nas funções do sistema imunológico, crescimento ósseo, síntese de neurotransmissores e regulação celular energética Removedor de radicais livres Neurotóxico em altas concentrações (manganismo)
<i>Impurezas</i>	
Níquel	Nível sérico normal no sangue: 0,05 até 0,23 µg/L Agente alergênico forte que pode induzir a sensibilidade do metal Carcinogênico e genotóxico
Ferro	Nível sérico normal no sangue: 5 até 17,6 g/L Essencial para a vida e metabolicamente regulado e armazenado Gerador de doenças relacionadas à idade por reações com óxidos

Fonte: Adaptação de Witte *et al.* (2008)

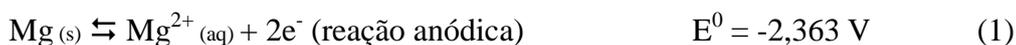
### 2.2.3 – Mecanismos de corrosão

Além das impurezas e das características composicionais, outro aspecto também importante que afeta a biodegradação das ligas de magnésio em meio fisiológico está associado aos produtos de corrosão que se formam em sua superfície (Feliu e Llorente, 2015; Pompa *et al.*, 2015; Witte, 2010).

O potencial padrão do magnésio puro é  $-2,37 \text{ V}_{\text{EPH}} (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$ ; entretanto, o magnésio e suas ligas tem o potencial de circuito aberto em aproximadamente  $-1,6 \text{ V}_{\text{EPH}}$  quando em solução aquosa (Singh, Singh e Das, 2015; Xin, Hu e Chu, 2011). Embora essa variação do potencial na direção catódica seja significativa, ainda não é suficiente para o magnésio deixar de ser considerado um metal quimicamente ativo (Xin, Hu e Chu, 2011).

Quando exposto ao ar, o magnésio é recoberto por uma camada de óxido (MgO) que se forma espontaneamente em sua superfície ( $\Delta G^0 = -569 \text{ kJ/mol}$ ) (Song, 2011). Apesar da natureza desta camada ser considerada protetora, ela pode ser dissolvida rapidamente em ambientes aquosos e, assim, o processo de corrosão é iniciado. O filme de óxido, por sua vez, é substituído por uma camada de óxido/hidróxido ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\Delta G^0 = -833 \text{ kJ/mol}$ ) (Song, 2011). Então, a mudança no potencial acontece pela formação de um filme hidratado de aproximadamente 100 a 150 nm de espessura basicamente constituído por brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) em meio aquoso (Feliu e Llorente, 2015; Nordlien *et al.*, 1995). Com uma inspeção visual da superfície do metal, nota-se que as regiões onde houve formação do filme de hidróxido se escurecem (Curioni, 2014).

A corrosão do magnésio em meio aquoso pode ser expressa em três reações (Feliu e Llorente, 2015; Mochizuki e Kaneda, 2015; Pompa *et al.*, 2015; Song, 2011; Song e Atrens, 1999; Witte *et al.*, 2008):

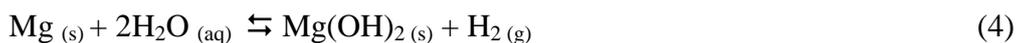


Essas reações acontecem de forma aleatória na superfície das ligas de magnésio em meio aquoso, preferencialmente onde há a atividade de pares galvânicos e, em meio

fisiológico, onde se encontram moléculas orgânicas adsorvidas que levam à dissolução (Agarwal *et al.*, 2016; Song, 2005).

A camada de brucita, região escura da superfície, formada na equação (3) atua como um filme de hidróxido quase-passivo (Curioni, 2014; Song e Atrens, 1999) ou como uma barreira cinética evitando a migração de íons ou que reações químicas aconteçam na interface entre eletrólito e metal (Agarwal *et al.*, 2016). No entanto, uma vez que a camada externa deste filme apresenta uma morfologia do tipo placa, a migração de íons agressivos é facilitada e, portanto, o filme tem característica semi-protetora (Nordlien *et al.*, 1995). Song (2011) cita em seu livro que a razão Pilling-Bedworth (P-B), que é a razão entre o volume do óxido e o volume correspondente do átomo metálico (Xu e Gao, 2000), é a explicação mais provável pela qual os filmes de óxido/hidróxido das ligas de magnésio não são protetores como o filme de óxido do alumínio, por exemplo. A razão P-B quando próxima de 1 corresponde a um filme consistente, denso e protetor contra a corrosão ( $\text{Al}_2\text{O}_3/(2\text{Al})$  corresponde a 1,28); a razão P-B para  $\text{MgO/Mg}$  é 0,81, o que indica um filme poroso e que não recobre toda a superfície. Entretanto, a razão P-B é falha em ambientes aquosos, uma vez que a razão entre  $\text{Mg(OH)}_2/\text{Mg}$  é 1,77 e sabe-se que os filmes são instáveis e permissivos à difusão (Song, 2011).

É preciso destacar que, em condições fisiológicas, a presença de oxigênio dissolvido, de proteínas, de hidróxidos e de íons cloreto torna o meio altamente agressivo às ligas de magnésio (Yang e Zhang, 2009; Zhang, Chen e Shen, 2010). Estudos mostram que a camada de  $\text{Mg(OH)}_2$  tem características protetoras até a concentração de 30 mmol/L de íons cloreto. Contudo, no corpo humano a concentração é aproximadamente 150 mmol/L (Ghali, 2011; Witte *et al.*, 2006). Haverá, portanto, a reação do filme e do substrato e os íons cloreto disponíveis no meio, produzindo cloreto de magnésio que tem alta solubilidade e liberando gás hidrogênio (Staiger *et al.*, 2006; Witte *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2017). As equações podem ser assim expressas:

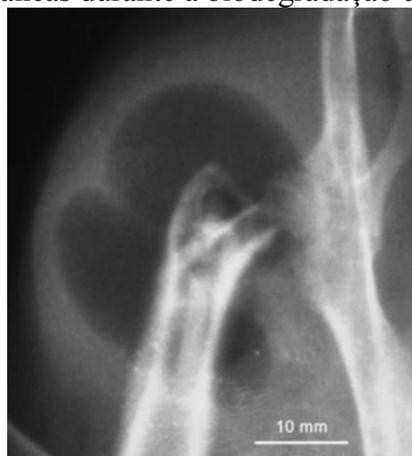


Enquanto a composição, a microestrutura e impurezas afetam a integridade das ligas de magnésio por meio de corrosão galvânica, o avanço dos íons cloreto através do filme de  $\text{Mg(OH)}_2$  provoca o surgimento de pites no substrato (Kirkland, Birbilis e

Staiger, 2012a; Staiger *et al.*, 2006). A corrosão localizada severa resulta em falhas mecânicas catastróficas (Witte *et al.*, 2005, 2006).

A quantidade de gás hidrogênio liberada durante o processo de corrosão pode causar lesões ao tecido do paciente (Tan *et al.*, 2013; Zeng *et al.*, 2008). Witte *et al.* (2010) citam em seu trabalho que aproximadamente 1 litro de H<sub>2</sub> é liberado quando 1 g de magnésio é corroído. Quando há um excesso de gás hidrogênio no fluido sanguíneo local, o gás passa a ser acumulado nas cavidades teciduais e retarda o processo de cicatrização, como pode ser observado na radiografia de pós-operatório apresentada na Figura 3 (McBride, 1938; Witte *et al.*, 2005, 2010). Em casos mais avançados pode ocorrer necrose tecidual devido à separação de suas camadas ou, ainda, o acúmulo de gás pode bloquear a corrente sanguínea levando o paciente à morte (Song, 2007).

Figura 3 – Radiografia de 4 semanas de pós-operatório. Observa-se a formação de bolhas de gás H<sub>2</sub> subcutâneas durante a biodegradação do implante de magnésio.

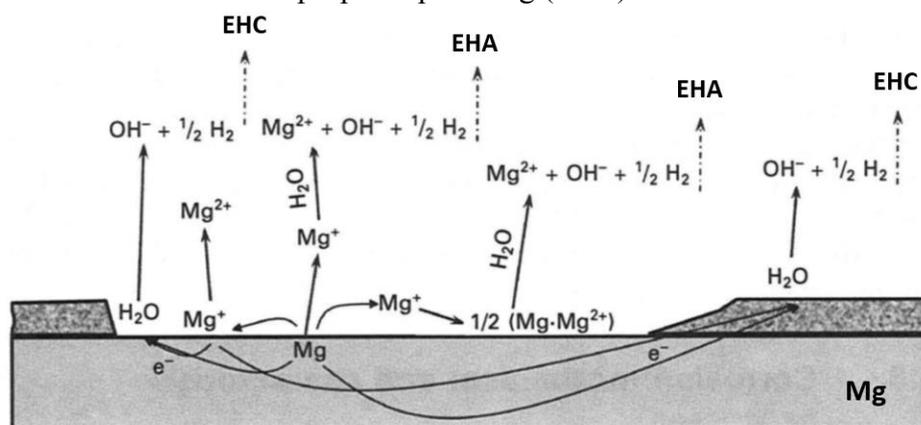


Fonte: Adaptação de Witte *et al.* (2005).

O grande volume de gás hidrogênio produzido como consequência da degradação do magnésio quando em solução aquosa pode ser explicado do ponto de vista eletroquímico. Enquanto para a maioria dos metais a evolução de hidrogênio diminui quando o metal é polarizado anodicamente, para o magnésio a evolução aumenta. Esse fenômeno é conhecido como “efeito da diferença negativa” (NDE – do inglês *negative difference effect*) e, apesar de muito estudado, seu mecanismo ainda é motivo de muitas controvérsias na literatura (Song, 2011). A Figura 4 mostra esquematicamente as reações que ocorrem em sítios anódicos e catódicos na superfície do magnésio de alta pureza quando em meio aquoso. Várias teorias têm surgido para explicar esse efeito, por exemplo: a existência do íon metaestável Mg<sup>+</sup> (monovalente) (Song, John e Nairn, 1997); processos catódicos em múltiplas etapas (Bender *et al.*, 2012); quebra parcial do

filme protetor (James *et al.*, 1963); e aumento da atividade catalítica na superfície (Birbilis *et al.*, 2014). A teoria baseada na existência de íons  $Mg^+$ , apesar de ser preconizada, ainda é criticada (Williams e Neil McMurray, 2008).

Figura 4 – Ilustração esquemática mostrando reações anódicas e catódicas envolvendo evolução de hidrogênio catódica (EHC) e evolução de hidrogênio anódica (EHA) no processo de corrosão do magnésio de alta pureza, de acordo com o modelo proposto por Song (2011).



Fonte: Adaptação de Song (2011).

Outro ponto crítico de altas taxas de biodegradação das ligas de magnésio é a concentração de  $OH^-$  próximo à superfície do implante. Song (2007) comenta que a alcalinização do pH em regiões vizinhas ao implante é muito desfavorável às reações do sistema metabólico, que acontecem naturalmente em pH fisiológico. Portanto, uma elevada produção de hidróxidos também prejudica o processo de reparação tecidual.

Para tornar possível o uso de ligas de magnésio como biomateriais é necessário, portanto, promover um controle de sua degradação em condições fisiológicas. Técnicas de modificação superficial são apontadas como principais alternativas para se regular as taxas de corrosão destas ligas. As técnicas mais relevantes e aplicáveis às ligas de magnésio são: conversão química, anodização, recobrimento orgânico, deposição eletroquímica, processo de fase-vapor (Blawert *et al.*, 2006; Gray e Luan, 2002; Hornberger, Virtanen e Boccaccini, 2012; Kirkland, Birbilis e Staiger, 2012b; Mizutani *et al.*, 2003; Oliveira e Antunes, 2018; Sankara Narayanan, Park e Lee, 2014; Song, 2007; Wan, Tan e Yang, 2016)

### 2.3 – Modificação de superfície

Anodização é um processo eletrolítico de oxidação que tem sido utilizado convencionalmente para produzir filmes espessos e estáveis sobre os metais para

aplicações industriais, visando principalmente aumento de resistência à corrosão e ao desgaste (Blawert *et al.*, 2006; Bonilla *et al.*, 2002). Seu uso na área biomédica é recente e, portanto, algumas funcionalidades devem ser consideradas, por exemplo: a biocompatibilidade e a degradação controlada do filme (Han, *et al.*, 2019; Marukawa *et al.*, 2016).

Basicamente, o processo envolve a imersão da amostra a ser anodizada, que atua como anodo, e uma placa de metal inerte, atuando como catodo, em um eletrólito alcalino. Uma fonte de tensão é usada para aplicar uma alta voltagem entre a amostra e a placa de metal inerte (Blawert *et al.*, 2006; Mato *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 2007; Zhou *et al.*, 1999).

As características do filme formado estão intimamente relacionadas aos parâmetros elétricos do processo, ao tempo e à temperatura do tratamento e, finalmente, à composição e à concentração do eletrólito utilizado (Blawert *et al.*, 2006; Hornberger, Virtanen e Boccaccini, 2012; Song, 2007; Ximei *et al.*, 2008; Yabuki e Sakai, 2009; Zhang, S. F. *et al.*, 2010).

Estudos relacionados ao efeito do pré-tratamento de anodização sobre ligas de magnésio foram desenvolvidos (Hiromoto e Yamamoto, 2010; Santamaria *et al.*, 2011; Say, Chen e Hsieh, 2008; Ximei *et al.*, 2008). Os ensaios compreenderam autoclavagem, limpeza ultrassônica por diferentes períodos e conversão química usando solução de ácido fluorídrico (HF) e em nitrato de alumínio ( $\text{AlNO}_3$ ) por intervalos curtos. Apesar da diversidade experimental e das diferentes ligas de magnésio utilizadas pelos autores, é possível dizer que pré-tratamentos baseados em esterilização e limpeza ultrassônica tornam o filme mais uniforme e com pouca variação de espessura ao longo do recobrimento, apesar de exercerem pouca influência na composição (Ximei *et al.*, 2008). A conversão química, por sua vez, afeta principalmente a adesão do filme ao substrato (Santamaria *et al.*, 2011; Say, Chen e Hsieh, 2008).

Em um detalhado estudo sobre os parâmetros elétricos relacionados ao processo de anodização da liga AZ91HP em solução alcalina de NaOH, Zhang *et al.* (2008) concluíram que a voltagem afeta diretamente a espessura e a porosidade do filme de óxido. Assim, camadas mais espessas, porém com maior concentração de trincas são formadas sob tensões elétricas mais altas. Nesses casos devido à maior facilidade de íons agressivos penetrarem através do filme e atingirem o substrato, os dispositivos apresentam uma resistência menor frente à corrosão.

Mizutani *et al.* (2003) investigaram o processo de anodização das ligas AZ31 e AZ91 em eletrólito de NaOH sob diferentes potenciais de formação: 3, 10 e 80 V. Novamente, foi observado que para maiores valores de tensão são produzidos filmes mais espessos: 10 e 80 V (0,5 e 1  $\mu\text{m}$ ) e 3 V (0,4  $\mu\text{m}$ ). A liga AZ91 apresentou um filme de maior resistência frente à corrosão pelo maior teor de alumínio em sua composição.

A densidade de corrente é outro parâmetro elétrico explorado por diversos autores para se conseguir filmes com melhor qualidade. É ressaltado no trabalho de Li *et al.* (2008) que a relação da densidade de corrente com a espessura da camada formada é pouco significativa, o que também é comentado por outros autores (Yabuki e Sakai, 2009; Zhang *et al.*, 2008). A densidade de corrente que promove a formação de um filme menos rugoso e com menor porosidade está entre 5 e 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (Chai *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2008, 2006; Pak *et al.*, 2017; Song, 2007; Yabuki e Sakai, 2009; Zhang *et al.*, 2008, 2005).

Em seu trabalho, Chai *et al.* (2008) estudaram a anodização sobre a liga de magnésio AZ31 variando diversos parâmetros, dentre eles a densidade de corrente, de 5 até 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , em diversos eletrólitos alcalinos baseados em silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Os autores verificaram que a densidade de corrente está associada à velocidade com que a reação de oxidação ocorre na superfície do magnésio. Para Ezhilselvi *et al.* (2016) um filme mais rugoso, com menor densidade de poros mas com poros de maiores diâmetros pôde ser obtidos quando densidades de correntes mais altas foram usadas, característica também notada por outros autores (Li *et al.*, 2008; Yabuki e Sakai, 2009). Entretanto, Chai *et al.* (2008) avaliaram que a elevação da densidade de corrente favorece o carácter mais protetor da camada, o que pode estar relacionado ao maior teor de oxigênio incorporado ao filme.

A influência da temperatura de tratamento também foi avaliada no trabalho de Chai *et al.* (2008). Os autores variaram a temperatura de anodização de 25 até 80  $^{\circ}\text{C}$ . Foi observado que altas temperaturas favorecem os mecanismos de quebra do filme e, portanto, há a diminuição do seu crescimento e do carácter protetor. Esse comportamento também foi relatado por Zhang *et al.* (2002) em seu trabalho, no qual também foi relatado que um recobrimento de menor espessura é alcançado sob temperaturas mais altas do processo. Chai *et al.* (2008) acrescentam que o acúmulo de vapor d'água provoca buracos no filme que podem enfraquecê-lo. Com auxílio da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) os pesquisadores comentam que o filme apresenta uma composição química rica em oxigênio e com baixo teor de

silício quando o tratamento é realizado sob altas temperaturas. No entanto, Fukuda e Matsumoto (2004) observaram outra tendência. Em seu trabalho sobre anodização com a liga de magnésio AZ91D em eletrólito baseado em KOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  sob temperatura de 25 até 65 °C, os autores caracterizaram a composição química do filme anodizado por XPS e notaram que um filme rico em silício foi formado na temperatura de 65 °C. O estudo ainda indica que o filme é mais estável e denso.

A duração do tratamento é outro parâmetro que afeta a formação do filme anodizado de maneira substancial. É válido ressaltar que o tempo de anodização é uma variável empírica. Ainda não existe um consenso na literatura a respeito do tempo ideal do processo, então, é possível encontrar trabalhos que relatam de 5 segundos até 3 horas de duração (Ezhilselvi *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2008; Mizutani *et al.*, 2003; Pak *et al.*, 2017; Qian *et al.*, 2008; Xue *et al.*, 2011b; Yabuki e Sakai, 2009; Zhang *et al.*, 2007).

Xue *et al.* 2011 discutiram sistematicamente o efeito do tempo de tratamento de anodização sobre a liga de magnésio AZ91D e sobre o magnésio de alta pureza (HP Mg) em um eletrólito composto de NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; a voltagem usada foi de 50 V e a densidade de corrente de 25 mA/cm<sup>2</sup>. A temperatura foi mantida em 25 °C. Os autores iniciaram o estudo partindo de 10 minutos de duração até 3 horas. Com aumentos progressivos no tempo do processo, observou-se a tendência do recobrimento se tornar mais espesso para ambos os materiais. A composição do recobrimento sobre a liga AZ91D, detectada pela técnica espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), mostrou-se rica em oxigênio e silício e com diminuição do teor de alumínio com aumento no tempo de anodização. Por sua vez, a composição do filme anódico para o magnésio de alta pureza seguiu a tendência no aumento no teor de oxigênio, no entanto, a concentração de silício praticamente se estabilizou. Comparativamente, além de mais espessos, os filmes produzidos sobre a liga AZ91D indicaram mais altas concentrações de silício e oxigênio, para cada tempo analisado, em relação ao magnésio de alta pureza. Os autores comentam que os filmes se tornam menos porosos (frequência de poros), mas com poros de maiores dimensões com incrementos no tempo de anodização.

O trabalho de Qian *et al.* (2008) trata da anodização sobre a liga AZ91D em solução de NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  com temperatura de 15 °C e densidade de corrente de 45 mA/cm<sup>2</sup>. A exploração do tempo de tratamento partiu de 5 segundos até 30 minutos. Os autores perceberam um substancial alteração da composição dos filmes após análise química por meio da técnica de XPS. À medida que a duração do processo aumentou, os

teores de oxigênio, sódio e silício foram elevados enquanto o teor de alumínio baixou significativamente. Ainda, as camadas se tornaram mais espessas e recobriram toda a superfície. No entanto, apesar de mais espessas, as camadas exibiram poros com maiores diâmetros.

Desde 1951 a anodização em ligas de magnésio vem sendo empregada com fins comerciais por meio dos processos HAE e DOW17 (Fukuda e Matsumoto, 2004a; Zhang *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2012). Nestes processos há a utilização de eletrólitos contendo compostos tóxicos e nocivos ao ambiente, como por exemplo, ânions cromato, fluoreto ou fosfato (Li, Zhu e Liu, 2006; Zhang *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2012). No entanto, é necessário um maior rigor a respeito da composição e da concentração das soluções formadoras de filmes anódicos quando se visa aplicações na área biomédica. Então, recentemente, autores têm procurado eletrólitos ambientalmente ecológicos e livres destas substâncias (Chai *et al.*, 2008; Fukuda e Matsumoto, 2004a; Kim e Okido, 2003; Li *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2011; Mizutani *et al.*, 2003; Santamaria *et al.*, 2011; Song, 2007; Ximei *et al.*, 2008; Xue *et al.*, 2011b; Yabuki e Sakai, 2009; Zhang *et al.*, 2008, 2002, 2005; Zhu *et al.*, 2012).

Sais não-tóxicos e ambientalmente amigáveis, por exemplo, hidróxidos de sódio e de potássio e silicato de sódio, têm assegurado maior capacidade de controlar a taxa de dissolução quando presentes no eletrólito de formação das camadas anodizadas (Chai *et al.*, 2008; Ezhilselvi, Balaraju e Subramanian, 2017; Fukuda e Matsumoto, 2004a; Hiromoto e Yamamoto, 2010; Li *et al.*, 2008; Li, Zhu e Liu, 2006; Mizutani *et al.*, 2003; Pak *et al.*, 2017; Santamaria *et al.*, 2011; Song, 2007; Ximei *et al.*, 2008; Xue *et al.*, 2011b; Yabuki e Sakai, 2009; Zhu *et al.*, 2012). Enquanto a concentração ideal do silicato de sódio ainda segue sendo explorada, a concentração dos hidróxidos, por sua vez, é preconizada em 1 M (Kim e Okido, 2003; Mizutani *et al.*, 2003; Sabaghi Joni e Fattah-Alhosseini, 2016; Santamaria *et al.*, 2011).

Em seu trabalho, Yabuki e Sakai (2009) estudaram a anodização sobre o magnésio de alta pureza em um eletrólito contendo etileno-glicol, em concentração fixa, e adições progressivas de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Os autores destacaram que houve um favorecimento da resistência à dissolução das camadas por meio da introdução de silicato, e que o efeito protetor foi crescente e máximo sob a concentração de 0,3 M, e a partir daí houve queda no desempenho devido ao aumento no tamanho médio dos poros. Foi observado que o silicato promoveu uma camada anódica mais uniforme e mais espessa, o que foi

também relatado em outros estudos (Fukuda e Matsumoto, 2004b; Li, Zhu e Liu, 2006; Zhu, Li e Li, 2008).

Ainda sobre a investigação sistemática provida pelo trabalho de Chai *et al.* (2008), os autores também destacaram a eficiência do silicato no controle da degradação das ligas de magnésio. Entretanto, da mesma forma, mencionaram a existência de uma concentração de inflexão do comportamento protetivo em 0,7 M de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Segundo os autores, com base nos resultados de EDS da camada anodizada, a razão entre o teor de oxigênio e o teor de magnésio é maximizada nesta concentração, o que evidencia o caráter mais protetor do filme.

O mecanismo de formação dos filmes anódicos depende fortemente da composição química do eletrólito, pois os ânions presentes em solução, ao reagirem com os íons Mg<sup>2+</sup> no anodo irão produzir a camada anodizada de composição química específica. Para um eletrólito baseado em NaOH, Kim e Okido (2003) propuseram as seguintes reações durante o processo de anodização de ligas de magnésio:



Dependendo da tensão do processo de anodização estes autores identificaram, ainda, a formação de MgO segundo a equação (8):



Para um eletrólito que consiste em solução KOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, o mecanismo de anodização proposto por Fukuda e Matsumoto (2004b) seguiria as reações mostradas nas equações (9) a (11):



Hsiao, Chung e Tsai, (2007) investigaram o pós-tratamento de anodização sobre a liga AZ91D. A anodização foi realizada em um eletrólito que consistiu em hidróxido de potássio (KOH), fluoreto de potássio (KF) e fosfato de sódio (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e nitrato de alumínio (AlNO<sub>3</sub>). Após a produção das camadas, as amostras foram submetidas diferentes temperaturas, de 50 até 250 °C, por 2 horas. Segundo os autores, houve uma

diminuição da hidratação e um aumento da cristalinidade do filme associados à temperatura do pós-tratamento. O aumento na resistência à corrosão das camadas foi mais favorecido entre as temperaturas de 100 e 150 °C.

Entretanto, mesmo havendo uma combinação ideal dos parâmetros do processo aqui listados, um outro fator crucial a respeito dos implantes está ligado à sua vida em fadiga. Fraturas de implantes ortopédicos são associadas normalmente ao efeito combinado de corrosão e cargas cíclicas, o qual é denominado de corrosão associada à fadiga. Este tipo de falha ocorre quando o material metálico é sujeito a tensões cíclicas em contato com um ambiente no qual pode sofrer corrosão eletroquímica (Magnissalis *et al.*, 2003). Jafari, Singh Raman e Davies, (2015) identificaram que pites atuam como concentradores de tensão e dominam o processo de falha da liga de magnésio AZ91D em ambiente fisiológico, quando sujeita a tensões cíclicas. Deste modo, além do controle da velocidade de corrosão é também importante garantir que implantes biodegradáveis de magnésio não sofram falha catastrófica prematura devido ao fenômeno de corrosão associada à fadiga. Para materiais metálicos em geral e, especialmente para ligas de magnésio anodizadas, é necessário investigar a rugosidade, as tensões residuais, e se há a presença de defeitos e concentradores de tensão nos filmes (Arola e Williams, 2002; Jafari, Singh Raman e Davies, 2015; Lv *et al.*, 2011; Singh Raman, Jafari e Harandi, 2015).

#### **2.4 – Tensões cíclicas e a biodegradação**

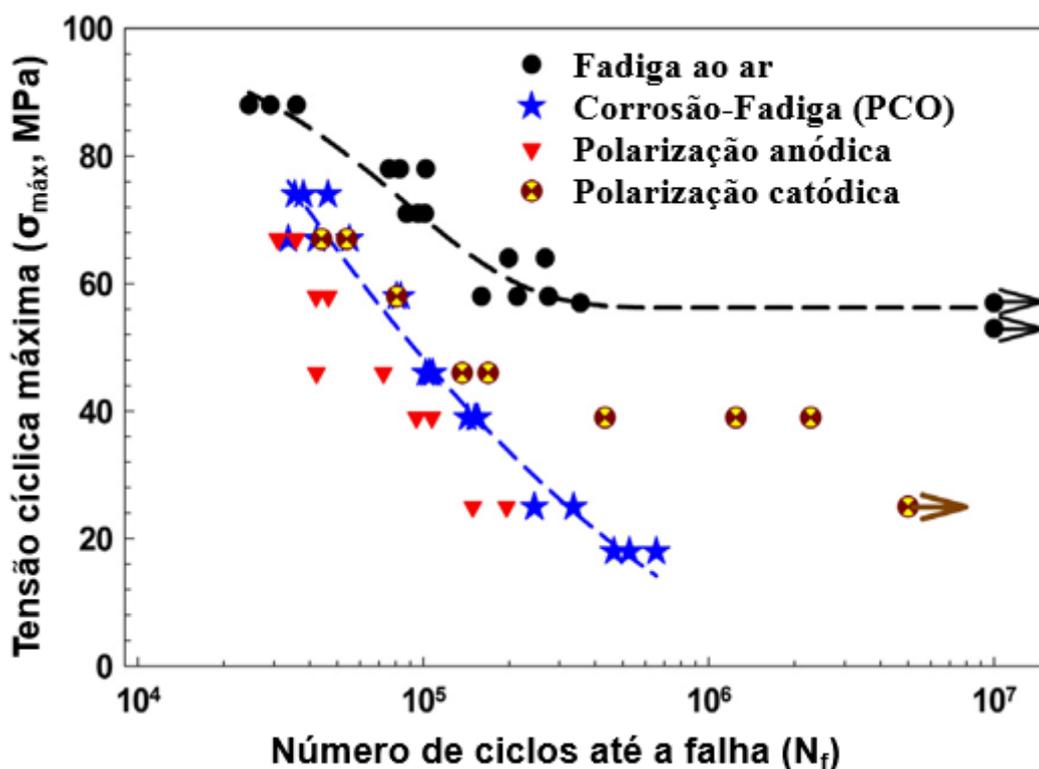
Conhecer o comportamento dos materiais quando submetidos a tensões de carregamento cíclico em ambientes agressivos, como é o caso do fluido fisiológico, é parte fundamental no desenvolvimento de dispositivos biomédicos (Antunes e Oliveira, 2012, 2015; Teoh, 2000; Zeng *et al.*, 2008). Para um projeto tão complexo, a princípio, é necessário conhecer a forma pela qual o ambiente afeta a integridade destes implantes metálicos. Depois, adquirir informações sobre a vida em fadiga destes materiais expostos ao ar, adotando uma das metodologias descritas na próxima seção. E, por último, avaliam-se os dois fenômenos atuando simultaneamente, cujo efeito sinérgico é denominado corrosão associada à fadiga.

### 2.4.1 – Comportamento em fadiga

O comportamento em fadiga dos materiais pode ser explorado de acordo com dois conceitos distintos: danos cumulativos por fadiga (CFD – do inglês *cumulative fatigue damage*) e propagação de trinca por fadiga (FCP – do inglês *fatigue crack propagation*) (Antunes e Oliveira, 2015).

A primeira metodologia, CFD, relaciona a vida em fadiga total dos materiais. Neste método, a resposta é representada por curvas S-N ou curvas de Wöhler. Assim, a tensão, S, concentrada no regime elástico do material é mostrada em função do número de ciclos, N. Na Figura 5 é apresentado um gráfico S-N, onde os autores avaliaram a influência das condições eletroquímicas sobre as ligas de magnésio AZ91D. Esta abordagem pode ser subdividida em dois novos modos: fadiga de alto ciclo (HCF – do inglês *high cycle fatigue*) e fadiga de baixo ciclo (LCF – do inglês *low cycle fatigue*).

Figura 5 – Curva S-N da liga de magnésio AZ91D em diferentes condições eletroquímicas.



Fonte: Adaptação de Jafari, Singh Raman e Davies (2015)

No modo HCF uma vez que o controle é feito pela tensão e as tensões aplicadas são relativamente baixas, é importante ressaltar que não há deformação plástica significativa, apenas local. Assim, observa-se um alto número de ciclos, geralmente com valores de N superiores a  $10^5$  ciclos para atingir a ruptura (Antunes e Oliveira, 2015).

Esta metodologia tem sido frequentemente empregada na investigação do comportamento em fadiga de ligas de magnésio visando aplicações biomédicas (Bhuiyan *et al.*, 2008; Jafari, Singh Raman e Davies, 2015; Yan *et al.*, 2014; Yerokhin *et al.*, 2004).

A informação mais importante que pode ser extraída da curva é o limite de fadiga do material. Ele pode ser definido como a tensão abaixo da qual não há crescimento de trinca. Portanto, abaixo deste limite o material apresenta uma vida infinita em fadiga. É comumente aceito que o limite de fadiga corresponde à tensão referente a  $10^7$  ciclos (Antunes e Oliveira, 2015). A resistência à fadiga, por sua vez, é um termo utilizado quando o número de ciclos aumenta e a tensão diminui continuamente, sendo descrito como a tensão em um número específico de ciclos (Antunes e Oliveira, 2015).

Ainda pela teoria dos danos cumulativos por fadiga, agora no modo LCF, a avaliação é estabelecida no controle da deformação por fadiga. Assim, neste regime, a deformação plástica é intensa e a contagem de ciclos é menor, com valores de N inferiores a  $10^5$  ciclos (Antunes e Oliveira, 2015). Apesar de ser muito empregada na literatura, é mais útil para aplicações aeroespaciais e automotivas, onde as deformações severas são mais críticas aos materiais (Eisenmeier *et al.*, 2001; Hasegawa *et al.*, 2007; Lv *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2010).

Os defeitos presentes nos materiais não são considerados quando se adota o conceito do dano cumulativo por fadiga, que abrange os modos HCF e LCF, onde há o controle por tensão e deformação, respectivamente. Uma vez que as aplicações exigem uma compreensão física do comportamento em fadiga, é interessante, por exemplo, conhecer a velocidade de propagação de trincas em fadiga ou, ainda, o tamanho crítico dos defeitos que provocam fraturas catastróficas e, assim, o emprego deste conceito é restrito. Deste modo, é necessário assumir a segunda metodologia, a propagação de trinca por fadiga, FCP, onde a presença de defeitos é considerada. Deste modo, asseguram-se as cargas e o tamanho dos defeitos aos quais se previne a falha por fadiga sob circunstâncias específicas de operação (Antunes e Oliveira, 2015).

As relações entre a magnitude da tensão suportada e o crescimento da trinca por fadiga são derivadas da mecânica da fratura linear elástica, e determinadas de acordo com a lei de Paris apresentada na equação (12):

$$\frac{da}{dN} = C \cdot \Delta K^m \quad (12)$$

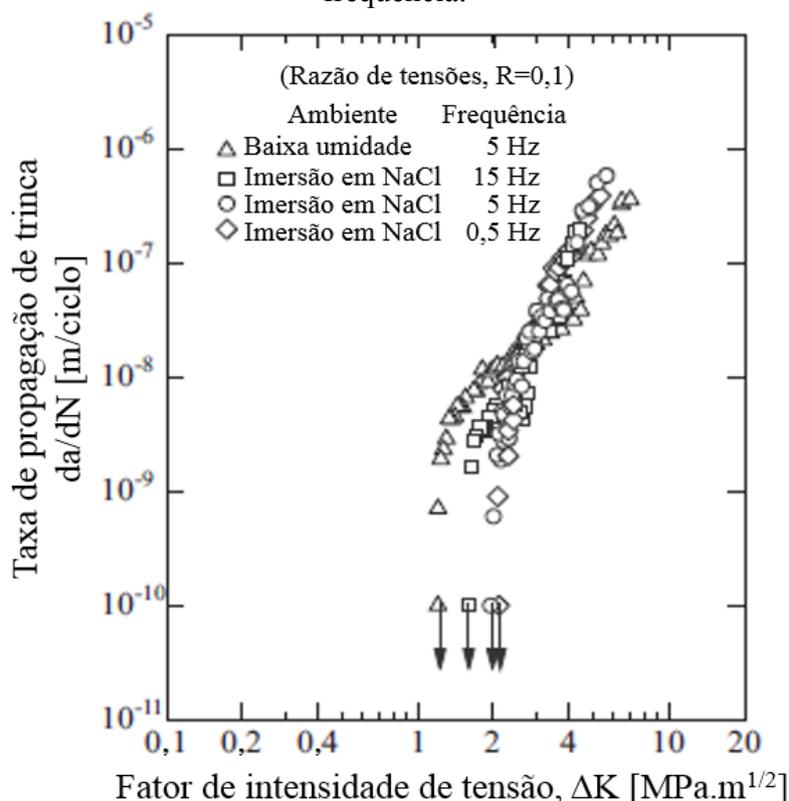
Onde, C e m são o coeficiente e o expoente de Paris, respectivamente, que dependem do material, ambiente, frequência e razão de tensões ( $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ ).  $\Delta K$  ( $K_{\max} - K_{\min}$ ) é a faixa do fator de intensidade de tensão, que pode ser expresso segundo a equação (13):

$$\Delta K = Y \cdot \Delta \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad (13)$$

Onde Y é um parâmetro adimensional que depende da geometria e tamanho de uma trinca de comprimento “a” no material.

Um gráfico típico deste tipo de análise é representado por  $da/dN$  em função do  $\Delta K$ , como apresentado na Figura 6. Esta abordagem é empregada por diversos autores na investigação do crescimento de trincas em ligas de magnésio variando o ambiente de exposição, a frequência, temperatura e microestrutura de acordo com o processo (Casajús e Winzer, 2014; Rozali, Mutoh e Nagata, 2011). Apesar da alta relevância, pouco tem sido explorado visando aplicações biomédicas (Antunes e Oliveira, 2015).

Figura 6 – Relação entre  $da/dN$  e  $\Delta K$  para a liga de magnésio AZ61 nos seguintes ambientes: baixa umidade relativa e imersão em NaCl, sob diferentes condições de frequência.



Fonte: Adaptação de Rozali, Mutoh e Nagata (2011).

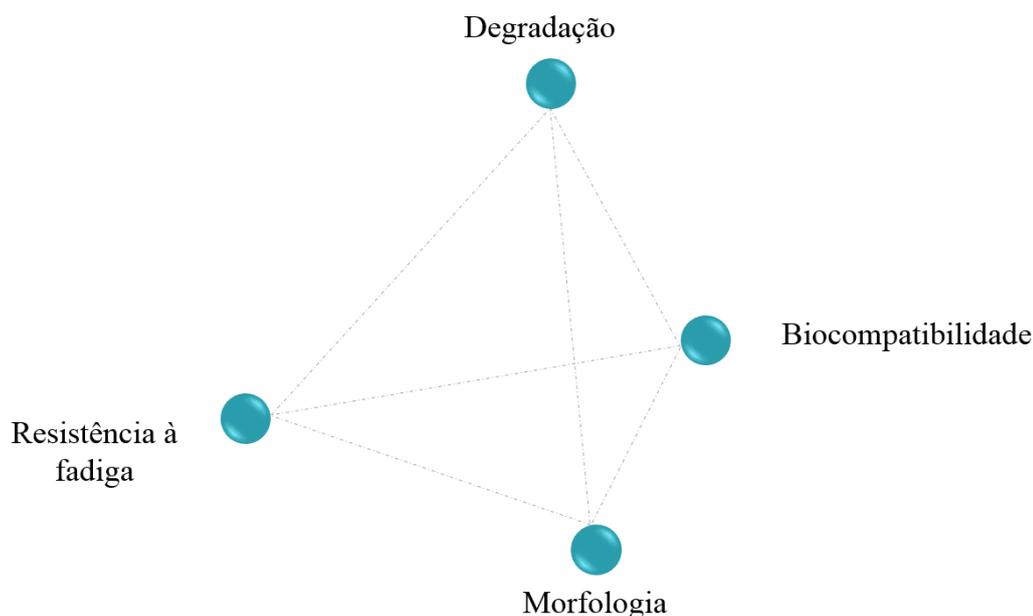
#### 2.4.2 – Corrosão associada à fadiga

A vida em fadiga das ligas de magnésio pode ser estendida com tratamentos de superfície. Entre os principais encontra-se o *shot-peening* (Zhang, Lindemann e Leyens, 2010), o *laser shock peening* (Antunes e Oliveira, 2015) e a deformação plástica severa (Lv *et al.*, 2011). Entretanto, no caso de implantes ortopédicos por exemplo, a escolha não deve ser exclusivamente baseada no comportamento mecânico, e sim em um balanço entre as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. De forma consensual na literatura, apenas o tratamento feito por *laser shock peening* é o que favorece um aumento de ambas as propriedades, apesar de poucos trabalhos terem estabelecido esta correlação (Antunes e Oliveira, 2015; Li *et al.*, 2016).

Em aplicações biomédicas, onde as ligas de magnésio serão expostas à solução fisiológica por longos períodos, é notável a alta susceptibilidade destes materiais à corrosão por pites (Zeng *et al.*, 2008). E, apesar das cargas em serviço dos dispositivos serem muito menores do que sua tensão de escoamento, os pites, por sua vez, atuam como concentradores de tensão, ocasionando falhas de natureza catastrófica. Assim, os implantes perdem sua integridade física e são levados prematuramente à falha. Dessa forma, o período de cicatrização óssea não é concluído (Antunes e Oliveira, 2012, 2015; Li *et al.*, 2016; Singh Raman, Jafari e Harandi, 2015). A vida em fadiga destes biomateriais é influenciada de maneira crítica por outros fatores além dos pites, por exemplo, fatores relacionados à rugosidade da superfície, às tensões residuais e à presença de concentradores de tensão, que também podem ser poros, riscos, e até a geometria do dispositivo (Antunes e Oliveira, 2012; Li *et al.*, 2016; Singh Raman, Jafari e Harandi, 2015).

É fundamental, portanto, ter um controle sobre a degradação das ligas de magnésio. Uma das formas já foi destacada no Capítulo 2, que é a modificação da superfície por meio de tratamentos de anodização, cujo processo é bastante simples e tem um custo relativamente baixo (Song e Shi, 2014). Reiteram-se algumas características imprescindíveis aos filmes de óxido para que a aplicação como implantes ortopédicos seja bem-sucedida: a biocompatibilidade, a adesão, homogeneidade e uniformidade da camada, espessura e compactação, resistência à fadiga e à corrosão (Song, 2007; Song e Shi, 2014). Os requerimentos-chave para os filmes protetores visando a área biomédica estão mostrados na Figura 7.

Figura 7 – Principais requisitos das camadas de óxido voltadas para a área biomédica.



Fonte: Adaptação de Sankara Narayanan, Park e Lee (2014).

No entanto, a modificação superficial afeta de maneira significativa a vida em fadiga das ligas de magnésio. Sendo assim, alguns autores tem buscado estabelecer os parâmetros que permitam um equilíbrio entre estas propriedades (Bhuiyan *et al.*, 2010; Jafari, Singh Raman e Davies, 2015; Khan *et al.*, 2008a; Yerokhin *et al.*, 2004).

Recentemente, Jafari, Singh Raman e Davies (2015) avaliaram o comportamento em fadiga associada à corrosão sobre a liga de magnésio AZ91D em solução fisiológica. A frequência dos ensaios foi de 5 Hz e razão das tensões de -1. A temperatura dos testes foi mantida em 37 °C. As inclusões de MgO foram apontadas como responsáveis pela nucleação de trincas nos ensaios realizados ao ar. Entretanto, nos ensaios de corrosão-fadiga as trincas de fadiga se desenvolveram a partir dos pites. As análises de fratura mostraram uma aparência plana da superfície próxima ao início da trinca nos ensaios feitos ao ar, enquanto para os ensaios em solução fisiológica houve o surgimento de estrias de fadiga. Os autores ainda avaliaram o desempenho frente à corrosão-fadiga dos biomateriais, polarizando-os anodicamente e catodicamente. Os resultados mostraram que a vida em fadiga foi pouco afetada pela sobretensão catódica, sendo seu comportamento bastante similar ao visto pelos resultados na condição de potencial de circuito aberto. Ainda de acordo com os autores, a manifestação de pites em condições catódicas tem menor intensidade. Por sua vez, nas condições anódicas houve uma redução considerável da vida em fadiga. O estudo aponta que a dissolução anódica

acompanhada da evolução de hidrogênio, resultado do efeito de diferença negativa, aumenta a tendência à corrosão por pites.

Outro trabalho envolvendo corrosão associada à fadiga foi publicado por Bhuiyan *et al.* (2010). Os autores conduziram ensaios de fadiga em diferentes atmosferas usando a liga de magnésio AZ61 que, por sua vez, sofreu um tratamento superficial de conversão química. Os testes foram feitos em frequência de 20 Hz, a razão de tensões igual a -1 e em três ambientes distintos: baixa umidade relativa (40% e temperatura de 20 °C), alta umidade relativa (80% e temperatura de 55 °C), e atmosfera com névoa obtida a partir de solução de 5% de NaCl em temperatura ambiente. De acordo com os autores, houve uma redução de 11% do limite de fadiga para os corpos de prova expostos ao ambiente de alta umidade relativa, e de 63% para aqueles sob atmosfera contendo NaCl, comparativamente ao ensaio realizado em ambiente de baixa umidade. Observa-se, então, a expressividade da ação do ambiente sobre as ligas de magnésio, sobretudo em presença de íons  $\text{Cl}^-$  onde há o surgimento de pites.

Khan *et al.*, (2008) correlacionaram o comportamento em fadiga da liga de magnésio AM60 anodizadas com diferentes espessuras. Os ensaios foram realizados em frequência de 20 Hz, em razão de tensões de 0,1, ao ar e em temperatura ambiente. De acordo com os resultados, fica clara a relação indireta entre espessura da camada anodizada e a vida em fadiga. Para as amostras com camadas mais espessas, houve uma queda significativa da resistência à fadiga. Após analisar as superfícies fraturadas, os autores relataram que a rugosidade existente entre o substrato e a camada anódica e a presença de poros no filme são as principais causas da nucleação de trincas de fadiga.

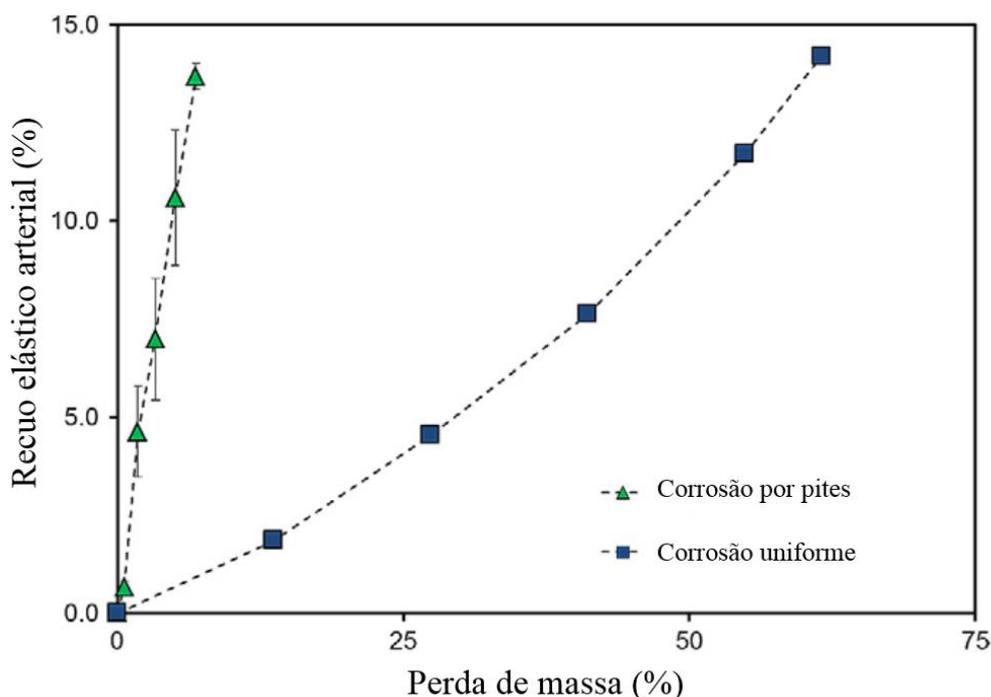
## **2.5 – Investigação eletroquímica local**

Além de corrosão uniforme, o magnésio e suas ligas sofrem ataques de corrosão localizada em meio fisiológico, provocados principalmente pelo efeito de pares microgalvânicos ou pela heterogeneidade eletroquímica superficial ou ainda pelo tamanho dos grãos e, logo, resultam no surgimento de pites (Grogan *et al.*, 2011; Singh Raman, 2004; Singh Raman, Birbilis e Efthimiadis, 2004; Song e Atrens, 1999). Os dispositivos biomédicos devem ser projetados para suportar cargas cíclicas durante o processo de cicatrização. Entretanto, o efeito combinado entre a corrosão localizada e as tensões cíclicas às quais o biomaterial está submetido, cujo fenômeno é denominado por corrosão associada à fadiga, levam o material a falhas catastróficas. Neste cenário, os

pites são rigorosamente indesejáveis, uma vez que são apontados como concentradores de tensão e favorecem a fratura prematura dos dispositivos (Grogan *et al.*, 2011; Singh Raman, Jafari e Harandi, 2015).

Em pacientes que sofrem de estenose arterial são implantados *stents*, cuja função é permitir o fluxo sanguíneo (Heublein, 2003). Nestes casos, há o emprego das ligas de magnésio, entretanto, estes dispositivos não devem sofrer ataques de corrosão localizada, pois há redução drástica de sua vida útil comparativamente à corrosão uniforme (Grogan *et al.*, 2011; Gu *et al.*, 2010). O recuo elástico arterial representa o quanto o implante cede à pressão da artéria e, por sua vez, impede novamente o fluxo sanguíneo. Uma vez sob ação de pites, o recuo elástico aumenta significativamente. Assim, de maneira catastrófica e com pouca biodegradação pelo organismo, há um alto risco à integridade física destes implantes, como mostra a Figura 8 (Grogan *et al.*, 2011).

Figura 8 – Falha prematura de implantes metálicos, aplicados como stents cardíacos, causados por corrosão localizada (pites).



Fonte: Adaptação de Grogan *et al.* (2011)

Deste modo, conhecer o comportamento da corrosão local de implantes biodegradáveis é importante, especialmente para dispositivos que sofreram modificação superficial. Para isso, é necessário buscar técnicas eletroquímicas de varredura superficial que possibilitem a investigação de fenômenos que ocorrem na escala

micrométrica, tais como: microscopia de varredura eletroquímica (SECM – do inglês *scanning electrochemical microscopy*) (González *et al.*, 2011; Jamali *et al.*, 2014, 2017; 2015 a; 2015 b; Salleh *et al.*, 2015; Souto *et al.*, 2013; Thomas *et al.*, 2015), microscopia de varredura por sonda Kelvin (SKP – do inglês *scanning Kelvin probe*) (Kajánek *et al.*, 2019; Prosek *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2006), espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (LEIS – do inglês *localized electrochemical impedance spectroscopy*) (Baril *et al.*, 2003; Galicia *et al.*, 2009; Ma *et al.*, 2017), e técnica do eletrodo vibratório de varredura (SVET – do inglês *scanning vibration electrochemical technique*) (Karavai *et al.*, 2010; Montemor e Ferreira, 2008; Williams, Birbilis e McMurray, 2013; Williams e Neil McMurray, 2008). Estas técnicas são ferramentas poderosas para examinar o comportamento local de corrosão das ligas de magnésio e os defeitos de um filme artificialmente produzido.

Karavai *et al.* (2010) investigaram a eficiência de inibidores de corrosão em microdefeitos previamente realizados sobre a liga de magnésio AZ31, como recebida e com revestimento orgânico. As amostras foram imersas em ambiente aquosos (0,05 M NaCl) por 5 horas. O trabalho baseou-se principalmente na combinação entre a técnica do eletrodo vibratório de varredura (SVET) e microscopia óptica. Assim, a partir dos mapas de SVET e das micrografias foi possível mensurar a eficácia dos inibidores na região dos microdefeitos. Para a melhor condição dos inibidores testada houve uma redução significativa da densidade de corrente local de acordo com os mapas de SVET e, visualmente, o revestimento mostrou-se inalterado e sem quaisquer sinais da atividade de corrosão.

O trabalho de Montemor e Ferreira (2008) envolveu uma modificação superficial baseada em silanos e nanotubos de carbono com adição de terras raras sobre a liga de magnésio AZ31. Além de medidas de polarização potenciodiâmica e de XPS, as amostras foram analisadas por MEV e por SVET. Especificamente sobre as medidas de SVET, os mapas foram obtidos com variação do tempo, de 1 h e até 48 h de imersão, em solução de 0,05 M de NaCl. Então, além das regiões atacadas localmente na primeira hora de imersão, foi possível mapear o avanço da corrosão após 48 h. A avaliação dos mapas de SVET mostrou uma clara redução da densidade de corrente local nas amostras modificadas superficialmente com silanos e nanotubos de carbono, especialmente para aquelas com adição de terras raras. Ainda, segundo os autores, a intensidade da densidade de corrente foi mais alta nas primeiras horas de imersão, em sítios catódicos e anódicos, e decresceu ao longo do tempo. Essa tendência também foi

relatada em outros trabalhos usando recobrimentos sobre as ligas de magnésio, entretanto, baseados em oxidação eletrolítica (Ma *et al.*, 2017; Zheng *et al.*, 2018).

Em seu estudo Ma *et al.* (2017) conduziram análises de corrosão localizada, LEIS e SECM, e métodos de corrosão convencionais sobre a liga AZ31 modificada pelo tratamento superficial de oxidação por micro-arco (do inglês MAO – *micro-arc oxidation*). A formação dos filmes foi feita numa solução a base de fosfatos e hidróxidos e com uma tensão fixa em 425 V por 3 minutos. Visando simular o processo de corrosão local, os autores produziram riscos superficiais nas amostras e avaliaram o progresso da degradação com o tempo de imersão, de 1 até 7 horas, em solução fisiológica. As medidas de LEIS foram executadas na frequência de 10 Hz. Os mapas de impedância da área observada exibiram valores de módulo de impedância mais altos na região recoberta do que no defeito previamente realizado, como era esperado. E, segundo os autores, a redução da impedância após 5 horas de imersão é explicada pela deposição de produtos de corrosão na região de varredura que, por sua vez, é derivada de uma contínua dissolução da camada de óxido ou do substrato (risco superficial). As análises de SECM apoiaram a tendência indicada pelos mapas de LEIS.

Recentemente, Zheng *et al.* (2018) desenvolveram um interessante trabalho relacionado às técnicas localizadas, SVET e LEIS, e revestimentos sobre a liga de magnésio AZ31B em solução fisiológica. Os autores prepararam o revestimento de hidroxiapatita de maneira análoga ao trabalho de Ma *et al.* (2017) com pós tratamento sol-gel baseado em fosfato. Similarmente, um risco superficial foi intencionalmente produzido sobre as camadas. O estudo monitorou a atividade eletroquímica entre 30 min e 6 h. A amplitude de vibração foi fixada em 30  $\mu\text{m}$  e a frequência em 80 Hz durante o ensaio com a técnica SVET. A técnica LEIS, por sua vez, teve sua frequência constante em 10 Hz na execução. A redução da densidade de corrente e dos valores de impedância para períodos mais longos de imersão na região recoberta foi verificada por SVET e LEIS, respectivamente. Os mapas de SVET e de LEIS mostram que a região do defeito artificialmente produzido é mais ativa eletroquimicamente do que a revestida por MAO ou sol-gel/MAO em decorrência das mais altas densidades de corrente e impedâncias apresentadas. Os autores concluíram que a combinação entre MAO e o pós tratamento foi mais eficaz na prevenção da corrosão comparativamente a outras condições testadas, e particularmente contra a corrosão localizada.

O monitoramento dos processos de corrosão em ambientes aquosos de ligas de magnésio por meio da técnica SECM é considerado desafiador devido ao grande fluxo

de H<sub>2</sub> liberado na superfície do eletrodo metálico à medida que a corrosão evolui (Asmussen *et al.*, 2015; Tefashe *et al.*, 2014; Thomas *et al.*, 2015). Como já comentado no Capítulo 1, este fenômeno é produto do efeito de diferença negativa e, portanto, intrínseco ao processo de degradação das ligas de magnésio em ambientes aquosos (Salleh *et al.*, 2015). Em seu trabalho de revisão, Thomas *et al.* (2015) cita detalhadamente as principais possibilidades e limitações da técnica. Deste modo, a evolução de hidrogênio pode interferir na capacidade de detecção do microeletrodo empregado nas medidas de SECM e, assim, diminuindo sua sensibilidade (Thomas *et al.*, 2015). Consequentemente, existem poucos relatos na literatura sobre o uso de SECM para investigação dos processos de corrosão em microescala das ligas de magnésio. Há, no entanto, relatos recentes bem-sucedidos do uso desta técnica para avaliação de ligas de magnésio (Jamali *et al.*, 2014; 2015; Liu *et al.*, 2014).

Jamali *et al.* (2014) mostraram que é possível identificar diferentes regiões de atividade eletroquímica na superfície da liga AZ31 em meio fisiológico, realizando medidas amperométricas empregando o modo gerador-coletor. Neste modo a solução utilizada como eletrólito de suporte não contém um mediador redox, sendo esta espécie gerada no decorrer de uma análise pelo substrato ou pelo microeletrodo. No experimento, os autores optaram pela operação em SG/TC (substrato gerador e *tip* coletora) para se obter mapas topográficos no plano x-y em função da localização da sonda. Deste modo, as regiões de maior atividade estariam relacionadas com sítios de maior evolução de H<sub>2</sub> durante o processo corrosivo, nos quais um filme superficial apresenta defeitos.

Em outro trabalho do mesmo grupo (Jamali *et al.* (2015)) a técnica de SECM permitiu aos autores estabelecer uma clara correlação entre os sítios de formação de pites e os locais de evolução de H<sub>2</sub> mais intensa para a liga de magnésio AZ31 em solução fisiológica. Liu *et al.* (2014) também mostraram a potencialidade da técnica de SECM para investigar fenômenos de corrosão localizada em ligas de magnésio, identificando a relação entre sítios ativos e o filme de óxido superficial formado sob diferentes condições de exposição a soluções aquosas contendo íons Cl<sup>-</sup>.

Em outro trabalho um pouco mais recente, Jamali *et al.* (2017) estudaram o efeito de auto recuperação de filmes produzidos por conversão química usando praseodímio sobre a liga de magnésio AZNd por meio de SECM. Foram feitas medidas amperométricas e com o modo SG/TC, ajustando o potencial da *tip* para 0 V (Ag/AgCl) para detecção da evolução de hidrogênio via oxidação de H<sub>2</sub>. Os mapas foram obtidos

após 10 minutos e depois de 3 horas de imersão em solução fisiológica. Os domínios de maior intensidade da evolução de hidrogênio foram novamente associados à corrosão localizada mais significativa. Segundo os autores, o uso da técnica SECM permitiu avaliar a capacidade de autorrecuperação do filme nas áreas defeituosas do recobrimento.

Recentemente, Kajánek *et al.*, (2019) publicaram um trabalho sobre a liga AZ31, com e sem tratamento de oxidação eletrolítica a plasma, onde estudaram por SKP a resposta eletroquímica de um risco artificialmente produzido na camada de óxido. A avaliação da camada anodizada com o defeito foi exposta a uma câmara de névoa salina por 24 horas em uma concentração de 5% de NaCl, isso possibilitou a comparação da atividade local da região do risco antes e depois do ensaio. Os autores observaram uma significativa alteração na distribuição do potencial Volta na região do defeito. Imediatamente após o risco, havia uma diferença de aproximadamente 300 mV entre os potenciais do filme de óxido e o defeito, onde a região riscada possuía potenciais muito mais negativos, sugerindo uma menor função trabalho e, assim, requerendo menos energia para a remoção de elétrons. Entretanto, após 24 horas na câmara de névoa salina, houve um leve aumento no potencial na direção catódica, atenuando a diferença para cerca de 150 mV. Portanto, a região do defeito se tornou mais nobre e mais protetora, o que está de acordo com as propriedades semi-protetoras atreladas aos produtos de corrosão em ligas de magnésio.

Então, com base na literatura aqui destacada, fica clara a potencialidade das técnicas de varredura eletroquímica na condução de investigações acerca da susceptibilidade à corrosão de revestimentos superficiais em escala micrométrica. No presente trabalho, as técnicas de SECM e SKP foram utilizadas para monitorar a atividade eletroquímica local de camadas anodizadas selecionadas.

### **3 – OBJETIVOS DA TESE DE DOUTORADO**

Em vista dos resultados encontrados na literatura em relação à liga de magnésio AZ31B voltada para a área biomédica, o presente trabalho teve por objetivo investigar o desempenho frente à corrosão de filmes de óxido produzidos sobre a liga AZ31B pelo tratamento de anodização eletrolítica com variação de seus principais parâmetros de processo. Além disso, avaliar também a influência destes parâmetros na composição química da camada obtida e em sua morfologia. Em sequência, explorar a biocompatibilidade e a atividade eletroquímica local das camadas anodizadas de maior interesse. E, como objetivo final, realizar a caracterização do comportamento de fadiga ao ar e de corrosão associada à fadiga em meio fisiológico dos dispositivos sem e com recobrimento.

## 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 – Material

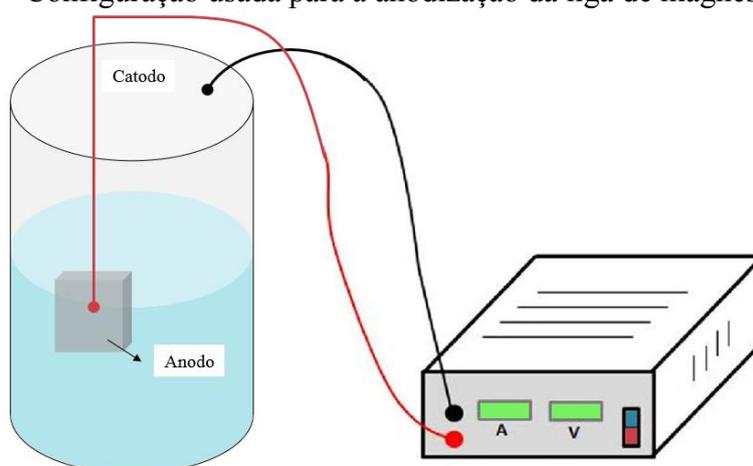
O material utilizado no desenvolvimento do projeto foi a liga de magnésio AZ31B, adquirida da empresa Xi'an Yuechen Metal Products Co. Ltd. na forma de chapa laminada a quente com espessura de 3 mm, largura de 600 mm e comprimento de 900 mm. A composição química do material foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X, obtendo-se os seguintes valores (% em massa): Al 2,54%, Zn 1,1%, Mn 0,39%, e Mg Bal. A chapa foi, então, cortada com auxílio de uma cortadora *cut-off* com refrigeração a água para preparação de amostras, visando a realização do processo de anodização e subsequentes técnicas de caracterização. A liga foi lixada por meio de lixas de SiC e polida utilizando-se pasta de diamante (até 1  $\mu\text{m}$ ).

### 4.2 – Tratamento de anodização

O processo de anodização está ilustrado esquematicamente na Figura 9. Foi utilizada uma fonte de tensão (Maisen MP3003D) e um recipiente de aço inoxidável (catodo) e amostras da liga de magnésio AZ31B (anodo).

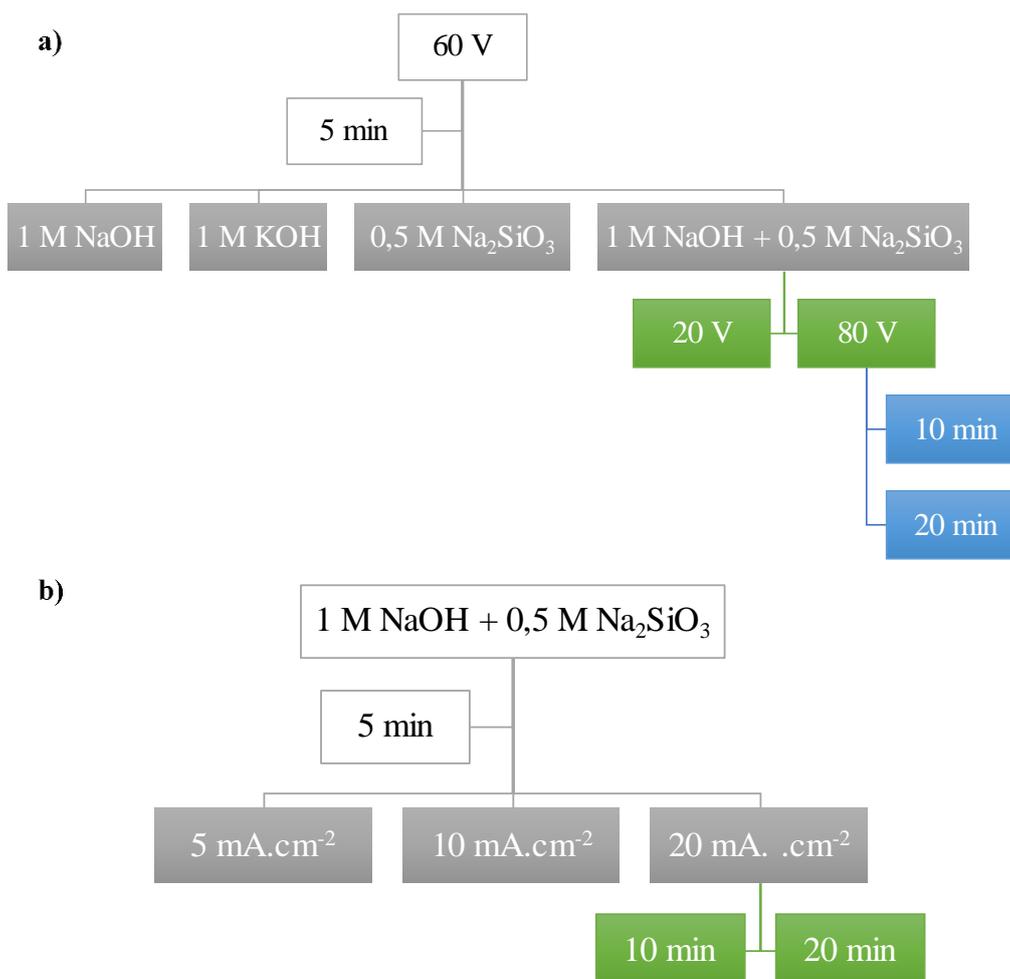
No que diz respeito a anodização de ligas de magnésio voltadas para a área biomédica, como já comentado no capítulo 2, há uma grande diversidade de metodologias sendo empregadas na literatura. Assim, podem-se distinguir os eletrólitos, os parâmetros elétricos e a duração do tratamento que tiveram seu uso relatado como bem-sucedido no controle da degradação destes materiais (Ezhilselvi *et al.*, 2016; Mizutani *et al.*, 2003; Pak *et al.*, 2017; Sabaghi Joni e Fattah-Alhosseini, 2016; Yabuki e Sakai, 2009). As condições de anodização foram definidas com base na literatura e são mostradas nos fluxogramas da Figura 10. A Figura 10a mostra a primeira rota experimental assumida, em que inicialmente foi feita a definição do eletrólito e depois variadas as condições de tensão e tempo de tratamento. A Figura 10b apresenta a segunda rota de experimentos e, uma vez que o eletrólito foi previamente definido, o controle foi feito com base na densidade de corrente e na duração do tratamento. Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente. Para a formulação dos eletrólitos foi utilizada água deionizada. Todos os reagentes foram fornecidos pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

Figura 9 – Configuração usada para a anodização da liga de magnésio AZ31B.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 10 – Fluxograma dos tratamentos de anodização realizados sobre liga de magnésio AZ31B. (a) Rota potenciostática e escolha do eletrólito. (b) Rota galvanostática.



Fonte: Elaboração própria.

### 4.3 – Ensaios eletroquímicos

Foram preparados eletrodos de trabalho com dimensões retangulares de aproximadamente 1 cm x 1 cm, unindo-se a peça a um fio de cobre por meio de cola condutiva de prata, a fim de promover contato elétrico. Em seguida, as amostras foram embutidas em resina epóxi de cura a frio. Após a cura, os eletrodos foram lixados com lixas de SiC e polidos utilizando-se pasta de diamante (até 1  $\mu\text{m}$ ).

Utilizou-se uma configuração convencional com célula de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um fio de platina pura como contra-eletrodo. Os ensaios foram conduzidos em um potenciostato/galvanostato Autolab M101. O comportamento de corrosão foi avaliado usando solução tamponada de fosfato (PBS), a qual contém: 8,2 g/L NaCl (Dinâmica Química Contemporânea Ltda), 1,05 g/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Synth®) e 0,355 g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (Synth®) (pH 7,2). Inicialmente, o potencial de circuito aberto das amostras foi monitorado por 1 h. Depois, no potencial de circuito aberto foram realizadas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica na faixa de frequências de 100 kHz até 0,1 Hz, com 10 pontos por década e amplitude de sinal de  $\pm 10$  mV (rms). O ajuste de circuitos elétricos equivalentes dos diagramas obtidos foi realizado usando o software NOVA 2.1.4.

Na etapa final, as amostras foram polarizadas na faixa de potenciais entre -0,5 V em relação ao potencial de circuito aberto até 0  $V_{\text{Ag/AgCl}}$  com velocidade de varredura de 1  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Os ensaios foram conduzidos em quadruplicata e em temperatura ambiente. A porosidade das camadas anodizadas foi estimada pelo método eletroquímico baseado no uso da equação (14) (Gu *et al.*, 2012; Oliveira, De *et al.*, 2014):

$$P = \left( \frac{R_{p,s}}{R_p} \right) \times 10^{|\Delta E_{\text{corr}}|/b_a} \times 100\% \quad (14)$$

O método consiste na mudança do potencial de corrosão ( $\Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{corr,substrato}} - E_{\text{corr,substrato+camada}}$ ) provocado pela presença da camada anodizada, a partir de medidas individuais da resistência de polarização ( $R_p$ ) da liga AZ31B polida e na condição anodizada.

Na equação 14,  $R_{p,s}$  representa a resistência de polarização da liga de magnésio na condição polida, enquanto  $b_a$  é o declive anódico de Tafel da amostra polida.  $R_{p,s}$  e  $b_a$  são determinados a partir de medidas separadas do substrato na condição polida. Os valores de  $R_p$  são adquiridos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica.

#### 4.4 – Técnicas de microscopia

A morfologia da superfície e a espessura das camadas anodizadas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (microscópio Jeol JSM-6010LA). Para determinadas condições foram adquiridos mapas de EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios X) a fim de conhecer a distribuição dos elementos Mg, Si, O e Na na seção transversal das camadas. Para a observação da espessura dos recobrimentos, as amostras foram embutidas em resina epóxi de cura a frio. Depois, houve um lixamento brando (lixa de SiC com granulometria de 1200 e de 2400) seguido de um polimento com pasta de diamante (1  $\mu\text{m}$ )

A rugosidade superficial foi examinada por microscopia confocal de varredura a laser (microscópio Olympus LEXT OLS4100).

A fim de relevar a microestrutura da liga AZ31B foi utilizado o ataque químico sugerido pela norma ASTM E407-07, a qual indica a imersão da amostra por 15 segundos e com agitação branda na seguinte solução: 5 mL de ácido acético (Synth®), 10 mL de água deionizada, 6g de ácido pícrico (Vetec Química Fina Ltda) e 100 mL de etanol (Dinâmica Química Contemporânea Ltda) (95%).

#### 4.5 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A composição química superficial foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, utilizando espectrômetro *ThermoFisher Scientific*, modelo K-alpha+, operando com fonte monocromática de Al K- $\alpha$ . O diâmetro do feixe foi de 400  $\mu\text{m}$  e a calibração foi em relação ao pico do carbono adventício C1s em 284,8 eV. A câmara de análise foi evacuada até  $10^{-8}$  mbar. Foram obtidos espectros de ampla varredura e de alta resolução para Mg1s, Si2p, Na1s, O1s e Al2p. O ajuste das curvas foi feito usando o software Advantage™. Maiores detalhes sobre os princípios de funcionamento do equipamento são descritos na seção A do Anexo.

#### 4.6 – Técnicas de varredura eletroquímica

##### 4.6.1 – Microscopia eletroquímica de varredura

Os experimentos foram realizados com um microscópio eletroquímico (Sensolytics GmbH Bochum), que possibilita a obtenção de perfis topográficos da superfície de acordo com suas propriedades eletroquímicas a medida que o

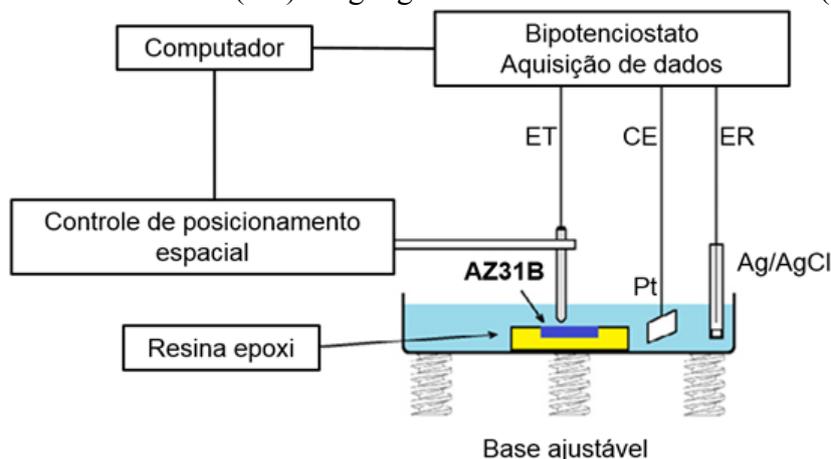
microeletrodo é movido ao longo da sua superfície. A célula eletroquímica deste aparato instrumental contém um eletrodo de trabalho (microeletrodo), um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. O substrato é fixo na parte de baixo da célula. Um potenciostato monitora a corrente, e o sistema de posicionamento é responsável pelo deslocamento do microeletrodo com boa precisão. A aquisição de dados e o controle do sistema de posicionamento são realizados por um computador convencional. O aparato instrumental utilizado normalmente é semelhante ao ilustrado na Figura 11. Os princípios de funcionamento do equipamento são descritos em detalhes na seção B do ANEXO.

Os experimentos de SECM foram realizados empregando-se uma célula eletroquímica de 3 eletrodos: eletrodo de trabalho (microeletrodo), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e o contra-eletrodo. A sonda SECM (eletrodo de trabalho) consistiu em um microeletrodo de platina de 25  $\mu\text{m}$  de diâmetro. As medidas amperométricas foram realizadas no modo gerador-coletor, em que a solução utilizada como eletrólito de suporte não contém um mediador redox, sendo esta espécie gerada no decorrer de uma análise pelo substrato ou pelo microeletrodo. O modo gerador-coletor pode ser dividido em dois tipos, que são o GM/CS (geração no microeletrodo e coleta no substrato) e o GS/CM (geração no substrato e coleta no microeletrodo).

Neste experimento, o modo de operação GS/CM (substrato gerador/sonda coletora) foi utilizado para obter mapas topográficos no plano x-y em função da localização da ponta da sonda. A área de trabalho escolhida para análise das amostras foi de 400  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$ . As medidas foram feitas após 30 minutos de imersão em solução de PBS (composição descrita na subseção 4.3) sobre a liga AZ31B com e sem tratamento, de área aproximadamente 0,25  $\text{cm}^2$ , e à temperatura ambiente.

Ainda, os testes foram realizados em alturas selecionadas da ponta do ultramicroeletrodo acima da superfície. A altura de operação foi ajustada após curvas de aproximação (z) com o microeletrodo se aproximando da superfície. A posição do microeletrodo foi ajustada para um nível de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  acima da superfície da amostra.

Figura 11 – Representação esquemática da instrumentação de um SECM utilizando de liga de magnésio AZ31B embutida em resina epóxi como substrato e sonda de Pt de 25 μm como eletrodo de trabalho (ET). Um fio de platina foi usado como contra-eletrodo (CE) e Ag/AgCl como eletrodo de referência (ER).



Fonte: Adaptação de Jamali *et al.* (2015).

No modo GS/MC, a geração de H<sub>2</sub> proveniente da corrosão da liga de magnésio em solução é detectada por meio da reação de oxidação; deste modo o SECM foi usado sem qualquer mediador, e o conteúdo de hidrogênio foi monitorado a partir de sua eletro-oxidação na sonda em 0,0 V Ag/AgCl, como mostra a equação (15). Com este potencial, a oxidação de hidrogênio ocorre sob controle de difusão:



Uma vez que no sistema estudado nenhuma outra espécie pode se tornar oxidada a este potencial, tal procedimento fornecerá informações sobre os sítios de oxidação do hidrogênio perto da superfície. A metodologia aqui descrita teve seu uso relatado com êxito nos trabalhos de Jamali *et al.* (2014, 2017; 2015; 2015 a). Para uma melhor compreensão dos fundamentos e princípios da técnica a seção B do Anexo pode ser consultada.

#### 4.6.2 – Técnica de varredura por Sonda Kelvin

A varredura por sonda Kelvin (SKP – do inglês *scanning Kelvin probe*) mensura a diferença do potencial Volta entre o eletrodo de trabalho e a sonda, que vibra acima da amostra da superfície no ar. É uma técnica na qual não há contato e é considerada não-destrutiva. Ambas as superfícies geram um capacitor e, de acordo com a vibração da

sonda e sua variação local, é gerada uma corrente alternada. A amplitude dessa corrente é diretamente proporcional à diferença do potencial Volta. Assim, o resultado permite distinguir as regiões com potencial anódico e catódico, após a varredura superficial das amostras. Além disso, o SKP oferece informações adicionais que fornecem suporte à exploração de processos localizados de corrosão. Mais detalhes sobre a descrição instrumental e os princípios de operação da técnica podem ser encontrados na seção C do Anexo.

Os experimentos de SKP foram conduzidos em um sistema eletroquímico de varredura (AMETEK, VersaScan, EUA) à temperatura ambiente e ao ar. A área exposta da liga AZ31B com e sem camada anodizada foi de aproximadamente 0,30 cm<sup>2</sup>. A distância entre a sonda Kelvin e a superfície da amostra foi mantida em 100 μm ± 10 μm ao longo dos testes, evitando assim possíveis flutuações decorrentes da mudança na distância. Foi utilizada uma sonda de tungstênio de 250 μm de diâmetro. A área das amostras examinada foi de 3mm x 6 mm, para x-y, respectivamente, enquanto o passo em cada eixo foi de 200 μm x 500 μm.

#### 4.7 – Ensaios de citotoxicidade

O ensaio foi conduzido de acordo com a norma ISO 10993-5 (2009). Utilizou-se uma cultura de células da linhagem 3T3/NIH (fibroblastos murinos). As células foram cultivadas em uma incubadora a 37 °C em atmosfera de 5% CO<sub>2</sub>-95% ar por 72 h. O meio de cultura do extrato celular foi DMEM contendo 10% de soro fetal bovino e 1% de solução de antibiótico/antimicótico. A concentração do extrato foi de 6 cm<sup>2</sup>/mL. Os extratos foram dispensados em microplacas de 96 poços, contendo 50 μL/poço. A citotoxicidade dos extratos líquidos foi avaliada usando o teste do metilo tetrazólio (corante vital), o qual foi adicionado aos poços, sendo, então, as culturas reincubadas por 2 h a 37 °C. Em seguida, as culturas foram removidas da incubadora e a absorbância foi medida em um comprimento de onda de 490 nm, utilizando um espectrofotômetro (Molecular Devices ELISA). Alíquotas do meio estéril foram usadas como controle e assumiu-se que as células apresentavam uma atividade metabólica de 100%.

A viabilidade celular foi calculada de acordo com a equação (16), sendo DO<sub>amostra</sub> a densidade óptica da amostra e DO<sub>controle</sub> a densidade óptica do controle.

$$Viabilidade\ celular = \frac{DO_{amostra}}{DO_{controle}} \times 100 \quad (16)$$

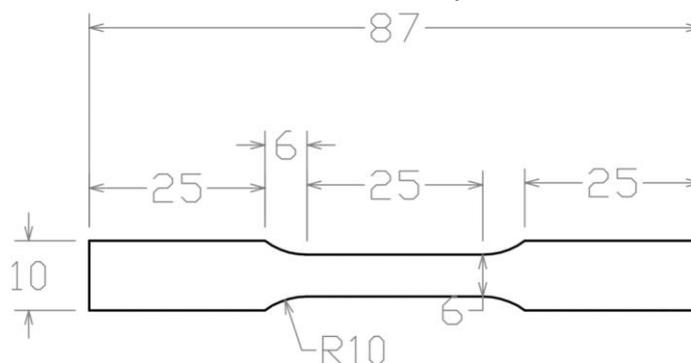
De acordo com a norma ISO 10993-5, amostras que apresentam viabilidade menor que 70% são consideradas citotóxicas. Como controle positivo foi usado látex e como controle negativo uma amostra de aço inoxidável cirúrgico. Foram testadas amostras da liga AZ31B nas seguintes condições:

- i) Condição polida;
- ii) Condição anodizada em solução de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5, com densidade de corrente constante de 5 mA.cm<sup>-2</sup>, 10 mA.cm<sup>-2</sup> e 20 mA.cm<sup>-2</sup>; e
- iii) Condição anodizada em solução de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com tensão constante de 80 V.

#### 4.8 – Ensaios mecânicos

Ensaios de tração: Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM E8M-16a, com auxílio de um equipamento *MTS Exceed™*, modelo E45. Este ensaio foi realizado com o intuito de se obter propriedades mecânicas do material limite de resistência à tração, que serviram como base para escolha dos parâmetros usados nos ensaios de fadiga realizados posteriormente. A chapa, da liga AZ31B, cuja espessura é de 3 mm, passou por processo de corte a laser, na direção da laminação, para obtenção dos corpos-de-prova (CP) utilizados, que possuem geometria de acordo com a norma ASTM E8M-16a A Figura 12 apresenta a geometria dos corpos-de-prova (dimensões em milímetros). Foram ensaiados 5 corpos-de-prova, com velocidade de deslocamento do travessão de 12,7 mm/min.

Figura 12 – Desenho esquemático do corpo-de-prova utilizado para realização dos ensaios de tração.

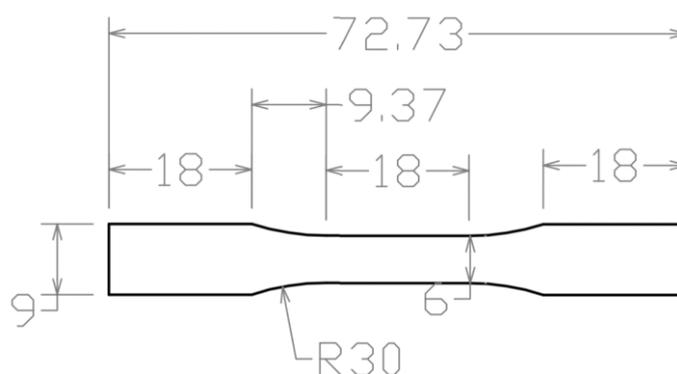


Fonte: ASTM E8M-16a.

Ensaio de Fadiga: Os ensaios de fadiga foram feitos em uma máquina servo-hidráulica *MTS Landmark™*, modelo 370. Os procedimentos foram realizados de acordo com a norma ASTM F1801, com razão de carregamento  $R = 0,1$ , sob uma onda senoidal e frequência de 5 Hz. A norma ASTM F1801-97, que é específica para ensaios de fadiga em implantes metálicos, menciona que os ensaios podem ser feitos até 1 milhão de ciclos para materiais usados em aplicações temporárias, como as previstas para as ligas de magnésio, em vez de seguir o teste até 10 milhões de ciclos como em próteses permanentes. Estima-se, portanto, que um ensaio em frequência de 5 Hz sendo conduzido até 1 milhão de ciclos tenha duração aproximada de 55 horas.

A chapa da liga AZ31B passou por processo de corte a laser para obtenção dos corpos-de-prova utilizados, que possuem geometria de acordo com a norma ASTM E466-15, como mostra a Figura 13 (dimensões em milímetros).

Figura 13 – Desenho esquemático do corpo-de-prova utilizado durante os ensaios de fadiga.



Fonte: ASTM E466-15

Os corpos-de-prova utilizados estão de acordo com a categoria *subsize*. Todas as amostras utilizadas passaram por processo de lixamentos mecânicos consecutivos, com lixas de SiC de granulação 220, 600, 800, 1200 e 2500. Por fim, foi realizado polimento com pastas de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e de 1  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, para a condição anodizada, os corpos-de-prova foram produzidos de acordo com a condição selecionada com base nos ensaios eletroquímicos preliminares. Os ensaios realizados foram feitos ao ar para os corpos-de-prova polidos e anodizados. Da mesma maneira, os ensaios de corrosão-fadiga foram feitos em solução de PBS (composição descrita na subseção 4.3) tanto para os corpos-de-prova polidos e anodizados. Foram considerados cinco níveis de tensão

para se obter as curvas de tensão máxima vs número de ciclos (curvas  $\sigma$ -N), sendo que foram usados três corpos de prova para cada um dos níveis de tensão escolhidos.

De acordo com a norma ASTM G1-90, a qual é específica para procedimentos de limpeza superficial, a superfície de fratura de determinados corpos-de-prova (polidos e anodizados) foi imersa em solução de 10 g/L  $\text{CrO}_3$  por 5 minutos para a remoção de produtos de corrosão. Logo após, realizou-se a limpeza com auxílio de ultrassom, em água deionizada, por 10 minutos. Depois a superfície de fratura dos corpos de prova foi observada por estereoscopia (estereoscópio Olympus SZ61) e por microscopia eletrônica de varredura (microscópio Jeol JSM-6010LA).

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção aborda os resultados dos ensaios eletroquímicos convencionais, caracterização morfológica e de composição química de todos os recobrimentos produzidos pelos tratamentos de anodização, seções 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente. Estas análises compõem os estudos preliminares realizados para a identificação dos filmes anodizados que mais possibilitam o controle da degradação da liga de magnésio AZ31B. Em continuidade, a medida da atividade eletroquímica local das camadas e a avaliação de sua resposta biológica, seções 5.4 e 5.5, respectivamente, são específicas para a escolha do revestimento que mais atende aos requisitos para a aplicação. Finalmente, apresenta-se a seção 5.6, a qual reservada para os ensaios de corrosão-fadiga da camada anodizada selecionada.

### 5.1 – Ensaios eletroquímicos

Ensaios eletroquímicos preliminares foram conduzidos por meio das técnicas de polarização potenciodinâmica e pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) com intuito de avaliar a resistência frente à corrosão da liga AZ31B sem e com modificação superficial. A apresentação dos resultados está de acordo com o fluxograma experimental (Figura 10) proposto na seção 4.2.

#### 5.1.1 – Polarização potenciodinâmica

- a) O efeito do eletrólito (tensão de 60 V e tempo de 5 minutos)

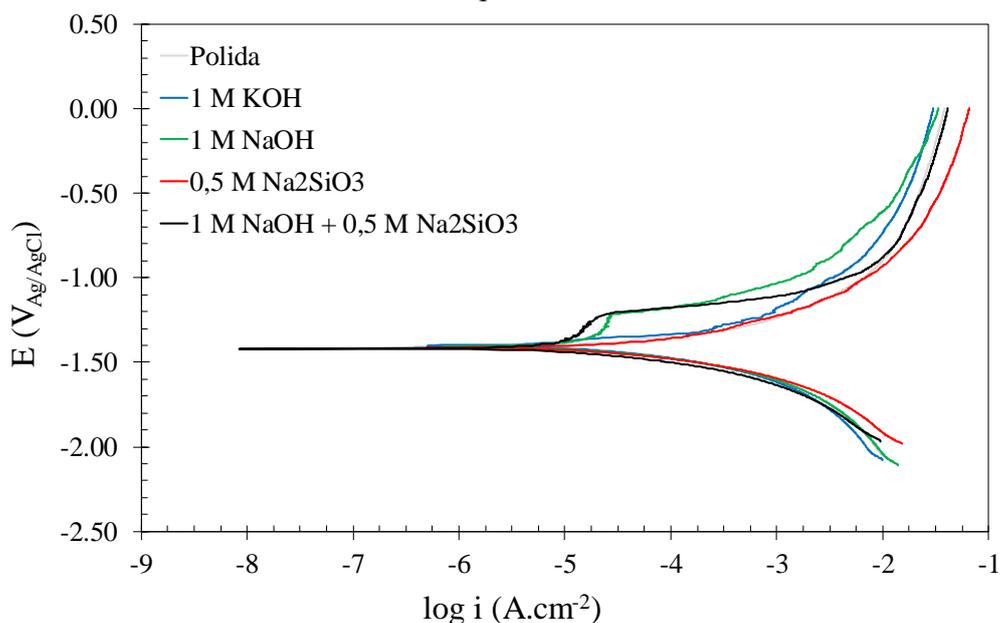
Na Figura 14 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica da liga de magnésio AZ31B na condição polida e nas condições anodizadas empregando-se diferentes eletrólitos de formação por 5 minutos e sob tensão constante de 60 V. A partir das curvas foram determinados os parâmetros eletroquímicos mostrados na Tabela 5. Os valores de  $i_{\text{corr}}$  não apresentaram diferenças significativas entre si ou com relação ao material na condição polida. No entanto, as curvas obtidas para os filmes produzidos nas soluções de 1,0 M NaOH e de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> apresentaram uma região de passivação, a qual não foi observada para as demais condições.

Sankara Narayanan, Park e Lee (2014) destacam em seu interessante trabalho a respeito de estratégias para melhorar a resistência à corrosão de ligas de magnésio por

oxidação por micro-arco, que adições de silicatos em soluções baseadas em NaOH e KOH promovem camadas de óxido mais resistentes à corrosão. Os autores atribuem esse efeito ao aumento da condutividade da solução e redução de poros. Entretanto, apesar das propriedades anticorrosivas dos filmes formados em soluções contendo silicatos serem bastante conhecidas, outros autores relatam que, a partir de determinada concentração, há a tendência oposta (Chai *et al.*, 2008; Fukuda e Matsumoto, 2004a; Salami, Afshar e Mazaheri, 2014; Yabuki e Sakai, 2009).

Percebe-se que a liga AZ31B anodizada na solução mista apresentou densidades de corrente anódicas mais baixas (Figura 14). De acordo com a Tabela 5 nota-se que o grau de porosidade do filme, estimado pela equação 14 (seção 4.3), foi consideravelmente reduzido. Portanto, optou-se por utilizar este eletrólito para a sequência das investigações eletroquímicas preliminares.

Figura 14 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga AZ31B anodizada por 5 min a 60 V em diferentes eletrólitos de formação. Ensaio conduzido em solução de PBS em temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos para amostras da liga AZ31B na condição polida e anodizada em diferentes eletrólitos a uma tensão constante de 60 V por 5 minutos.

Condições	$E_{corr}$ (mV vs. Ag/AgCl)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$b_a^{AZ31B}$ ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	$P$ (%)
Polida	$-1407 \pm 4$	$31 \pm 8$	0,72	100,34	–
1 M KOH	$-1438 \pm 62$	$22 \pm 8$	2,54	–	23,7
1 M NaOH	$-1411 \pm 10$	$27 \pm 6$	2,58	–	25,2
0,5 M $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$-1413 \pm 5$	$30 \pm 8$	1,39	–	47,2
1,0 M NaOH+0,5 M $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$-1421 \pm 11$	$21 \pm 7$	3,32	–	16,9

Fonte: Elaboração própria.

b) O efeito da tensão (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e tempo de 5 minutos)

O passo seguinte foi avaliar o efeito da tensão empregada no processo de anodização sobre o comportamento eletroquímico da liga AZ31B utilizando o eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Os resultados destas condições experimentais são mostrados na Tabela 6 e suas curvas de polarização são apresentadas na Figura 15.

Novamente, o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) não foi afetado significativamente pela tensão do processo de anodização (Tabela 6). Houve, no entanto, uma redução marcante de  $i_{corr}$  de aproximadamente uma ordem de grandeza, quando a tensão utilizada foi de 80 V na formação da camada. Destaca-se, ainda, a diminuição acentuada do grau de porosidade encontrada para esta condição, o que parece promover seu melhor desempenho frente à corrosão em relação as demais.

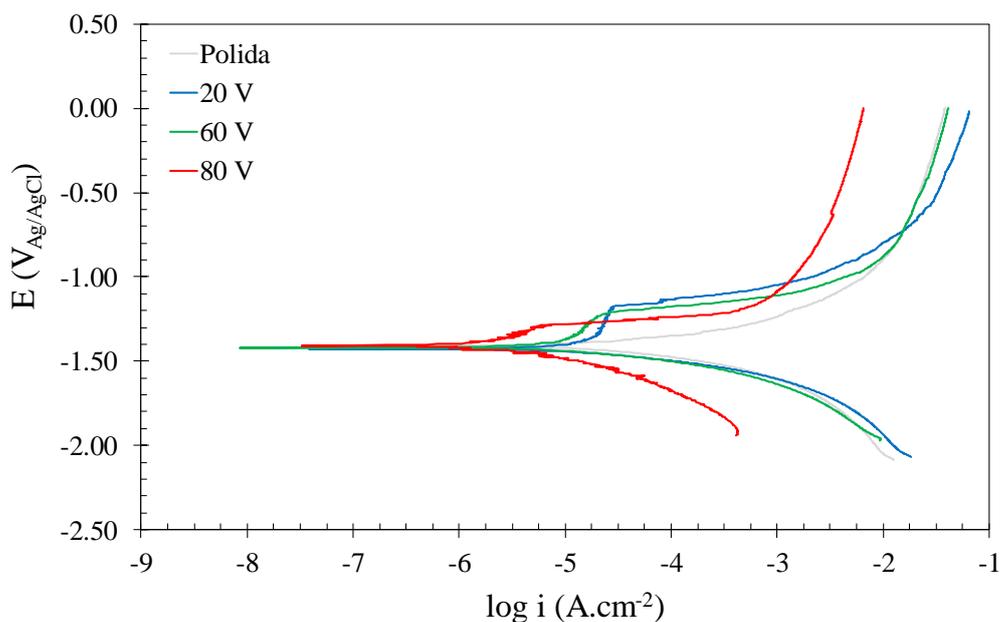
A tensão é um parâmetro que afeta principalmente a porosidade, espessura e composição química das camadas anodizadas (Li *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2008; Zhang, S. F. *et al.*, 2010). Em seu estudo envolvendo a liga AZ91HP anodizada em solução contendo boratos, fluoretos e fosfatos, Zhang *et al.* (2008) relatam que a maior tensão utilizada durante o processo promoveu a camada mais rugosa e espessa, entretanto, o tamanho médio dos poros aumentou significativamente. Li *et al.* (2013) investigaram o tratamento de anodização sobre a liga AZ91D em eletrólito baseado em NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e sob tensões baixas o suficiente para que faíscas não ocorressem durante o processo. Os autores comentam que o tratamento realizado em tensões de 6 a

10 V produziram filmes com um maior teor de  $Mg_2SiO_4$  e, por isso, houve maior resistência à dissolução.

Salman *et al.*, (2010) estudaram o efeito da tensão do processo de anodização sobre a liga de magnésio AZ31 em solução de 1 M NaOH. Os testes foram feitos em uma faixa de tensão extensa, de 3 V até 100 V. Por meio de testes de polarização e impedância eletroquímica, foi observado que a proteção do substrato foi mais elevada para tensões mais altas. Segundo os autores, a tensão de 100 V favorece a formação de MgO e produz camadas mais compactas, oferecendo maior proteção ao substrato.

Além disso, todos os níveis de tensão promoveram a formação de uma pequena região passiva na curva de polarização da liga AZ31B, a qual não foi observada para o material na condição polida. Ainda, as densidades de corrente anódicas foram mais baixas para a liga anodizada a 80 V (Figura 44).

Figura 15 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga AZ31B anodizada em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M  $Na_2SiO_3$  por 5 min com diferentes valores de tensão constante. Ensaio conduzido em solução de PBS em temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 6 – Parâmetros eletroquímicos para amostras da liga AZ31B na condição anodizada em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de tensão constante.

Condições	$E_{\text{corr}}$ (mV vs. Ag/AgCl)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$b_a^{\text{AZ31B}}$ ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	$P$ (%)
Polida	$-1407 \pm 4$	$31 \pm 8$	0,72	100,34	–
20 V	$-1417 \pm 12$	$24 \pm 3$	2,73	–	17,1
60 V	$-1421 \pm 11$	$22 \pm 8$	3,32	–	16,9
80 V	$-1384 \pm 62$	$4 \pm 3$	16,4	–	4,3

Fonte: Elaboração própria.

Em sequência, a duração do tratamento de anodização foi outro importante parâmetro explorado na busca pela condição ideal do processo. Para a avaliação do tempo de anodização optou-se pelo potencial de 80 V. Esta condição foi escolhida com base na Figura 15 e parâmetros eletroquímicos mostrados na Tabela 6. Especificamente, os seguintes fatores foram decisivos para a escolha desta condição: densidades de correntes anódicas reduzidas, menor densidade de corrente de corrosão e sobretudo a diminuição significativa do grau de porosidade.

- c) O efeito do tempo para tensão constante (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensão de 80 V)

Dessa maneira, a liga AZ31B foi anodizada em diferentes tempos com potencial de formação de 80 V e em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. As curvas de polarização são mostradas na Figura 16 e os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e de densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) são exibidos na Tabela 7.

Os valores de  $E_{\text{corr}}$ , mais uma vez, foram pouco afetados pelo tempo de anodização a 80 V, considerando o desvio-padrão das medidas. Apesar das camadas anodizadas exibirem valores de  $i_{\text{corr}}$  mais baixos do que a liga AZ31B polida, houve uma tendência no aumento destes valores para tempos mais longos

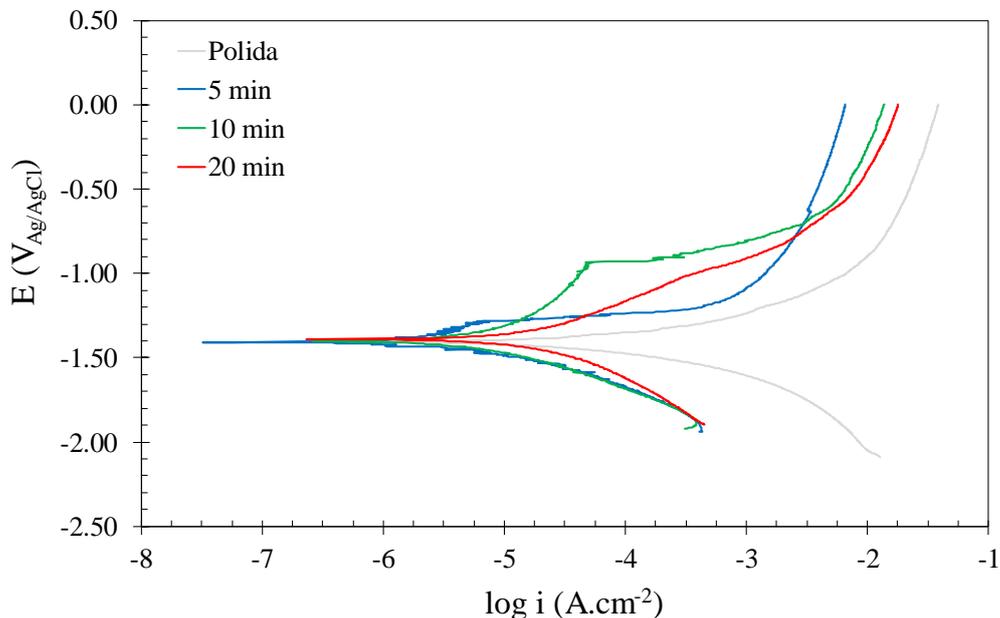
A avaliação da duração do processo de anodização é outro parâmetro essencial para o controle da morfologia e que está intimamente correlacionada à proteção do substrato, entretanto, o período de tratamento ideal ainda é uma variável considerada empírica. Segundo Xue *et al.*, (2011) relatam em seu trabalho sobre a anodização da liga AZ91D e de magnésio de alta pureza em solução baseada em NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, o aumento no tempo do processo promoveu uma concentração mais elevada de silício e

oxigênio incorporados à camada anodizada. Os autores condicionam o aumento da resistência à corrosão a alterações na composição química. Entretanto, ressaltam que, apesar de o filme ter maior caráter protetor, houve um aumento do tamanho médio dos poros.

Entretanto, recentemente Rahman, Deen e Haider (2019) publicaram um trabalho sobre a anodização da liga AZ31 e ZK60 em potencial fixo de 20 V e com períodos de tempo variando de 5 minutos a 40 minutos, em eletrólito baseado em fluoreto, hidróxido, fosfato, etilenoglicol e metanol. Os autores citam que o efeito de máxima proteção foi promovido pelas camadas anodizadas em até 30 minutos; a partir deste tempo, para ambas as ligas, houve perda da estabilidade do filme, o que foi associado a alterações na composição química. Além disso, o filme anódico se tornou mais defeituoso e menos espesso em maiores tempos de tratamento. Segundo os autores, essa inversão na tendência de proteção da camada em tempos longos ocorreu devido à presença de elementos de liga presentes no filme, uma vez que há uma competição entre crescimento e dissolução, que varia de acordo com o tempo de processo.

Dessa forma, a porosidade dos filmes que, por sua vez, praticamente duplicou para o tempo de 20 minutos, provavelmente foi determinante para a diminuição da capacidade de proteção do substrato. É possível que a geração de poros esteja relacionada com a formação de uma camada anodizada mais desordenada, devido à competição entre o crescimento e dissolução para tempos mais longos. E, então, o tempo mais curto manteve o filme de óxido mais compacto e com densidade de corrente anódica mais baixa (Tabela 7).

Figura 16 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga AZ31B anodizada em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tensão constante de 80 V por diferentes tempos. Ensaios conduzidos em solução de PBS em temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos para amostras da liga AZ31B na condição anodizada em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> em 80 V por diferentes períodos.

Condições	$E_{\text{corr}}$ (mV vs. Ag/AgCl)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$b_a^{\text{AZ31B}}$ ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	$P$ (%)
Polida	$-1407 \pm 4$	$31 \pm 8$	0,72	100,34	–
5 minutos	$-1384 \pm 62$	$4 \pm 3$	16,4	–	4,27
10 minutos	$-1306 \pm 210$	$4 \pm 1$	11,1	–	5,45
20 minutos	$-1368 \pm 30$	$11 \pm 0,75$	4,27	–	10,9

Fonte: Elaboração própria.

- d) O efeito da densidade de corrente (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tempo de 5 minutos)

A Figura 17 refere-se às curvas de polarização das amostras anodizadas sob diferentes densidades de corrente constante por 5 minutos e em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) são apresentados na Tabela 8. Todas as densidades de corrente empregadas no tratamento indicaram valores de  $i_{\text{corr}}$  próximos entre si e mais baixos (cerca de uma ordem de grandeza) em relação à condição polida. Portanto, os

filmes de óxido produzidos pelo tratamento baseado em densidade de corrente constante acarretam em barreiras efetivas frente à corrosão.

Destacam-se, ainda, as condições de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  e de  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  que, por sua vez, produziram regiões passivas mais extensas (Figura 17). Especialmente para o filme anodizado a  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ , a camada apresentou-se ainda mais compacta e promovendo maior grau de proteção ao material. Essa observação confere com os percentuais de porosidade apresentados (Tabela 8).

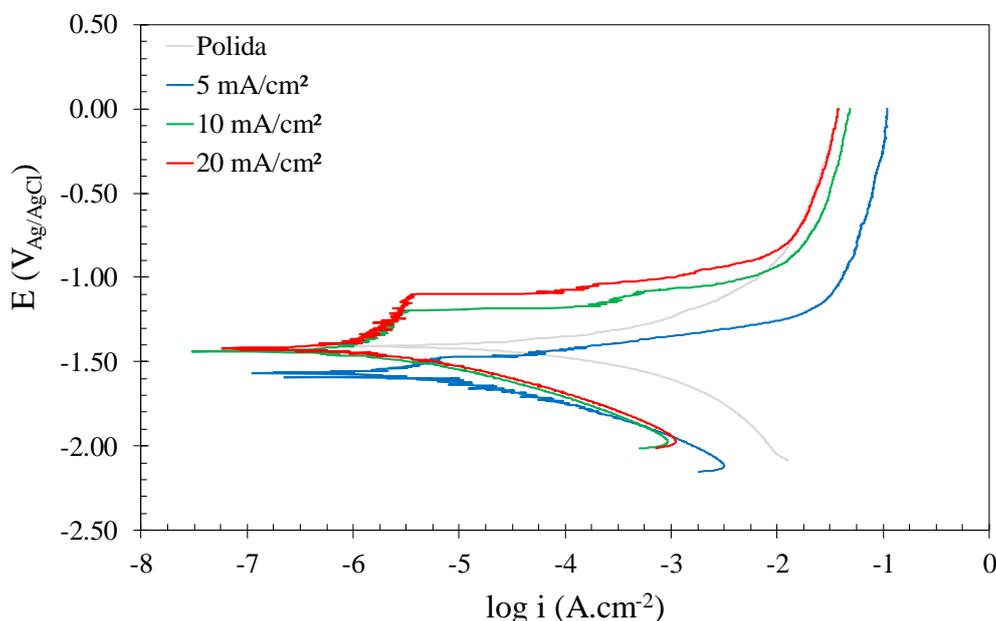
A produção de camadas anodizadas em ligas de magnésio por meio do controle da densidade de corrente em vez do potencial, apesar de pouco investigada, é normalmente relatada como geradora de filmes mais uniformes, menos porosos e com aspecto mais protetor (Liang, Hu e Hao, 2007; Sankara Narayanan, Park e Lee, 2014).

Sobrinho *et al.* (2017) estudaram a anodização da liga AZ31B em um eletrólito composto por hidróxido, silicato, borato, citrato e polietilenoglicol, pelo tempo de 10 minutos e com a densidade de corrente entre  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  até  $40 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Os autores perceberam que existe a tendência de aumento da espessura à medida que há progressão nos valores de densidade de corrente, o que também foi relatado por outros autores (Darband *et al.*, 2017). Ainda, os autores relatam que houve um aumento substancial na espessura do filme para a condição de  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ , entretanto, o incremento na espessura foi pouco significativo quando a densidade de corrente foi elevada para  $40 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

A porosidade em camadas anodizadas é comumente associada à intensidade do potencial de faísca que, por sua vez, é uma função da densidade de corrente aplicada (Duan *et al.*, 2006; Sabaghi Joni e Fattah-Alhosseini, 2016; Tu *et al.*, 2012). Durante o processo de anodização, quando a densidade de corrente aumenta, as faíscas se tornam maiores e se movem mais rapidamente na superfície do metal (Chai *et al.*, 2008). Dessa forma, os ânions se espalham mais uniformemente ao longo da superfície. Isso pode ser uma razão para a diminuição da porcentagem de porosidade dessas condições. Provavelmente, a condutividade para produzir o filme anodizado a  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  foi insuficiente, o que provocou um recobrimento poroso e, então, facilitou a penetração mais intensa do meio corrosivo.

Portanto, escolheu-se a densidade de corrente de  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  para a sequência experimental, uma vez que o recobrimento ofereceu maior controle da degradação do substrato, indicado pela menor densidade de corrente de corrosão, densidade de correntes anódicas e sobretudo pela porosidade da camada.

Figura 17 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga AZ31B anodizada em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 min com diferentes valores de densidade de corrente constante. Ensaio conduzido em solução de PBS em temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 8 – Parâmetros eletroquímicos para amostras da liga AZ31B na condição anodizada em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de densidade de corrente constante.

Condições	$E_{\text{corr}}$ (mV vs. Ag/AgCl)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$b_a^{\text{AZ31B}}$ ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	$P$ (%)
Polida	$-1407 \pm 4$	$31 \pm 8$	0,72	100,34	–
$5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$-1464 \pm 91$	$4 \pm 3$	5,68	–	9,39
$10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$-1455 \pm 42$	$2 \pm 0,6$	38,2	–	0,98
$20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$-1473 \pm 70$	$2 \pm 0,8$	51,3	–	0,85

Fonte: Elaboração própria.

- e) O efeito do tempo para densidade de corrente constante (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e densidade de corrente 20 mA.cm<sup>-2</sup>)

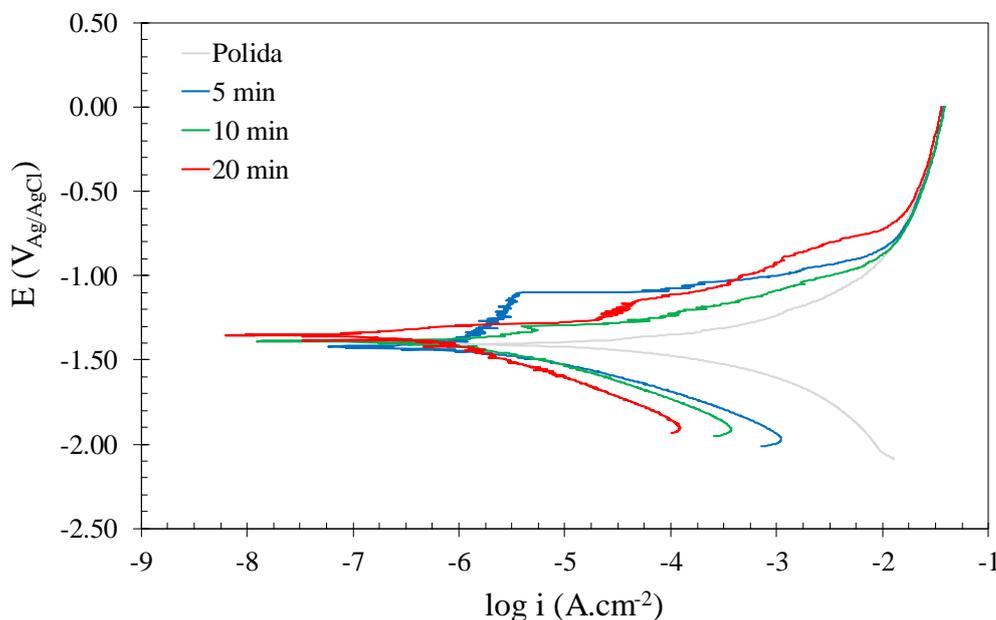
A partir das curvas de polarização (Figura 18) e dos parâmetros eletroquímicos (Tabela 9) investigou-se o efeito do tempo de anodização em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup> sobre a resistência à corrosão da liga AZ31B. Pela Tabela 7, observa-se que houve uma tendência de aumento do potencial de corrosão. Entretanto, os valores de  $i_{\text{corr}}$  foram pouco afetados pelo aumento do tempo.

O estudo do tempo de processo mantendo constante a densidade de corrente constante na anodização de ligas de magnésio também pode ser considerado uma variável empírica. O trabalho de (Gu *et al.*, 2012), por exemplo, explorou a anodização sobre a liga de magnésio AZ31, sendo que o tratamento foi realizado na densidade de corrente constante de  $150 \text{ mA.cm}^{-2}$  por diferentes tempos, de 1 minuto a 8 minutos, e o eletrólito consistiu em fosfato de sódio em concentração fixa. A resistência à corrosão dos recobrimentos foi avaliada por imersão em solução de fluido corporal simulado de 30 minutos até 14 dias. Os autores concluíram que o filme anodizado obtido no tempo de 5 minutos foi o que apresentou a melhor resistência à corrosão, devido à morfologia mais uniforme de sua camada, o grau de porosidade reduzido e ao fato de sua superfície ter aspecto menos rugoso. Portanto, o parâmetro avaliado não obedece a uma relação linear com propriedades anticorrosivas do recobrimento.

Outro trabalho interessante envolvendo o parâmetro elétrico de densidade de corrente fixa em tempos variáveis, foi publicado por Zhao *et al.*, (2010). O período de tratamento foi avaliado de 1 minuto até 22 minutos, sendo a densidade de corrente mantida constante em  $40 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Foi utilizado o magnésio de alta pureza e o eletrólito foi baseado em hidróxido, silicato e borato. Para a caracterização dos filmes, além de análises morfológicas, os autores realizaram ensaios de polarização potenciodinâmica. As medidas revelaram que o filme produzido pelo tempo de 17 minutos foi mais espesso e denso e, portanto, ofereceu maior proteção ao substrato. Novamente, ratificando o consenso de que o tempo do processo pode ser considerado uma variável empírica.

Tendo em vista os resultados de polarização potenciodinâmica, observa-se que, muito embora a camada anodizada por 20 minutos tenha alcançado o menor grau de porosidade e a mais baixa densidade de corrente de corrosão dentre todas as condições testadas, o tempo mais curto de tratamento promoveu uma região passiva mais extensa (Figura 18). Ainda, do ponto de vista econômico, há um maior interesse em tratamentos de superfície eletrolíticos mais curtos, uma vez que o gasto energético para estas condições é minimizado. Portanto, devido ao balanço favorável entre propriedades anticorrosivas e custo de produção indicado pelo recobrimento formado pelo tempo de 5 minutos, a escolha desta condição é justificada. A investigação do comportamento eletroquímico das camadas anodizadas seguiu-se com os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Esses resultados serão apresentados na próxima seção.

Figura 18 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga AZ31B anodizada em solução de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes tempos. Ensaios conduzidos em solução de PBS em temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 9 – Parâmetros eletroquímicos para amostras da liga AZ31B na condição anodizada em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com densidade de corrente constante de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes tempos.

Condições	$E_{\text{corr}}$ (mV vs. Ag/AgCl)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$b_a^{\text{AZ31B}}$ ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	$P$ (%)
Polida	$-1407 \pm 4$	$30 \pm 8,5$	0,72	100,34	–
5 minutos	$-1473 \pm 70$	$2 \pm 0,8$	51,3	–	0,85
10 minutos	$-1391 \pm 30$	$1,5 \pm 1$	29,2	–	1,55
20 minutos	$-1356 \pm 3$	$1 \pm 0,7$	112	–	0,18

Fonte: Elaboração própria.

### 5.1.2 – Espectroscopia de impedância eletroquímica

Para melhor visualização do efeito de cada parâmetro avaliado sobre a formação dos filmes anódicos, a apresentação dos resultados e a discussão foram organizadas em subitens da mesma forma que a seção 5.1.1.

a) O efeito do eletrólito (tensão de 60 V e tempo de 5 minutos)

Os diagramas de Nyquist, para a liga AZ31B polida e com camadas anodizadas em diferentes eletrólitos pelo tempo de 5 minutos e em tensão de 60 V são apresentados

na Figura 19. Comparativamente, os valores de impedância obtidos para as condições anodizadas foram superiores à impedância da condição polida. Na Figura 19 são mostrados os circuitos elétricos equivalentes que melhor se ajustaram aos dados experimentais obtidos nos ensaios. A partir do ajuste, os valores dos parâmetros elétricos do circuito (Fig.20) foram determinados e inseridos na Tabela 10. A presença de dois arcos capacitivos, sendo um em altas frequências e outro para baixas frequências, para todas as amostras é observada. Portanto, duas constantes de tempo foram apropriadas para modelar a resposta de impedância eletroquímica das condições.

Especialmente sobre a liga AZ31B polida, uma fina camada de natureza parcialmente protetora é formada em sua superfície quando exposta ao ar. Em ambientes aquosos contendo íons  $\text{Cl}^-$ , este filme sofre dissolução rápida e o processo de corrosão se inicia (Song, 2011). Recentemente, Kajánek et al. (2019) publicaram um trabalho sobre a liga AZ31, com e sem tratamento de oxidação eletrolítica a plasma, no qual estudaram por espectroscopia de impedância eletroquímica a evolução de seu comportamento de corrosão em solução de 0,1 M NaCl de 1 hora até 168 horas. Os autores concluíram que, nas primeiras horas, devido à formação de produtos de corrosão associados a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e  $\text{MgCl}_2$  na superfície da liga AZ31 sem tratamento, houve um impedimento na transferência de espécies agressivas ao substrato e, assim, o processo de corrosão foi mais lento. Para tempos mais longos de exposição a queda da impedância foi abrupta e associada à perda do efeito de barreira dos produtos de corrosão, tornando a dissolução do metal mais rápida.

Portanto, para a liga AZ31B polida, foi considerado o circuito elétrico expresso na Figura 20a. O circuito relaciona elementos resistores e elementos de fase constante (CPE – do inglês *constant phase element*) em vez de capacitores ideais, a fim de considerar heterogeneidades superficiais, rugosidade, porosidade e outros fatores que levam à não idealidade do sistema (Han, H. et al., 2019). Segundo Han et al. (2019), a impedância do elemento de fase constante pode ser definida como mostra a equação 17:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (17)$$

Onde  $Z_{CPE}$  representa a impedância,  $Q$  é uma constante relacionada a propriedades da superfície e de espécies eletroativas independente da frequência,  $\omega$  é a frequência angular ( $\omega = 2\pi f$ , sendo  $f$  a frequência), e  $n$  é o expoente do CPE que varia de 0 a 1, sendo 1 o valor representativo de um capacitor perfeito e 0 o valor de um resistor puro.

Assim, a escolha se baseou em três contribuições: i) a resistência da solução ( $R_s$ ); ii) a resistência do filme de óxido (produto de corrosão) ( $R_1$ ), e a sua capacitância ( $Q_1$ ). iii) a resistência de transferência de cargas ( $R_2$ ), e a capacitância da dupla camada elétrica associada a esta interface ( $Q_2$ ). Essa configuração de circuito elétrico foi utilizada para modelar o comportamento eletroquímico de ligas de magnésio polidas e como-recebidas (Badawy *et al.*, 2010; Jamesh *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2012). O circuito utilizado para ajustar os dados desta condição é representado pela Figura 20a.

Para as condições anodizadas em eletrólitos distintos, foi utilizado o circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 20b. De maneira semelhante ao proposto para a amostra de AZ31B polida, o circuito elétrico consistiu em resistores e elementos de fase constante (CPE) em vez de capacitores ideais. Entretanto, para as amostras anodizadas assume-se que  $R_1Q_1$  está em paralelo com  $R_2Q_2$ , enquanto para a condição polida os elementos estão dispostos em série (Guo *et al.*, 2009; Han, J. *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2007). Estas configurações produziram o melhor ajuste dos dados, o que foi indicado pelos valores mais baixos de qui-quadrado durante as simulações realizadas.

O circuito da Figura 15b foi utilizado por Han, J. *et al.*, (2019) para modelar a resposta de impedância eletroquímica do magnésio puro submetido ao tratamento de oxidação eletrolítica a plasma (PEO – *plasma electrolytic oxidation*) para formação de uma camada de óxido protetora frente à corrosão. Guo *et al.* (2009) em seu trabalho sobre a anodização da liga de magnésio AZ31B também utilizaram o mesmo circuito elétrico para conseguir o ajuste dos dados experimentais das camadas analisadas por impedância eletroquímica.

De acordo com os valores dos parâmetros elétricos mostrados na Tabela 10, é possível identificar que a amostra anodizada no eletrólito de 1 M KOH apresentou a maior resistência da camada anodizada ( $R_1 = 6,94 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ). Nota-se, no entanto, que o valor de sua resistência de transferência de cargas possui o menor valor dentre as amostras anodizadas ( $R_2 = 1,48 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ).

Sabaghi Joni e Fattah-Alhosseini (2016) conduziram análise de EIE investigando o efeito da concentração de KOH sobre a liga AZ31B em tratamentos de oxidação por micro-arco. Os autores condicionaram a maior proteção do substrato à maior resistência de transferência de cargas, promovida por uma barreira interna no filme de óxido.

O filme formado em solução de 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  apresentou a segunda menor resistência de transferência de cargas ( $R_2 = 1,81 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) e, além disso, o seu expoente

( $n_2 = 0,66$ ) está relacionado a um filme defeituoso (Rondelli *et al.*, 2005), o que é característico de arcos capacitivos de diâmetros menores, o que pode ser observado no diagrama de Nyquist (Figura 19).

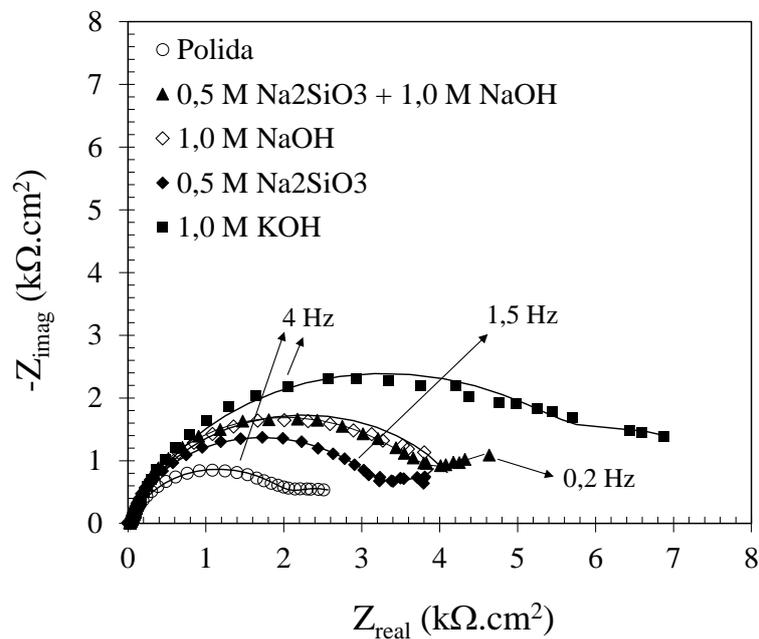
As duas maiores resistências de transferência de cargas correspondem aos eletrólitos de 1 M NaOH ( $R_2 = 3,87 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) e 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ( $R_2 = 4,73 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ). No eletrólito misto (0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>+1 M NaOH) o valor de  $R_1$  (resistência do filme anodizado) é mais alto ( $R_1 = 4,12 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) e, além disso, o valor da capacitância relacionada à camada anodizada ( $Q_1$ ) é o menor dentre as condições. A equação 18 associa a capacitância de um revestimento à penetração de um eletrólito aquoso através da espessura da camada (Akbarzadeh, Naderi e Mahdavian, 2019; Calderon-Gutierrez e Bedoya-Lora, 2014):

$$C_R = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (18)$$

Onde  $C_R$  é a capacitância do revestimento,  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do meio,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $A$  é a área revestida, e  $d$  é a espessura do revestimento.

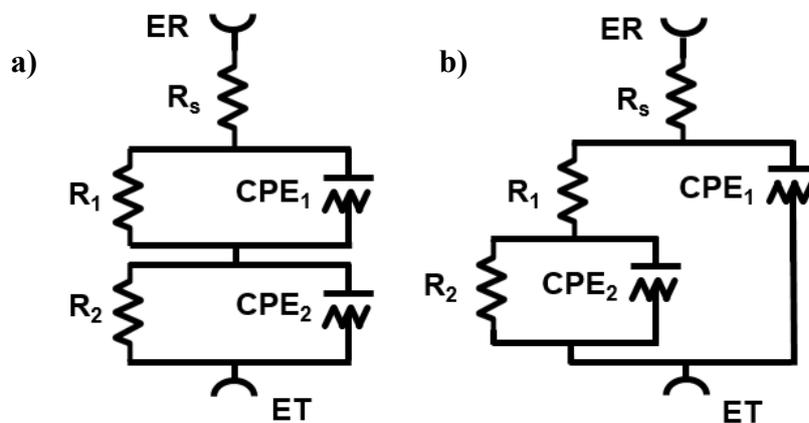
Portanto, o comportamento apresentado para o revestimento produzido no eletrólito misto é sugestivo de filmes de óxido mais compactos e com menor exposição do eletrodo ao meio. Isto sugere que os resultados aqui obtidos estão de acordo com o que foi observado nos testes de polarização potenciodinâmica, uma vez que o menor grau de porosidade foi atingido por esta condição.

Figura 19 – Diagrama de Nyquist da liga AZ31B anodizada por 5 minutos por 60 V em diferentes condições de eletrólito. Ensaios realizados em temperatura ambiente e em solução de PBS.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 20 – Circuitos elétricos equivalentes (CEEs) utilizados para ajustes os dados experimentais de EIE: a) AZ31B polida; b) condições anodizadas. ER (eletrodo de referência); ET (eletrodo de trabalho).



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 10 – Parâmetros ajustados a partir do circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 20. Efeito do eletrólito (tensão de 60 V; tempo de 5 minutos).

Parâmetro	Polida	1,0 NaOH+0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1,0 KOH	1,0 NaOH
R <sub>S</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	42,8	28,8	28,2	45,0	28,6
Q <sub>1</sub> (10 <sup>-6</sup> Mho.s <sup>n</sup> )	21,3	7,55	10,7	19,2	14,9
n <sub>1</sub>	0,84	0,91	0,88	0,81	0,72
R <sub>1</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	2,38	4,12	3,51	6,94	3,56
Q <sub>2</sub> (10 <sup>-4</sup> Mho.s <sup>n</sup> )	8,92	5,29	9,76	9,47	7,81
n <sub>2</sub>	0,65	0,75	0,66	0,95	0,83
R <sub>2</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	0,77	4,73	1,81	1,48	3,87

Fonte: Elaboração própria.

- b) O efeito da tensão (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tempo de 5 minutos)

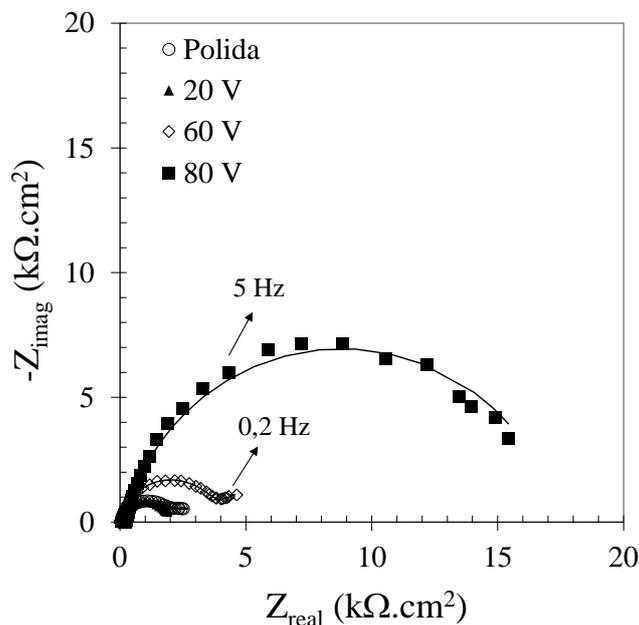
A respeito dos recobrimentos formados em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos e com variação do potencial de formação, os diagramas de Nyquist (Figura 21) mostram a resposta eletroquímica obtida para estas condições. O circuito mostrado na Figura 20b foi utilizado para ajustar os dados experimentais apresentados. Os valores dos parâmetros elétricos determinados pela modelagem são expressos na Tabela 11.

Como já comentado, a tensão é uma variável do processo bastante correlacionada com a espessura, porosidade e intimamente relacionada a alterações na composição química (Azmi *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2013). Recentemente, Azmi *et al.* (2019) conduziram o tratamento de anodização sobre a liga AZ80 sob diferentes níveis de tensão (5 V até 25 V) pelo tempo de 6 minutos. A solução utilizada foi de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com temperatura variável (5 °C até 45 °C). Os autores observaram que o processo em tensões mais elevadas e em temperaturas mais altas favoreceu a diminuição de poros e aumentou o teor de MgO e Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> nas camadas. No trabalho de Salman *et al.* (2010), também a respeito da variação de tensão (3 V até 100 V) no tratamento de anodização da liga de magnésio AZ31 em eletrólito de 1 M NaOH, foi relatado que em tensões mais altas o filme anódico ofereceu maior proteção. O efeito de proteção foi atribuído a maior uniformidade do filme, sua maior espessura e ao teor de MgO presente na camada.

No presente trabalho o filme anodizado formado na mais alta tensão (80 V) possui a resistência da camada de óxido mais elevada ( $R_1 = 9,09 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ ), comparativamente às demais condições, como mostra a Tabela 11. Esse fato confirma a expectativa de uma camada mais protetora, uma vez que a porcentagem de porosidade na camada indicada pelas curvas de polarização foi a mais baixa em relação aos outros níveis de tensão. Provavelmente, esse desempenho pode ter ocorrido pela maior intensidade e velocidade de movimentação das faíscas na superfície do material durante o tratamento (Salman *et al.*, 2010).

A resposta de EIE da amostra tratada sob a tensão constante de 20 V foi muito semelhante à da condição polida, conforme mostrado na Figura 21. A resistência do seu filme anódico é bastante inferior às demais condições ( $R_1 = 1,83 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ ), o que é indicado qualitativamente pelo pequeno diâmetro do seu arco capacitivo e também pelo seu alto nível de porosidade (Tabela 6).

Figura 21 – Diagramas de Nyquist da liga AZ31B anodizada por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com diferentes valores de tensão. Ensaios realizados em temperatura ambiente e em solução de PBS.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 11 – Parâmetros ajustados a partir do circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 20. Efeito da tensão (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; tempo de 5 minutos).

Parâmetro	Polida	20 V	60 V	80 V
R <sub>S</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	42,8	23,9	28,8	32,6
Q <sub>1</sub> (10 <sup>-6</sup> Mho.s <sup>n</sup> )	21,3	18,0	7,55	5,6
n <sub>1</sub>	0,84	0,83	0,91	0,86
R <sub>1</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	2,38	1,83	4,12	9,09
Q <sub>2</sub> (10 <sup>-4</sup> Mho.s <sup>n</sup> )	8,92	6,20	5,29	1,56
n <sub>2</sub>	0,65	0,70	0,75	0,72
R <sub>2</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	0,77	1,39	4,73	2,35

Fonte: Elaboração própria.

- c) O efeito do tempo para tensão constante (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensão de 80 V)

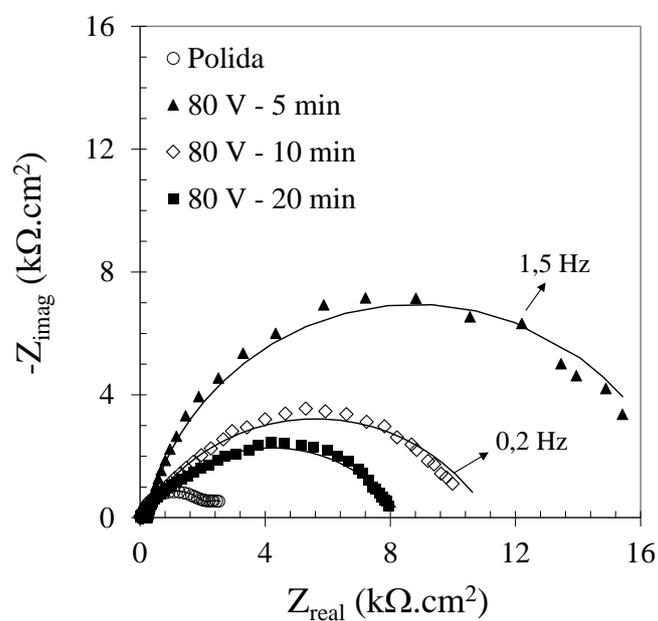
A investigação da resposta eletroquímica dos recobrimentos seguiu-se com a avaliação do tempo de tratamento em uma tensão fixa. Na Figura 22 são mostrados os diagramas de Nyquist referentes à condição polida e às condições anodizadas por diferentes períodos de tempo a 80 V e em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Novamente, foram assumidas duas constantes de tempo para a modelagem dos circuitos elétricos equivalentes correspondentes ao comportamento eletroquímico das camadas, conforme apresentado na Figura 20b. Os dados adquiridos após o ajuste foram inseridos na Tabela 12.

A duração do processo ainda pode ser considerada um parâmetro que não segue um modelo na produção de camadas anodizadas com capacidade protetora. A explicação mais provável pode estar relacionada a existência de uma competição entre a dissolução e o crescimento do filme ao longo do tratamento de anodização (Rahman, Deen e Haider, 2019). Esse efeito, por sua vez, pode também estar associado à formação de camadas mais densas ou porosas, implicando em desempenhos frente à corrosão bastante distintos e fortemente dependentes da duração do tratamento.

Como pode ser observado nos diagramas de Nyquist (Figura 22), os filmes anodizados em longos tempos (10 e 20 minutos) exibiram arcos capacitivos de diâmetros menores em relação ao processo de duração mais curta (5 minutos). Percebe-se que a resistência associada à camada de óxido decresce à medida que o tempo de

tratamento aumenta. Seguindo a mesma tendência, o aumento das capacitâncias do revestimento e da dupla camada elétrica (Tabela 12) indica maior difusão do eletrólito através do filme de óxido (Akbarzadeh, Naderi e Mahdavian, 2019; Duraisamy, Pownsamy e Asgedom, 2012). Essa avaliação sugere que existe maior área de exposição do substrato ao meio, o que está aderente ao grau de porosidade estimado para cada condição nos ensaios de polarização (Tabela 7). Pode ter havido, então, um maior efeito da dissolução e, portanto, má formação do recobrimento para longos tempos de tratamento.

Figura 22 – Diagramas de Nyquist da liga AZ31B anodizada por diferentes períodos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> NaOH com tensão constante de 80 V. Ensaio realizado em temperatura ambiente e em solução de PBS.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 12 – Parâmetros ajustados a partir do circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 20. Efeito do tempo (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; tensão de 80 V).

Parâmetro	Polida	5 minutos	10 minutos	20 minutos
R <sub>S</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	42,8	32,6	6,12	6,96
Q <sub>1</sub> (10 <sup>-6</sup> Mho.s <sup>n</sup> )	21,3	5,6	10,5	12,8
n <sub>1</sub>	0,84	0,86	0,81	0,83
R <sub>1</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	2,38	9,09	3,51	2,34
Q <sub>2</sub> (10 <sup>-4</sup> Mho.s <sup>n</sup> )	8,92	1,56	4,78	5,96
n <sub>2</sub>	0,65	0,72	0,70	0,73
R <sub>2</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	0,77	2,35	2,67	1,71

Fonte: Elaboração própria.

- d) O efeito da densidade de corrente (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tempo de 5 minutos)

Os diagramas de Nyquist experimentais e ajustados dos filmes produzidos em eletrólito de 1 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, por 5 minutos, e com diferentes densidades de corrente constante juntamente com a liga AZ31B polida são mostrados na Figura 23. Foi admitida que a resposta de impedância dos filmes baseia-se em duas constantes de tempo e, assim, para o ajuste dos dados experimentais, o circuito apresentado na Figura 20b foi o mais apropriado. Os parâmetros elétricos obtidos pela modelagem são mostrados na Tabela 13.

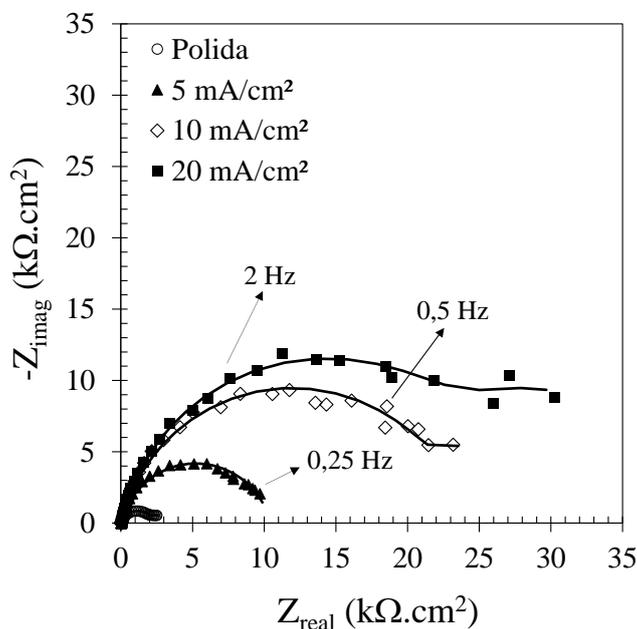
Assim como para as condições de tratamento com tensão constante, é possível verificar duas constantes de tempo nas respostas eletroquímicas mostradas por meio dos diagramas de Nyquist (Figura 23). Qualitativamente, os arcos capacitivos das condições anodizadas são maiores quando comparados ao comportamento da amostra polida. Por outro lado, o filme de 5 mA.cm<sup>-2</sup> mostrou resistências mais baixas que os filmes de 10 mA.cm<sup>-2</sup> e 20 mA.cm<sup>-2</sup> (Tabela 13). E, ainda, apresentou os valores mais altos de suas capacitâncias (Q<sub>1</sub> e Q<sub>2</sub>) que, por sua vez, sugerem maior exposição do substrato ao eletrólito. Esse fato confirma o que foi indicado a respeito da porosidade calculada para este filme de óxido (Tabela 8).

Os diâmetros dos arcos capacitivos aumentaram com o incremento da densidade de corrente usada no processo de anodização, conforme mostrado na Figura 23. As resistências do filme de óxido e de transferência de cargas da amostra de 10 mA.cm<sup>-2</sup> são inferiores aos valores correspondentes para a amostra de 20 mA.cm<sup>-2</sup>.

Possivelmente, esse fato está correlacionado ao maior grau de porosidade presente na camada anodizada em  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , como mostrado na Tabela 8 da seção 5.1.1.

A mesma tendência foi observada no trabalho de Wang, Chen e Li, (2010). Os autores exploraram sistematicamente a anodização sobre a liga AZ31 em um eletrólito constituído por hidróxido, silicato, borato e citrato, avaliando o efeito de densidades de corrente entre  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  até  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  sobre seu comportamento de corrosão. O processo de anodização foi conduzido com um tempo constante de 40 minutos. Após análises de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica, foi relatado um crescimento linear da resistência à corrosão à medida que a densidade de corrente aumentou até  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , na qual a quantidade de defeitos e o grau de porosidade foram reduzidos. A partir desse valor de densidade de corrente, a tendência foi oposta, sugerindo que houve aumento da espessura na mesma proporção em que os defeitos e o grau de porosidade da camada (Bala Srinivasan *et al.*, 2009; Wang, Chen e Li, 2010).

Figura 23 – Diagramas de Nyquist da liga AZ31B anodizada por 5 minutos em solução de  $1 \text{ M NaOH} + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SiO}_3$  com diferentes densidades de corrente constante. Ensaio realizado em temperatura ambiente e em solução de PBS.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 13 – Parâmetros ajustados a partir do circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 20. Efeito da densidade de corrente constante (eletrólito de 1 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; tempo de 5 minutos).

Parâmetro	Polida	5 mA.cm <sup>-2</sup>	10 mA.cm <sup>-2</sup>	20 mA.cm <sup>-2</sup>
R <sub>S</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	42,8	35,3	41,6	41,3
Q <sub>1</sub> (10 <sup>-6</sup> Mho.s <sup>n</sup> )	21,3	9,66	6,54	5,01
n <sub>1</sub>	0,84	0,86	0,85	0,87
R <sub>1</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	2,38	10,8	22,4	29,4
Q <sub>2</sub> (10 <sup>-4</sup> Mho.s <sup>n</sup> )	8,92	7,99	3,73	1,76
n <sub>2</sub>	0,65	0,85	0,91	0,92
R <sub>2</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	0,77	2,35	6,30	9,62

Fonte: Elaboração própria.

- e) O efeito do tempo para densidade de corrente constante (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup>)

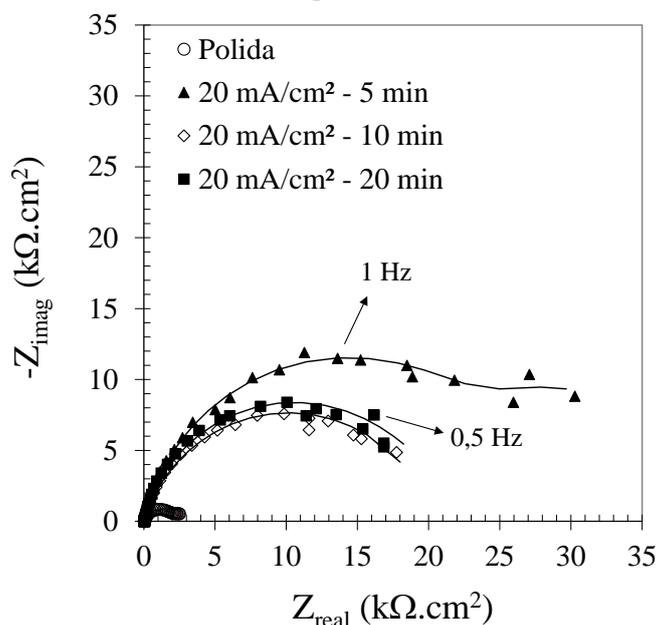
Em continuidade aos experimentos de anodização no modo de densidade de corrente constante, camadas anódicas foram produzidas em eletrólito de 1 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, sob densidade de corrente constante de 20 mA.cm<sup>-2</sup>, em diferentes tempos de tratamento. A Figura 24 apresenta a resposta dos filmes anodizados nesta condição e da liga AZ31B polida também. Mais uma vez, assumiu-se que o comportamento de impedância dos filmes pode ser modelado por duas constantes de tempo e, dessa forma, o ajuste foi baseado no circuito mostrado na Figura 20b. Os parâmetros elétricos são exibidos na Tabela 14.

A duração do processo, tanto para tratamento sob tensão constante quanto sob densidade de corrente constante, pode ser considerada uma variável instável, como relatam outros trabalhos. Wang, Chen e Li, (2010) investigaram o efeito da duração do tratamento de anodização, partindo de 20 minutos até 60 minutos em densidade de corrente constante de 20 mA.cm<sup>-2</sup>. Os autores indicaram que a maior proteção foi proporcionada pelo tempo de 40 minutos. Foram admitidos dois arcos capacitivos, sendo um em altas frequências relacionado à transferência de cargas e à capacitância da dupla camada elétrica originada entre o filme e o eletrólito. O outro arco, na região de baixas frequências, representou uma resposta indutiva da camada, o que foi associado a efeitos termodinâmicos superficiais. O comportamento indutivo, que poderia estar correlacionado à dissolução e surgimento de pites, não foi observado no diagrama da

Figura 24 em nenhuma das condições. Possivelmente, isto pode estar associado ao fato de que os autores realizaram a medida até frequências muito baixas ( $5 \times 10^{-3}$  Hz), o que não foi adotado no procedimento experimental utilizado no presente trabalho ( $1 \times 10^{-1}$  Hz). O trabalho, então, corrobora a indicação de que o tempo do processo não é diretamente proporcional ao grau de proteção promovido.

A partir dos diagramas de Nyquist da Figura 24 é observado que os filmes anodizados por 10 minutos e 20 minutos possuem arcos capacitivos de menores diâmetros comparativamente ao filme produzido pelo tempo de 5 minutos. Portanto, esse fato confirma que o tempo não segue o comportamento de um modelo já relatado por outros autores (Gu *et al.*, 2012; Wang, Chen e Li, 2010; Zhao *et al.*, 2010). Observando os valores (Tabela 14), nota-se que houve uma diminuição das resistências, do filme de óxido e de transferência de cargas, à medida que o tempo de tratamento aumentou de 5 minutos para 10 minutos. Para períodos ainda mais longos de tratamento (20 minutos), houve um leve aumento na magnitude dos valores de resistência. A condição de 5 minutos, por sua vez, exibiu o maior arco capacitivo dentre as condições anodizadas, indicado pelos valores de resistências ( $R_1$  e  $R_2$ ) superiores às demais camadas. E, de acordo com as curvas mostradas na Figura 18, esse filme apresenta uma região de passivação que não apareceu em outras condições, sugerindo um maior efeito de barreira do seu filme à penetração do eletrólito. Nota-se que, tendo em vista os valores de porosidade previamente calculados e mostrados na Tabela 9, há maior densificação da camada para o processo de mais longa duração. Entretanto, a espessura, a homogeneidade, a rugosidade e a composição química do filme também são fatores decisivos no comportamento dos filmes de óxido frente à corrosão. A caracterização de cada um desses fatores será avaliada nas próximas seções.

Figura 24 – Diagramas de Nyquist da liga AZ31B anodizada por diferentes períodos em solução de 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>+1,0 M NaOH com densidade de corrente constante de 20 mA.cm<sup>-2</sup>. Ensaios realizados em temperatura ambiente e em solução de PBS.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 14 – Parâmetros ajustados a partir do circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 20. Efeito do tempo (eletrólito de 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>+1,0 M NaOH; densidade de corrente fixa de 20 mA.cm<sup>-2</sup>).

Parâmetro	Polida	5 minutos	10 minutos	20 minutos
R <sub>S</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	42,8	41,3	39,8	40,1
Q <sub>1</sub> (10 <sup>-6</sup> Mho.s <sup>n</sup> )	21,3	5,01	9,54	8,26
n <sub>1</sub>	0,84	0,87	0,82	0,86
R <sub>1</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	2,38	29,4	23,8	24,3
Q <sub>2</sub> (10 <sup>-4</sup> Mho.s <sup>n</sup> )	8,92	1,76	5,55	4,31
n <sub>2</sub>	0,65	0,95	0,95	0,88
R <sub>2</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	0,77	9,62	5,12	7,86

Fonte: Elaboração própria.

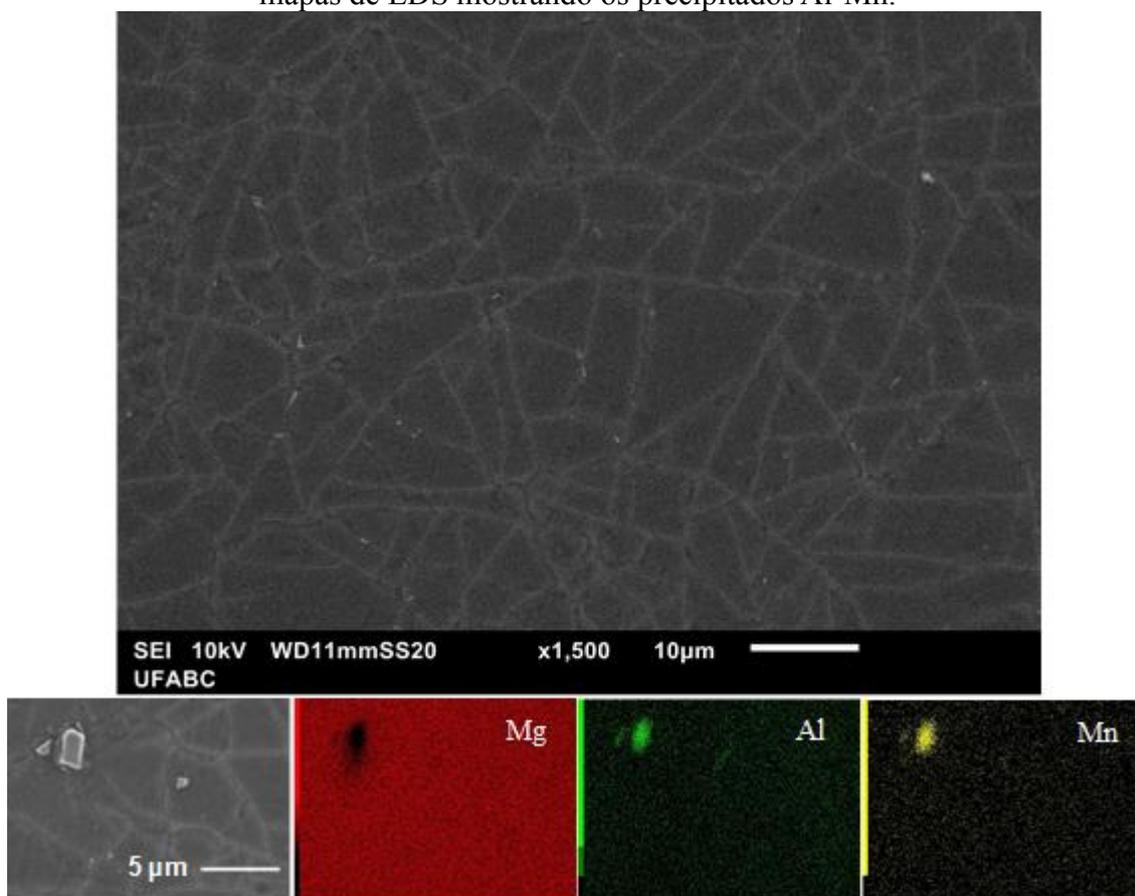
## 5.2 – Análises morfológicas

Essas análises compreenderam o exame superficial e da seção transversal das camadas anodizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para avaliar a rugosidade dos recobrimentos utilizou-se a técnica de microscopia confocal de varredura a laser (MCVL). Novamente, a apresentação dos resultados está de acordo com o fluxograma experimental (Figura 10) proposto na seção 4.2.

### 5.2.1 – Superfície e espessura

Micrografia de MEV utilizando elétrons secundários e mapas de EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios X) da superfície da liga de magnésio AZ31B (condição polida) após o ataque químico (descrito na seção 4.4) estão mostradas na Figura 25. Observa-se a presença de intermetálicos de  $MnAl_2$  dispersos na matriz- $\alpha$ , rica em magnésio (Němcová *et al.*, 2016; Pardo *et al.*, 2008).

Figura 25 – Micrografias de MEV da liga de magnésio AZ31B atacada quimicamente e mapas de EDS mostrando os precipitados Al-Mn.



Fonte: Elaboração própria.

De maneira semelhante ao apresentado anteriormente, esta seção foi organizada em subitens, conforme o fluxograma experimental proposto na subseção 4.2 (Figura 10)

a) O efeito do eletrólito (tensão de 60 V e tempo de 5 minutos)

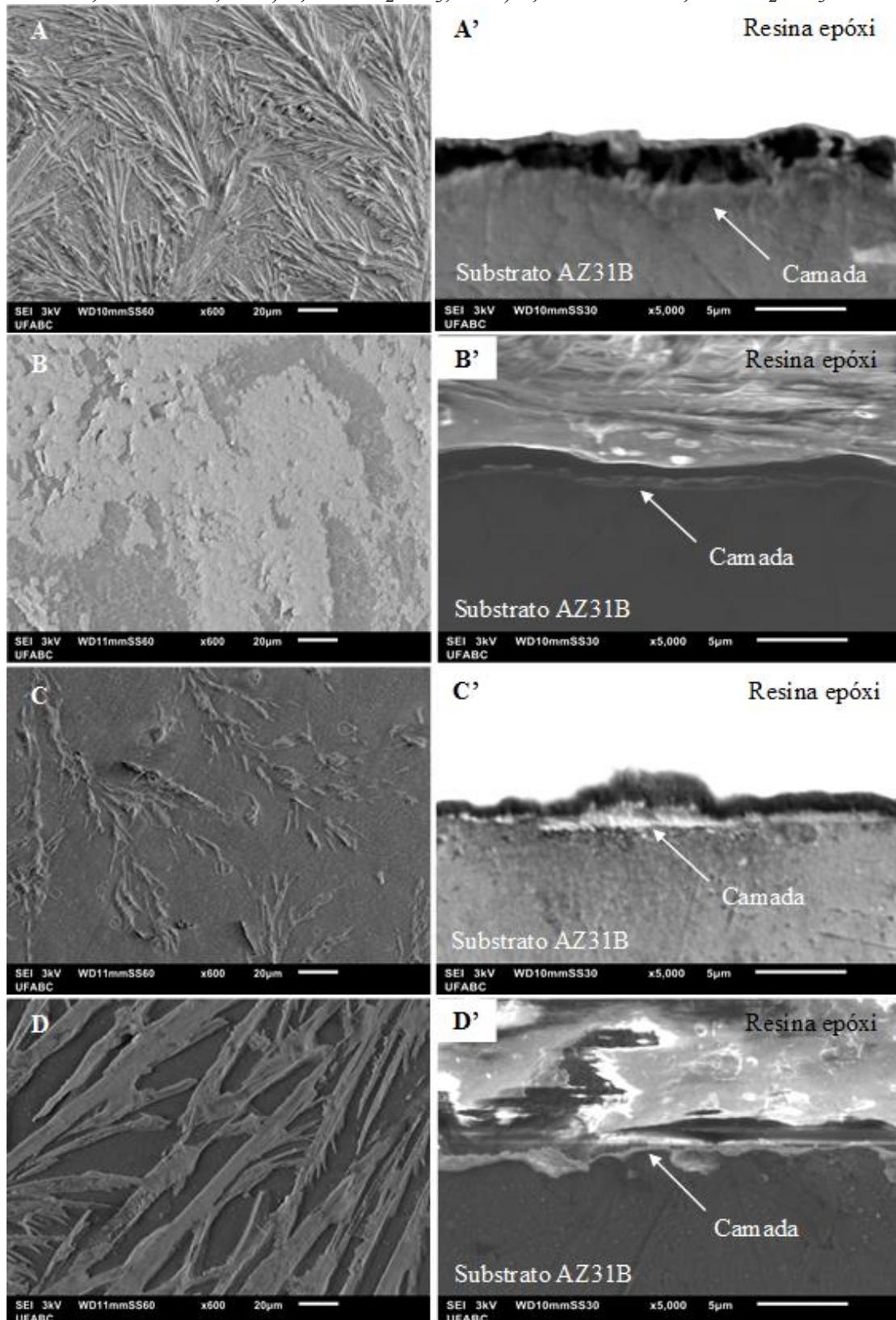
A Figura 26 exhibe as micrografias de superfície e de seção transversal obtidas empregando-se diferentes eletrólitos no tratamento de anodização da liga AZ31B. A camada anodizada formada em solução de 1 M KOH (Figura 26AA') revelou-se irregular e com diversas ranhuras. Ainda, o filme produzido é bastante fino e pouco

aderente ao substrato, uma vez que houve separação total do filme do substrato. Possivelmente, esses fatores aliados à sua alta porosidade (Tabela 5), resultaram em uma fraca capacidade de proteção do substrato. Atentando-se ao valor da capacitância associada ao seu filme de óxido ( $Q_1$ ), nota-se que é a mais alta dentre as condições, o que provavelmente esteja relacionado a baixa espessura de seu recobrimento.

Pelas Figuras 26CC' e 26DD', percebe-se que o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  contribui para o aumento da espessura dos filmes. O efeito de proteção de soluções baseadas em silicato e hidróxido foram relatadas (Salami, Afshar e Mazaheri, 2014; Sankara Narayanan, Park e Lee, 2014). Entretanto, quando não há a adição de NaOH ao eletrólito, a camada não apresenta homogeneidade e regularidade na cobertura da superfície, como indica a Figura 26C. O eletrólito composto de NaOH, por sua vez, parece promover a formação de uma camada mais contínua (Figura 26BB') e menos porosa do que aquela produzida somente em silicato (Tabela 5). É provável que sua passivação incipiente observada na Figura 14 seja decorrente da combinação de boa aderência ao substrato e filme mais uniformemente distribuído, entretanto, a porosidade e a espessura foram insuficientes para oferecer um caráter mais protetor.

Muito embora os filmes de 1 M NaOH e 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  contenham falhas no recobrimento, suas superfícies parecem mais lisas comparativamente ao filme produzido no eletrólito misto. Entretanto, o efeito combinado dos dois componentes (NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) (Figura 26DD') mostra que a camada obtida nesse eletrólito é relativamente espessa quando comparada às demais condições, e contínua, apesar da espessura não ser uniforme. Além disso, o filme pareceu mais bem aderido ao substrato e mostrou-se menos poroso em relação outros filmes (Tabela 5). Essas características refletiram no alcance de uma pequena região passiva (Figura 14) e de resistência de transferência de cargas e de resistência do recobrimento mais elevadas (Tabela 10).

Figura 26 – Micrografias de MEV da superfície e da espessura da camada anodizada sobre a liga AZ31B por 5 min a 60 V em diferentes eletrólitos: AA') 1,0 M KOH; BB') 1,0 M NaOH; CC') 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; DD') 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

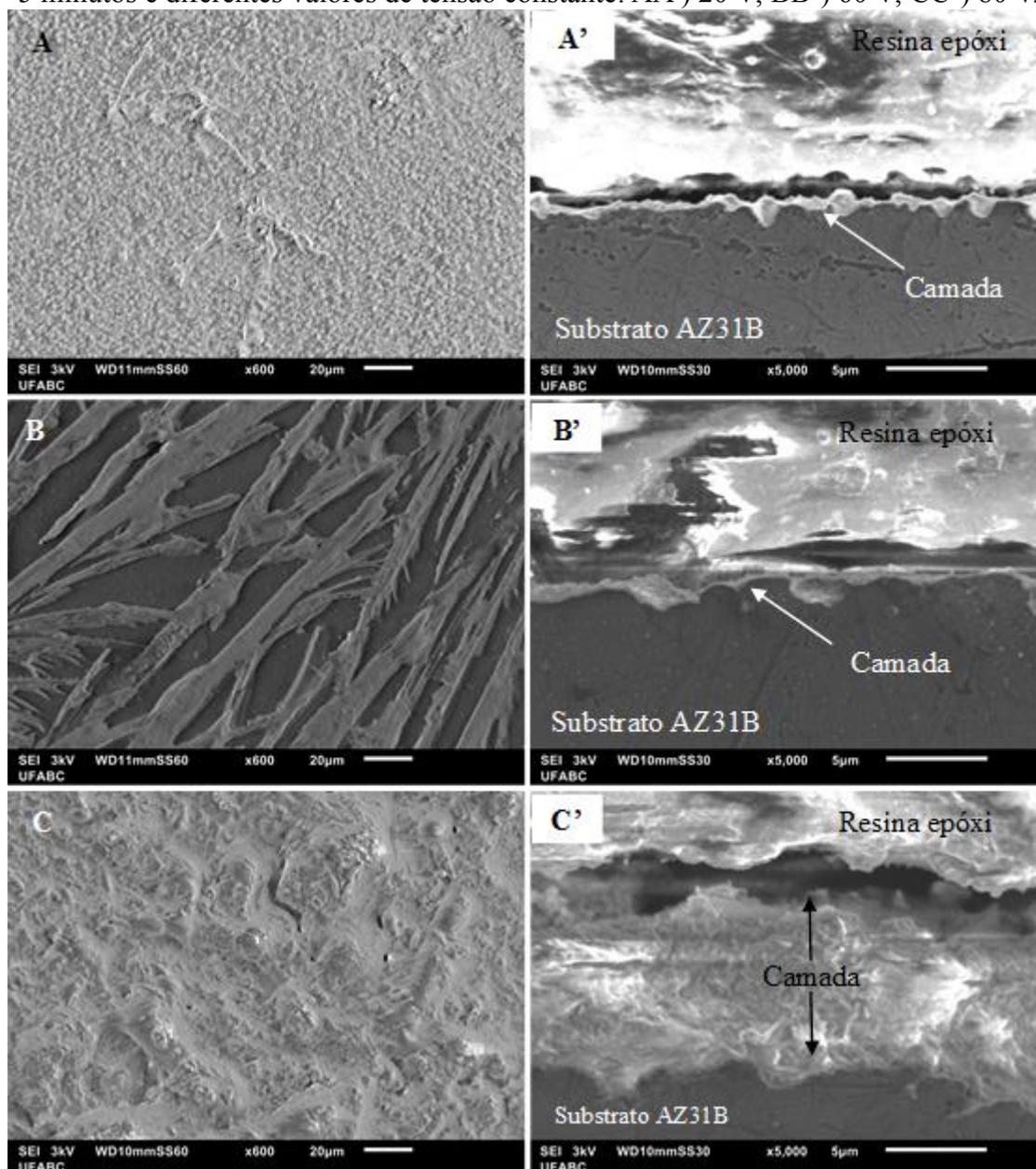


Fonte: Elaboração própria.

- b) O efeito da tensão (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tempo de 5 minutos)

A respeito dos recobrimentos formados em solução de 1 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos e com variação da tensão, suas micrografias são apresentadas na Figura 27. A princípio, é possível observar que a tensão teve efeito significativo na alteração da morfologia das camadas e também em sua espessura. Houve um crescimento linear da espessura à medida em que a tensão se elevou. A Figura 27AA' refere-se ao filme de óxido formado sob a tensão de 20 V, a qual produziu um recobrimento com aspecto granular e com defeitos distribuídos de forma aleatória ao longo do revestimento. O aumento no valor da tensão para 60 V (Figura 27BB') modificou a morfologia, tornando-a ainda mais irregular e fibrosa. O poder de proteção oferecido por estes revestimentos foi fortemente influenciado pelo grau de porosidade (Tabela 6) e pela espessura. Uma vez que a camada anodizada produzida sob o valor constante de 80 V (Figura 27CC'), apesar de exibir fissuras e um aspecto mais áspero, apresentou-se mais compacta e muito mais espessa comparativamente às outras camadas. Essas observações eram esperadas tendo em vista a redução de porosidade (Tabela 6) e o maior diâmetro de seu arco capacitivo durante a medida da impedância eletroquímica (Figura 21).

Figura 27 – Micrografias de MEV da superfície e da espessura da camada anodizada sobre liga AZ31B produzida em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tempo de 5 minutos e diferentes valores de tensão constante: AA') 20 V; BB') 60 V; CC') 80 V.



Fonte: Elaboração própria.

- c) O efeito do tempo para tensão constante (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensão de 80 V)

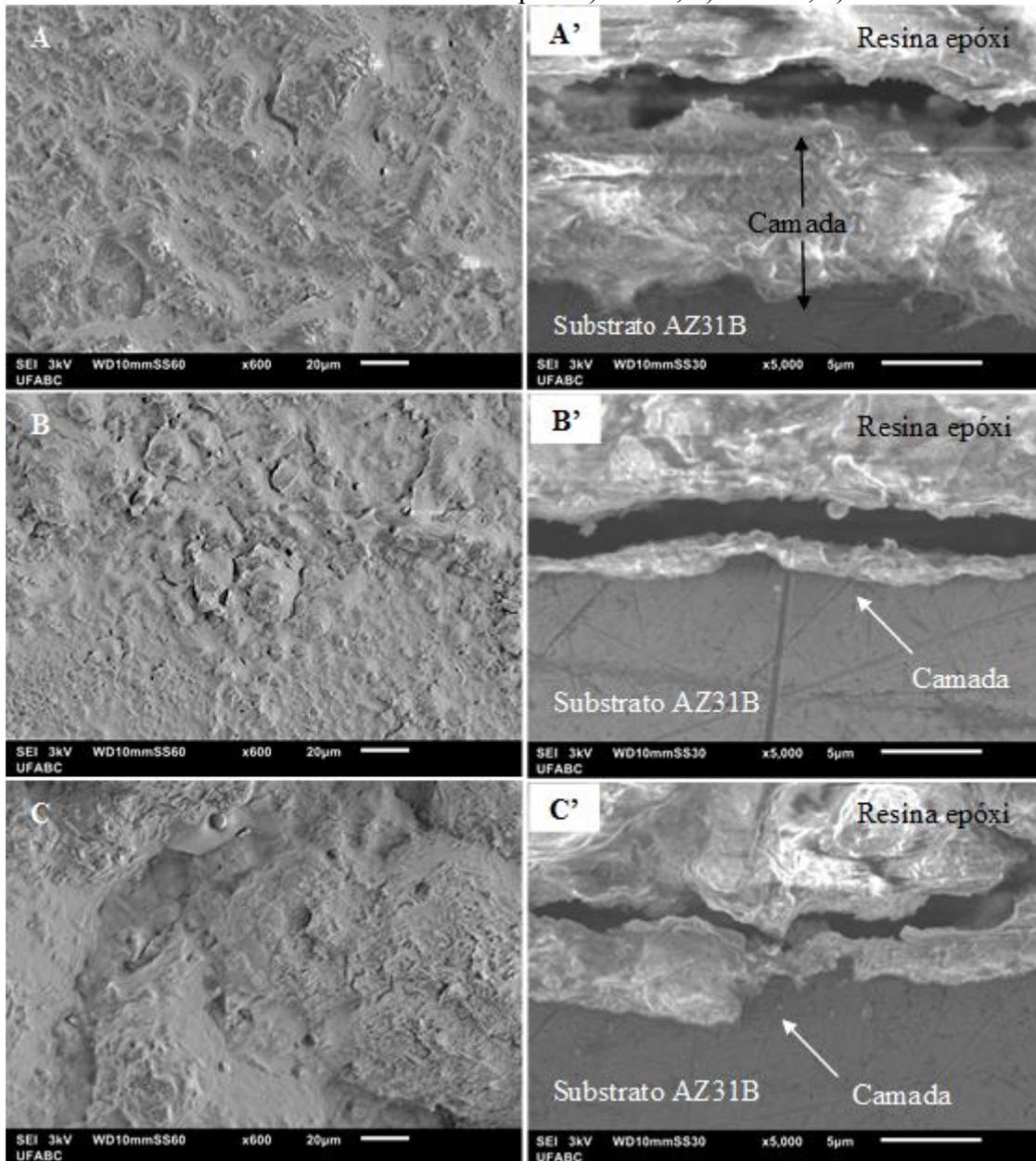
A respeito da ação do tempo de tratamento sob a tensão constante de 80 V utilizando o eletrólito 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, cujas micrografias são mostradas na Figura 28, destaca-se, a priori, o empirismo associado a este parâmetro. De maneira geral, as camadas cobriram todo o substrato. Em tempos mais curtos, o recobrimento mostrou-se mais uniformemente distribuído sobre o substrato, enquanto a sua espessura

pareceu preservada no tempo de 5 minutos (28AA'). Por outro lado, aumentando a duração do processo para 10 minutos (28BB'), apesar da camada ter permanecido contínua ao longo da superfície, sua espessura foi mais fina. Esse fator parece ter determinado a queda de seu desempenho frente à corrosão, uma vez que houve um aumento na porosidade e na densidade de corrente de corrosão (Tabela 7) e menor diâmetro do seu arco capacitivo (Figura 22), em relação ao filme produzido por 5 minutos.

Em tempos ainda mais longos de tratamento (28CC'), houve um desnivelamento do revestimento, o que afetou sua distribuição sobre o substrato. Ainda, é possível perceber falhas de continuidade do recobrimento ao longo da interface substrato-camada anodizada. De acordo com o aumento na porcentagem de poros (Tabela 7) e a diminuição de suas resistências do filme e de transferência de cargas (Tabela 12), é provável que esse aspecto descontínuo do filme de óxido facilitou a penetração do eletrólito, provocando uma perda no seu poder de proteção.

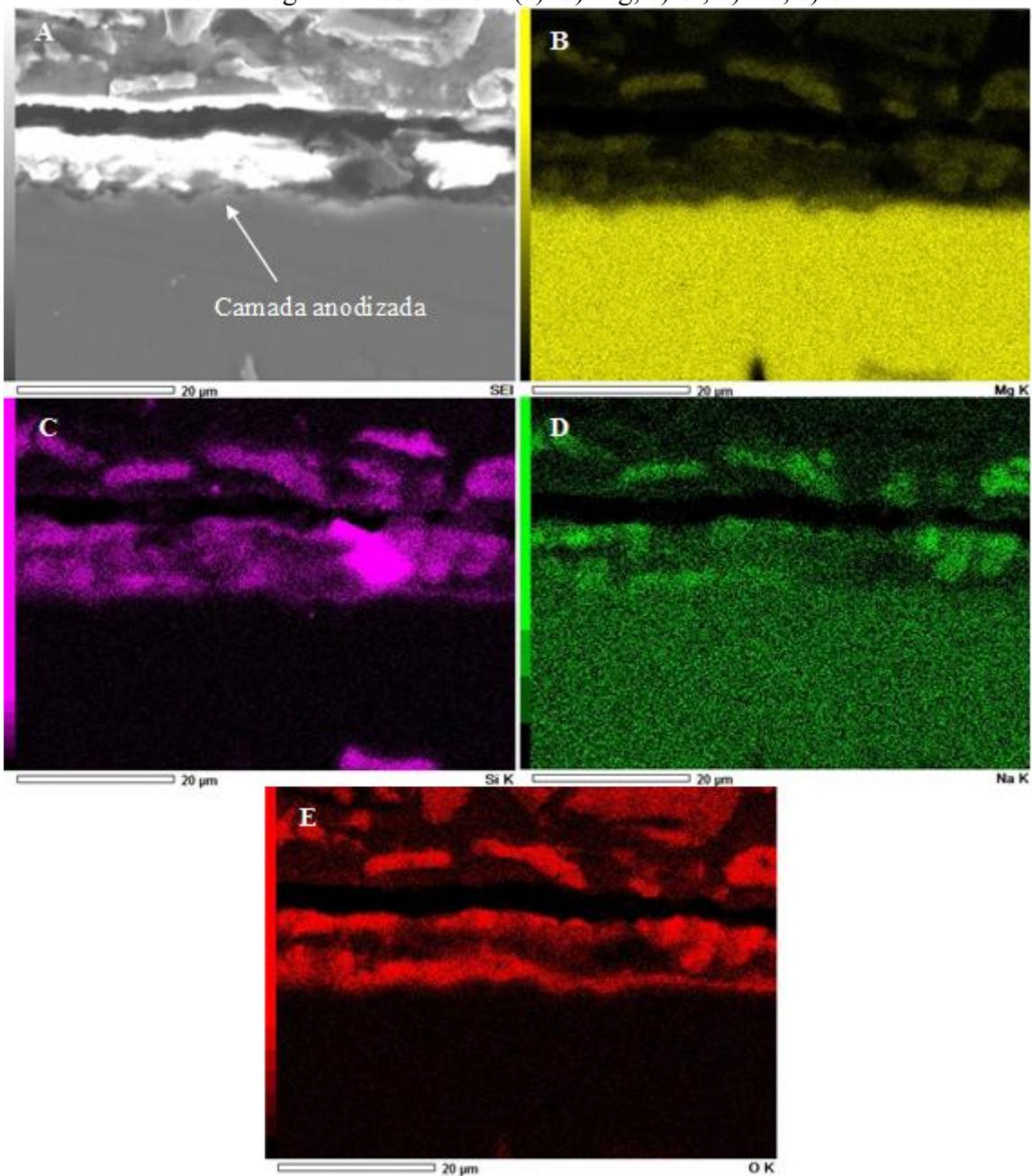
Na Figura 29 é mostrado um mapeamento de EDS para a condição de tratamento pelo tempo de 5 minutos sob tensão constante de 80 V (Figura 28A'), apresentando a distribuição de Mg, Si, Na e O na camada anodizada. Embora de maneira irregular, percebe-se claramente a distribuição dos elementos ao longo do recobrimento por meio da escala de intensidade disposta em cada um dos mapas.

Figura 28 – Micrografias de MEV da superfície e da espessura da camada anodizada sobre a liga AZ31B produzida em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tensão constante de 80 V e diferentes tempos: a) 5 min; b) 10 min; c) 20 min.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 29 – a) Micrografia de MEV da seção transversal da liga AZ31B anodizada em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tensão de 80 V por 5 min. Mapas de EDS da micrografia mostrada em (a): b) Mg; c) Si; d) Na; e) O.



Fonte: Elaboração própria.

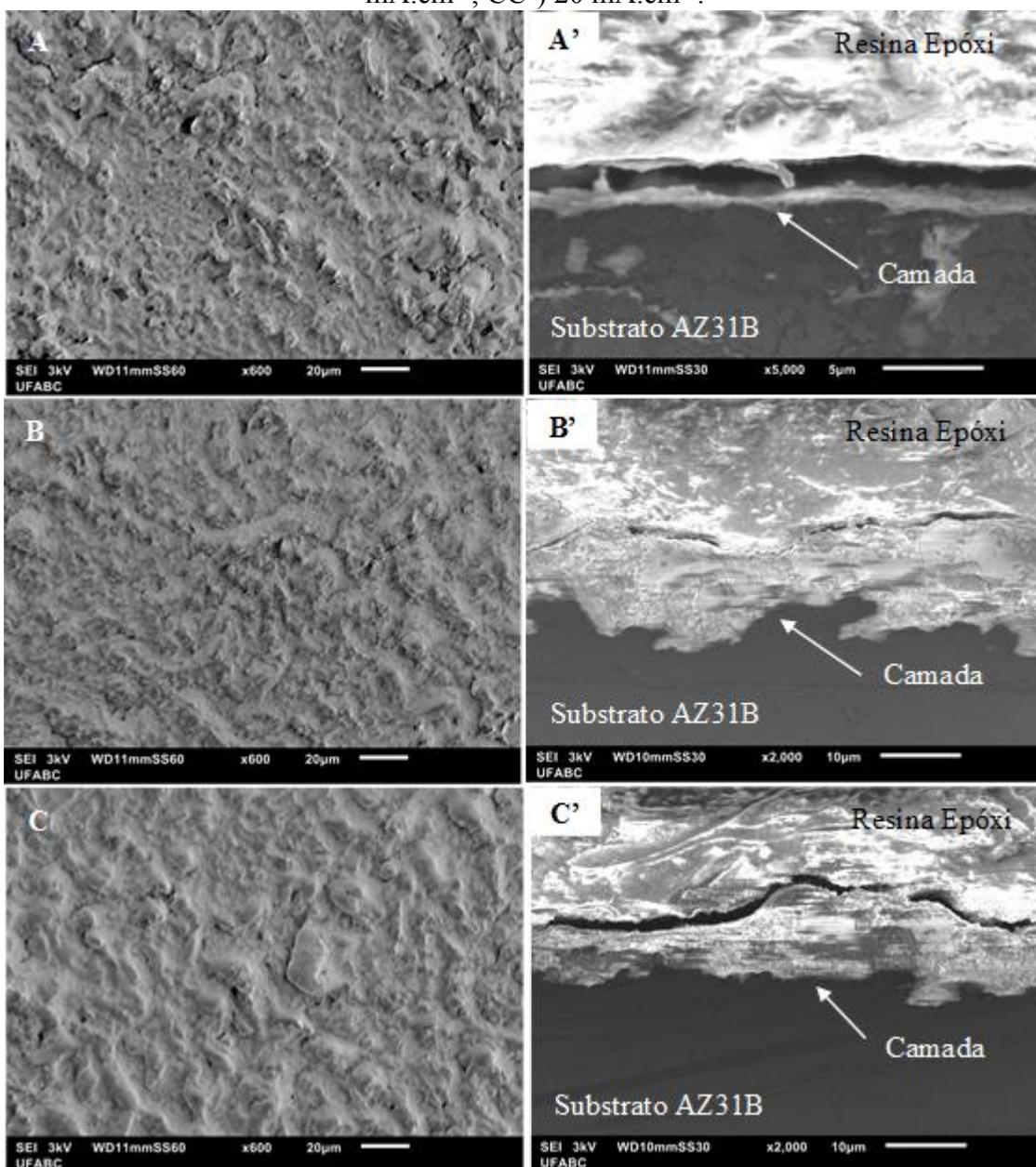
d) O efeito da densidade de corrente (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tempo de 5 minutos)

A morfologia das camadas anodizadas em solução 1 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de densidade de corrente são exibidas na Figura 30. Observa-se que há uma cobertura completa da superfície para as três condições de

densidade de corrente testadas. Além disso, a camada anodizada se tornou mais homogênea, compacta e espessa com o aumento nos valores do parâmetro.

O recobrimento produzido sob densidade de corrente de  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  apresentou poros e trincas, além de uma distribuição descontínua ao longo da área analisada (Figura 30A). Destaca-se, ainda, que a espessura desta camada é a mais fina, alcançando aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  (Figura 30A'). Esses fatores foram determinantes para a baixa eficiência do recobrimento frente à corrosão. Entretanto, quando a densidade de corrente do tratamento de anodização foi elevada para  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  a superfície se tornou mais densa e com menos regiões irregulares (Fig. 30B) e, portanto, confirmando o percentual de porosidade estimado e mostrado na Tabela 8. Apesar de apresentar uma interface heterogênea com o substrato, nota-se que o recobrimento foi mais espesso (Figura 30B'). Essas características atestam a atividade eletroquímica mais estável desta camada anodizada em comparação à condição produzida com menor densidade de corrente, dando apoio à discussão da seção de ensaios eletroquímicos (5.1). A superfície da camada anodizada em  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  (Figura 30 C), por sua vez, mostra-se mais uniforme e compacta em relação às outras condições. Além de espessa, sua interface com o substrato é mais regular e nivelada (Figura 30C'). Esses atributos podem ter favorecido o maior caráter protetor desse filme e, sobretudo, contribuíram para a formação da região passiva mais extensa nos ensaios de polarização (Figura 17), assim, promovendo uma barreira mais efetiva à penetração do eletrólito.

Figura 30 – Micrografias de MEV da superfície e da espessura da camada anodizada sobre a da liga AZ31B produzida em solução de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de densidade de corrente: AA') 5 mA.cm<sup>-2</sup>; BB') 10 mA.cm<sup>-2</sup>; CC') 20 mA.cm<sup>-2</sup>.



Fonte: Elaboração própria.

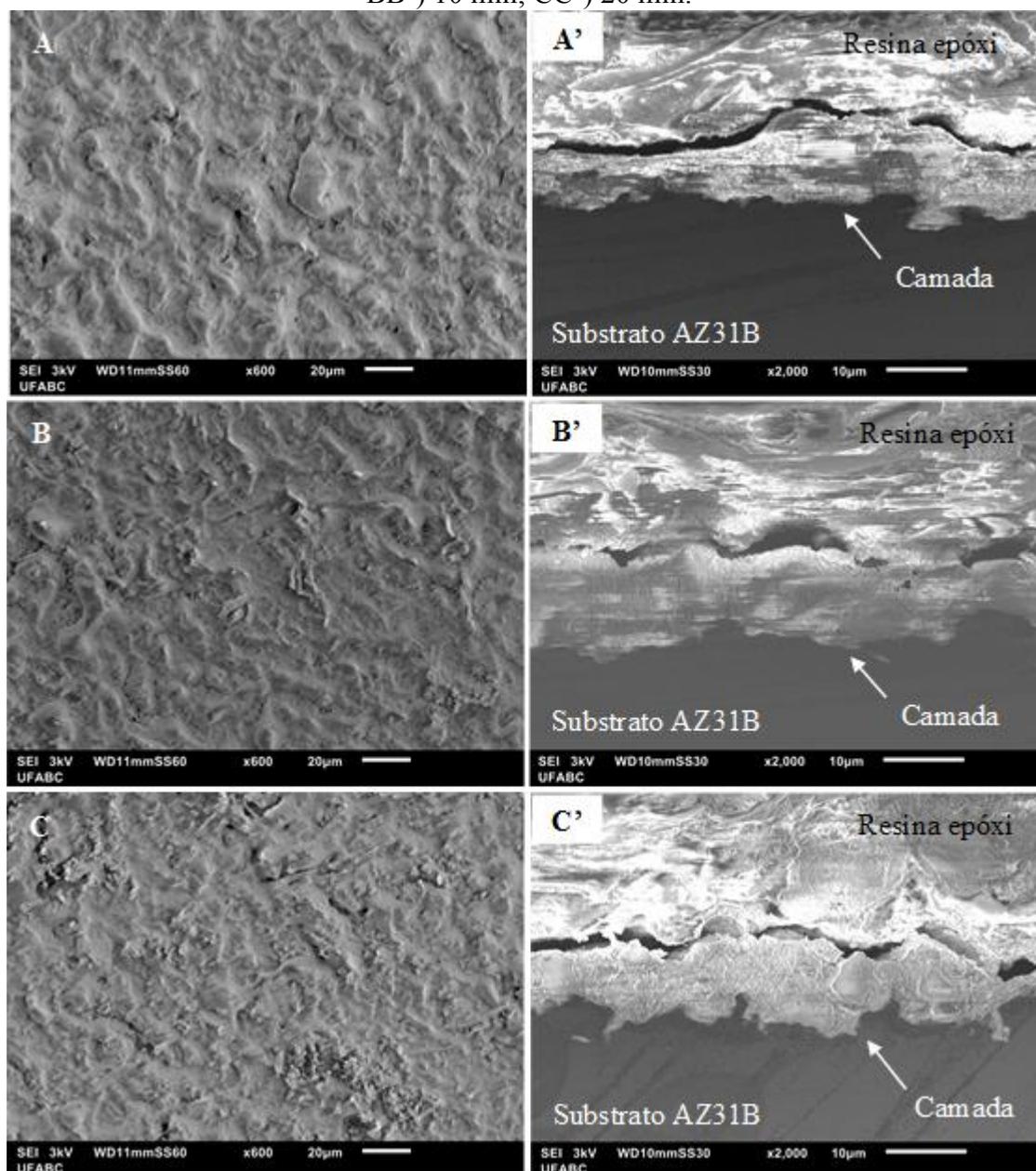
e) O efeito do tempo para densidade de corrente constante (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup>)

A influência do tempo de anodização com valor de densidade de corrente constante de 20 mA.cm<sup>-2</sup> em solução 1 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> sobre a morfologia das camadas é apresentada na Figura 31. Em períodos mais longos de tratamento, 20 minutos, houve a formação regiões irregulares no recobrimento (Figura 31C). Esse

aspecto foi menos acentuado na camada de 10 minutos (Figura 31B), comparativamente com a anodização realizada no tempo mais curto (Figura 31A). No entanto, há uma tendência de formação de interfaces menos homogêneas e mais descontínuas entre o revestimento e o substrato a medida em que se eleva a duração do tratamento (Figura 31B' e 31C'). Apesar disso, houve a cobertura completa do substrato para todos os tempos. Especialmente para o filme produzido em 20 minutos, é provável que os fatores relacionados à interface, descontinuidade e heterogeneidades, evitaram a formação da região passiva para estas condições (Figura 18). A amostra formada em 10 minutos, por sua vez, possivelmente teve sua capacidade de proteção definida pelo grau de porosidade do filme (Tabela 9).

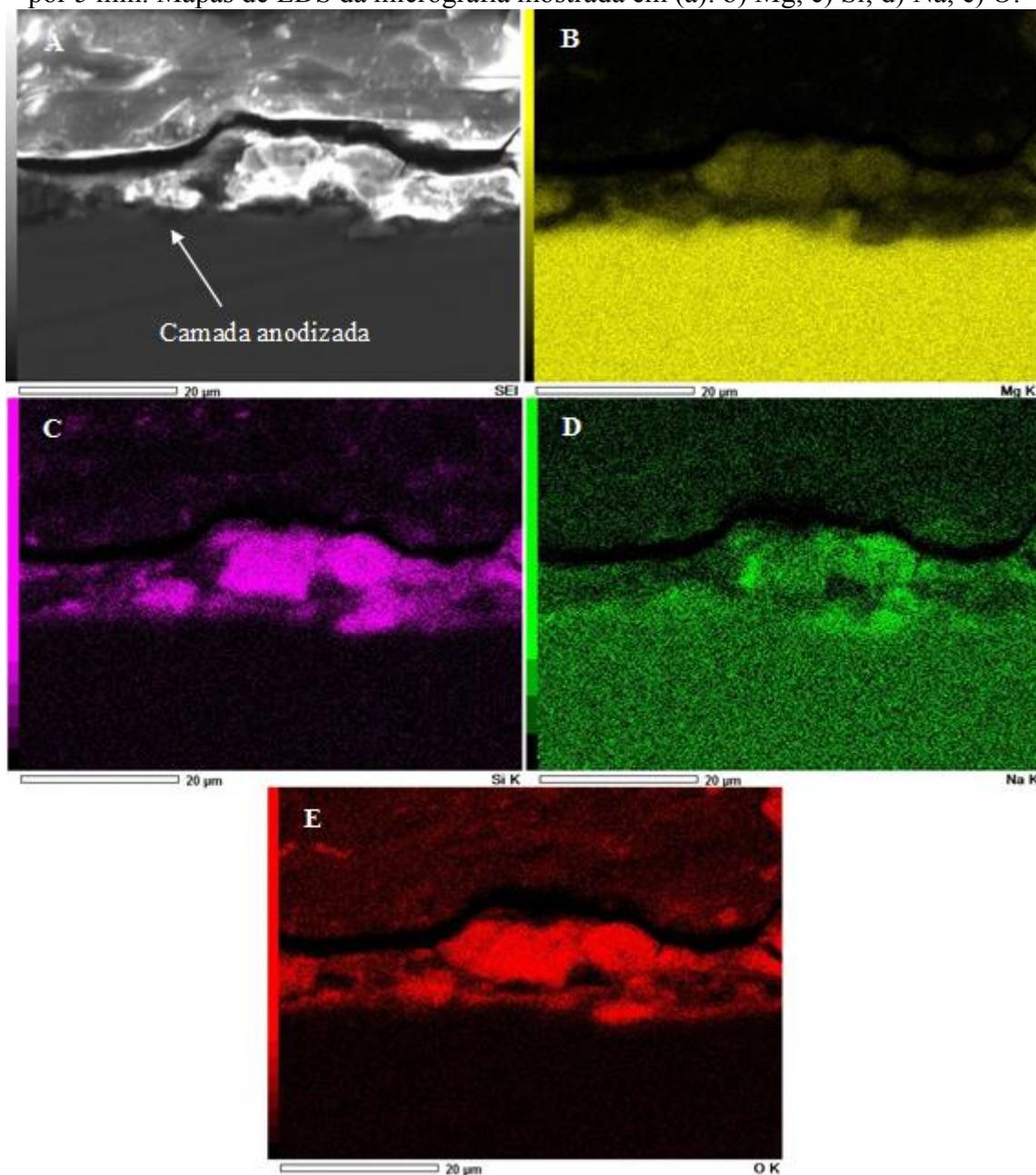
Na Figura 32 é apresentado um mapeamento por EDS da condição da Figura 31A, cujos parâmetros de densidade de corrente e tempo de processo são de  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  e 5 minutos, respectivamente, e em solução de  $1,0 \text{ M NaOH} + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SiO}_3$ . São apresentados os mapas para o Mg, Si, Na e O. Os teores de Na, Si, O na camada anodizada podem ser claramente observados por meio da escala de intensidade em cada mapa, indicando que os elementos que compuseram a solução de anodização foram incorporados ao recobrimento.

Figura 31 – Micrografias de MEV da superfície e da espessura da camada anodizada sobre a liga AZ31B produzida em solução de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com densidade de corrente constante de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes tempos: AA') 5 min; BB') 10 min; CC') 20 min.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 32 – a) Micrografia de MEV da seção transversal da liga AZ31B anodizada em solução de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por 5 min. Mapas de EDS da micrografia mostrada em (a): b) Mg; c) Si; d) Na; e) O.

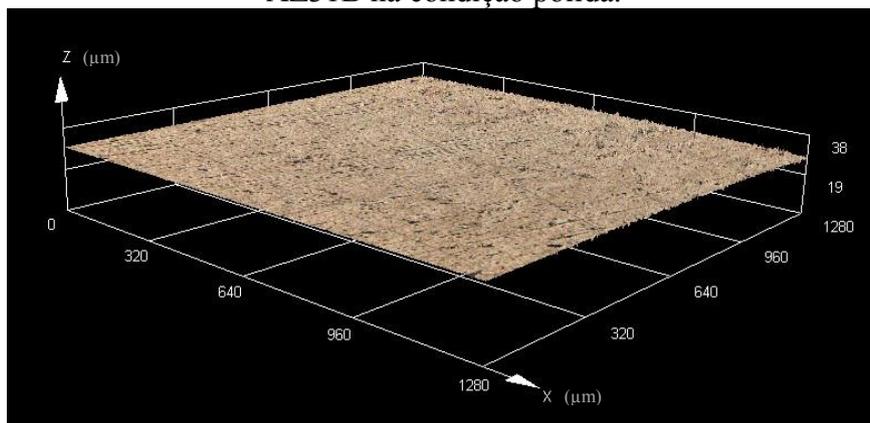


Fonte: Elaboração própria.

### 5.2.2 – Rugosidade

A Figura 33 refere-se ao perfil de rugosidade, obtido por microscopia confocal de varredura a laser (MCVL), da liga AZ31B na condição polida. A rugosidade estimada está expressa como rugosidade média (Ra) e é mostrada na Tabela 15.

Figura 33 – Imagem de MCVL mostrando o perfil de rugosidade da liga de magnésio AZ31B na condição polida.

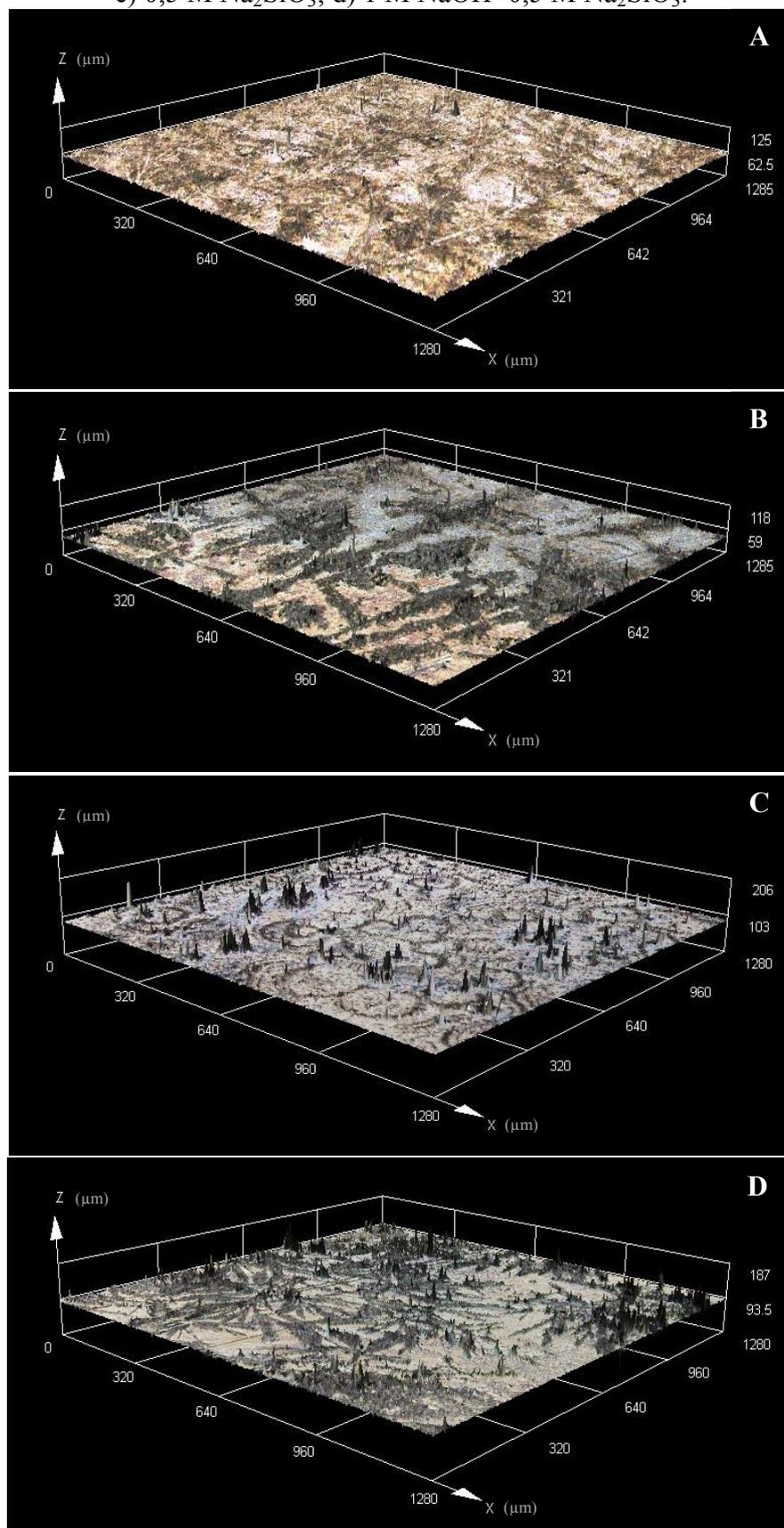


Fonte: Elaboração própria.

a) O efeito do eletrólito (tensão de 60 V e tempo de 5 minutos)

Os perfis de rugosidade adquiridos para a liga AZ31B anodizada empregando-se diferentes eletrólitos de formação está mostrado na Figura 34. Os valores de rugosidade são exibidos na Tabela 15. Observa-se que há uma tendência de aumento da rugosidade superficial das amostras anodizadas em relação à superfície polida, o que era um efeito esperado. As camadas mais rugosas foram produzidas para as condições de 1,0 M KOH e 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. No caso da camada anodizada no eletrólito misto percebe-se uma maior cobertura do substrato, comparativamente às outras condições.

Figura 34 – Imagens de CLSM mostrando o perfil de rugosidade da liga AZ31B anodizada por 5 min a 60 V em diferentes eletrólitos: a) 1,0 M KOH; b) 1,0 M NaOH; c) 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; d) 1 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 15 – Rugosidade média para amostras da liga AZ31B na condição polida e anodizada em diferentes eletrólitos a uma tensão constante de 60 V por 5 minutos.

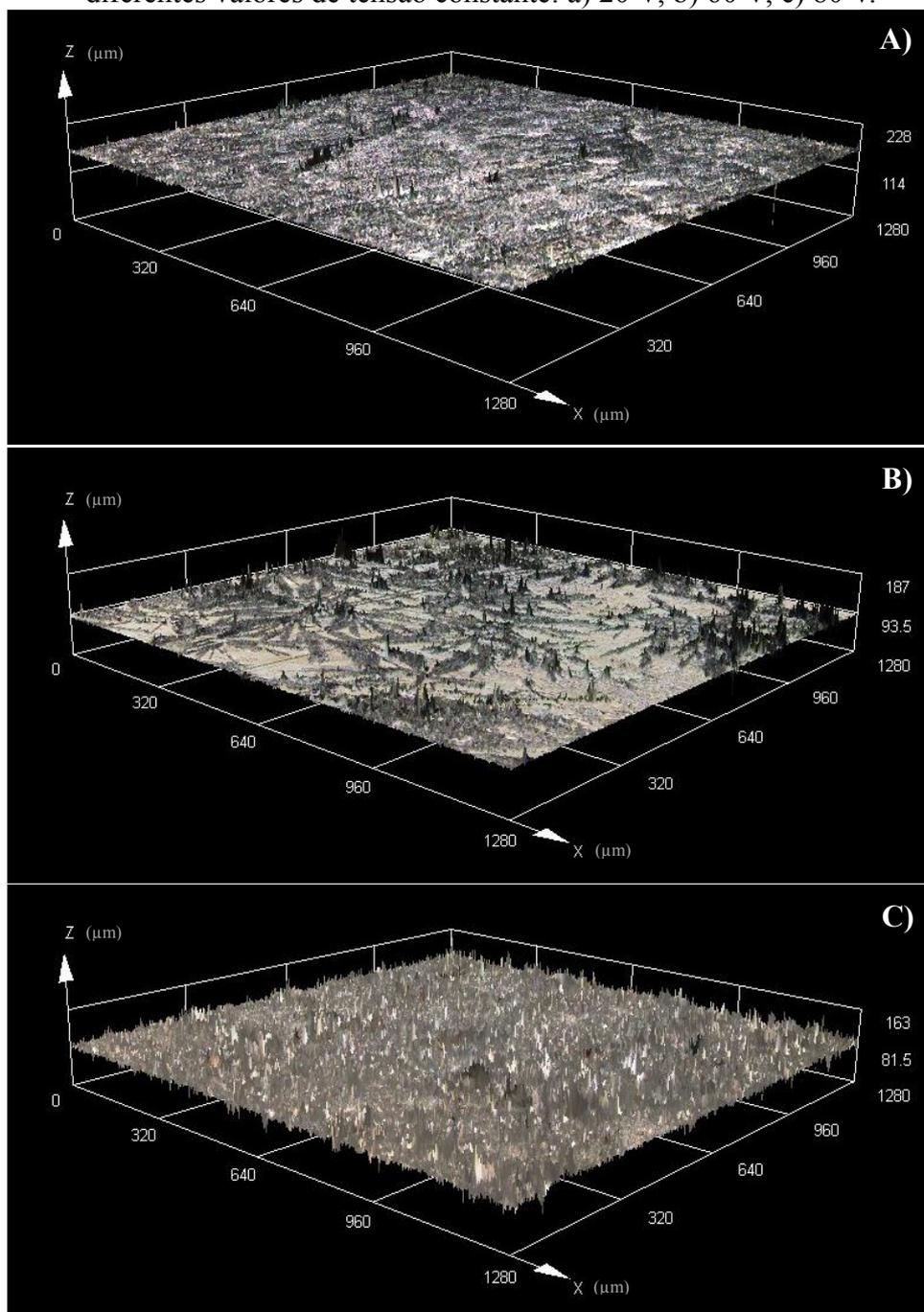
Condições	Rugosidade média (Ra) ( $\mu\text{m}$ )
Polida	$0,1 \pm 0,01$
1,0 M KOH	$1,3 \pm 0,10$
1,0 M NaOH	$1,0 \pm 0,10$
0,5 M $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$1,0 \pm 0,15$
1,0 M NaOH + 0,5 M $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$1,4 \pm 0,30$

Fonte: Elaboração própria.

- b) O efeito da tensão (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e tempo de 5 minutos)

O efeito do aumento da tensão sobre a rugosidade superficial das camadas anodizadas por 5 minutos e em solução de 1 M NaOH+0,5 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  é apresentado na Figura 35. Os resultados podem ser observados na Tabela 16, na qual são mostrados os valores de Ra obtidos por microscopia confocal de varredura a laser. Claramente, há um aumento significativo da rugosidade do recobrimento com a elevação do potencial do processo de anodização. Esse efeito, provavelmente, está associado com a intensidade do potencial de faísca, como relatado no trabalho de Salman *et al.* (2010). Nota-se que as falhas do recobrimento desaparecem com o aumento da tensão e, portanto, apoia os resultados mostrados na seção 5.1 que indica uma capacidade mais protetora frente à corrosão de filmes formados em tensões elevadas.

Figura 35 – Imagens de CLSM mostrando o perfil de rugosidade da liga AZ31B anodizada em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tempo de 5 minutos e diferentes valores de tensão constante: a) 20 V; b) 60 V; c) 80 V.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 16 – Rugosidade média para amostras da liga AZ31B na condição anodizada em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de tensão constante.

Condições	Rugosidade média (Ra) (μm)
20 V	0,3 ± 0,05
60 V	1,4 ± 0,30
80 V	4,0 ± 0,60

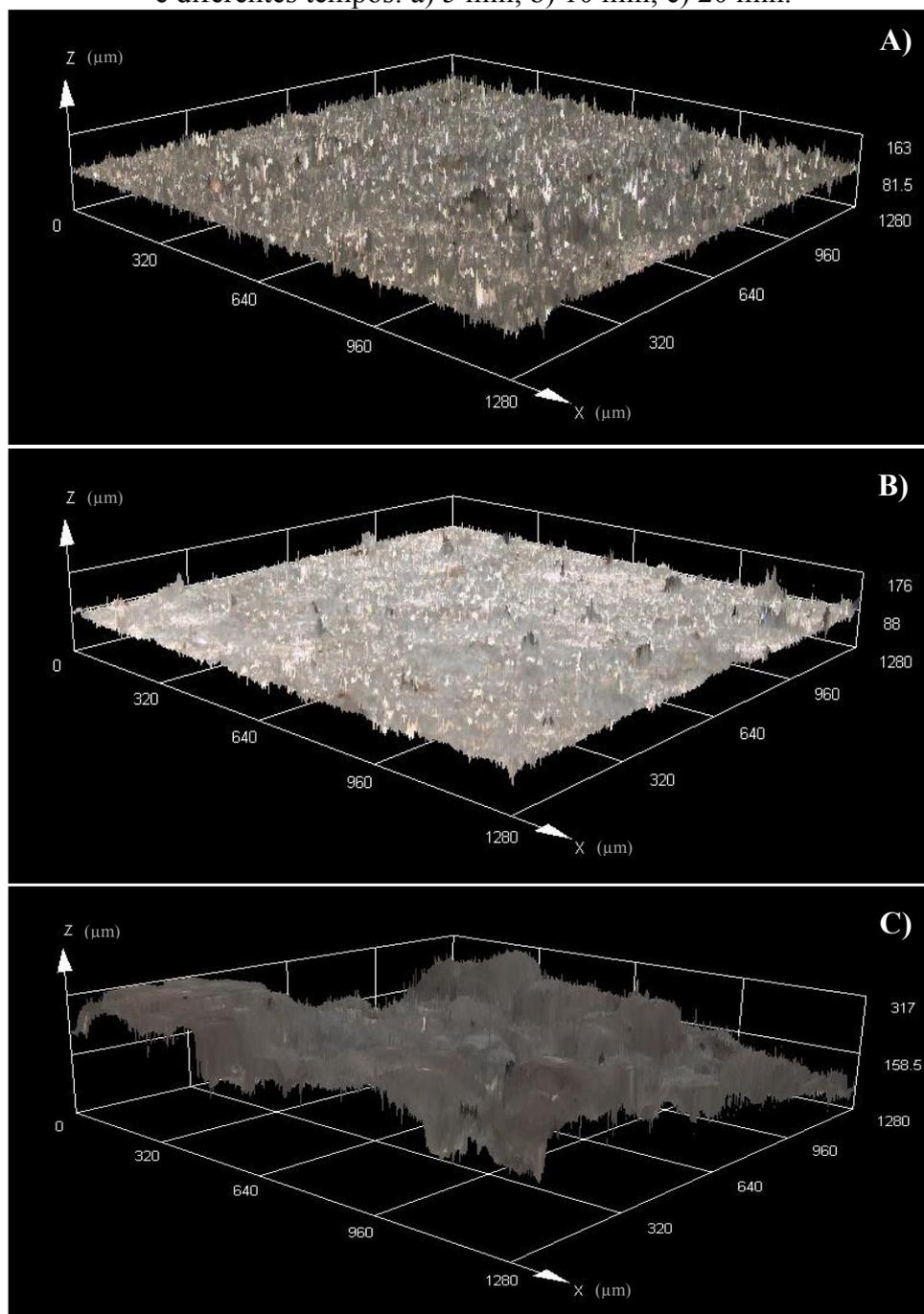
Fonte: Elaboração própria.

- c) O efeito do tempo para tensão constante (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensão de 80 V)

Na Figura 36 são apresentados os perfis de rugosidade obtidos para as camadas anodizadas em diferentes tempos e em potencial constante de 80 V no eletrólito 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Percebe-se que não há uma relação linear entre a rugosidade média Ra e o tempo de anodização a 80 V, conforme mostrado na Tabela 17. Embora a rugosidade superficial para o tempo de 20 minutos seja elevada em relação aos demais períodos de tratamento, o tempo de 10 minutos mostrou uma rugosidade mais baixa que o tempo de 5 minutos. Assim, é possível afirmar que a rugosidade média do recobrimento formado no tempo mais longo sofreu alterações significativas em relação ao tempo mais curto de tratamento.

Além da influência sobre o comportamento eletroquímico, morfologia da superfície e espessura, revela-se o aspecto instável relacionado à duração do processo também na rugosidade superficial dos recobrimentos. Esse fenômeno pode estar associado (Durdu, Aytaç e Usta, 2011; Khaselev, Weiss e Yahalom, 2001; Sankara Narayanan, Park e Lee, 2014): i) a trincas térmicas provenientes de constantes variações de temperatura na interface eletrólito-filme-substrato durante o processo de anodização; uma vez que as faíscas desaparecem há o resfriamento do filme, que antes esteve em temperaturas próximas a 2250 °C ; ii) liberação de gás oxigênio, decorrentes de reações químicas do tratamento, em regiões próximas das faíscas cria poros e crateras no filme e; iii) competição entre crescimento de uma camada nova e destruição da camada antiga.

Figura 36 – Imagens de CLSM mostrando o perfil de rugosidade da liga AZ31B anodizada em solução de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tensão constante de 80 V e diferentes tempos: a) 5 min; b) 10 min; c) 20 min.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 17 – Rugosidade média para amostras da liga AZ31B na condição anodizada em solução de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tensão constante de 80 V por diferentes tempos.

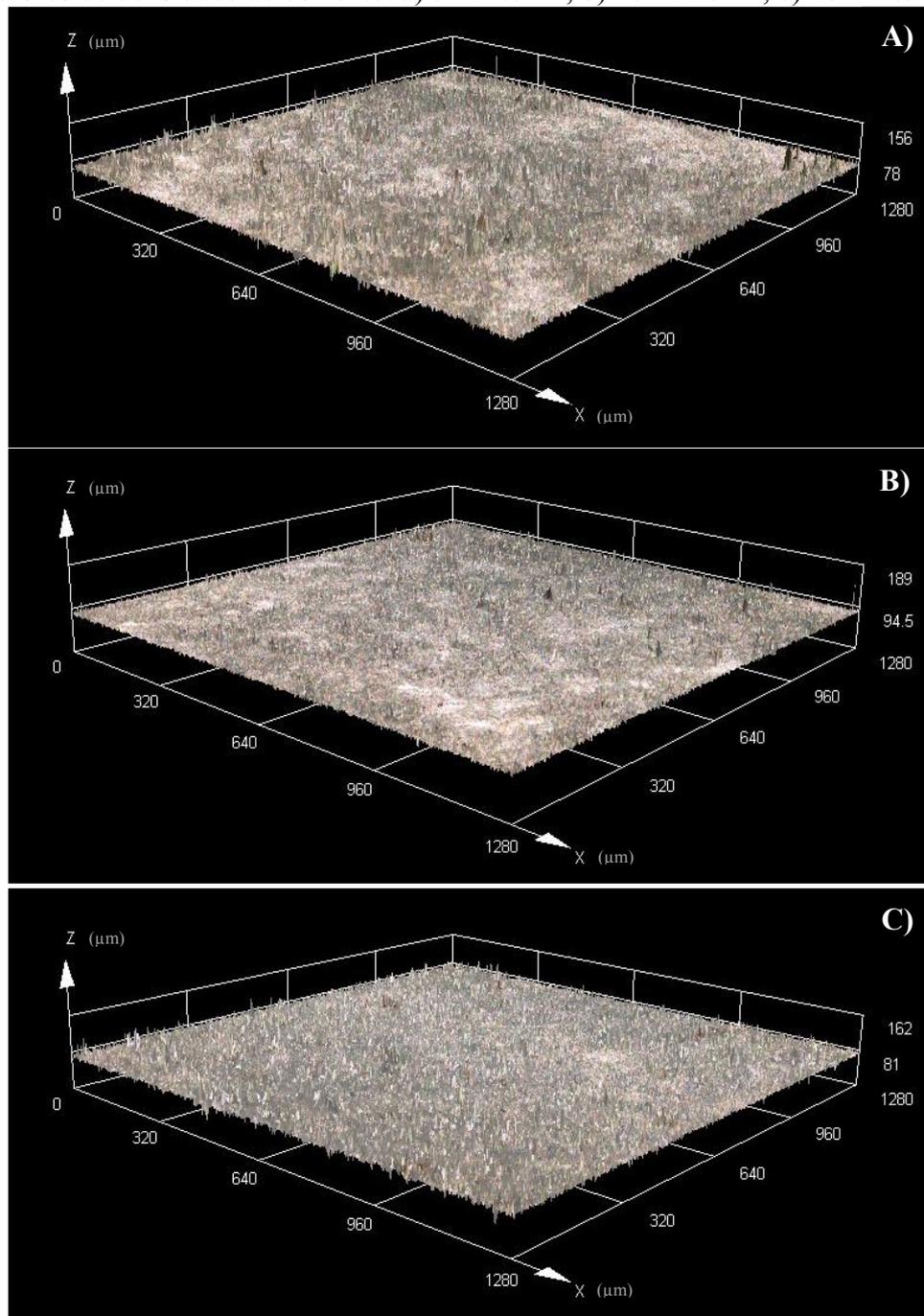
Condições	Rugosidade média (Ra) (μm)
5 min	4,0 ± 0,6
10 min	3,7 ± 0,2
20 min	5,5 ± 1,2

Fonte: Elaboração própria.

- d) O efeito da densidade de corrente (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tempo de 5 minutos)

A influência da variação da densidade de corrente sobre a rugosidade das camadas anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> é mostrada na Figura 37. Os valores de rugosidade média destas condições (Tabela 18) sugerem que os filmes anodizados apresentaram um claro aumento dos valores de Ra em relação à condição polida. Entretanto, o aumento da densidade da corrente de anodização não afetou a rugosidade média, uma vez que os valores de Ra são muito semelhantes para todas as camadas anodizadas, considerando o desvio-padrão. Em seu trabalho, Mahallawy, Shoeib e Abouelenain (2011) relataram que a rugosidade superficial e a espessura da camada anodizada formada sobre a liga de magnésio AZ91 aumentaram com a densidade de corrente. No entanto, no presente trabalho, apesar do aumento da espessura do filme quando a densidade de corrente foi aumentada de 5 mA.cm<sup>-2</sup> para 10 mA.cm<sup>-2</sup>, a rugosidade média não foi significativamente afetada. O mesmo ocorreu para o filme obtido a 20 mA.cm<sup>-2</sup>. Cely *et al.* (2014), por sua vez, comentaram apenas um efeito sutil da densidade de corrente na rugosidade média das camadas anódicas formadas na liga Ti6Al4V. Ainda, segundo Mahallawy, Shoeib e Abouelenain (2011), a rugosidade da superfície também é afetada pelos poros e trincas no recobrimento, os quais são provenientes do processo de anodização (Sankara Narayanan, Park e Lee, 2014).

Figura 37 – Imagens de CLSM mostrando o perfil de rugosidade da liga AZ31B anodizada em solução de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de densidade de corrente: a) 5 mA.cm<sup>-2</sup>; b) 10 mA.cm<sup>-2</sup>; c) 20 mA.cm<sup>-2</sup>.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 18 – Rugosidade média para amostras da liga AZ31B na condição anodizada em solução de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de densidade de corrente constante.

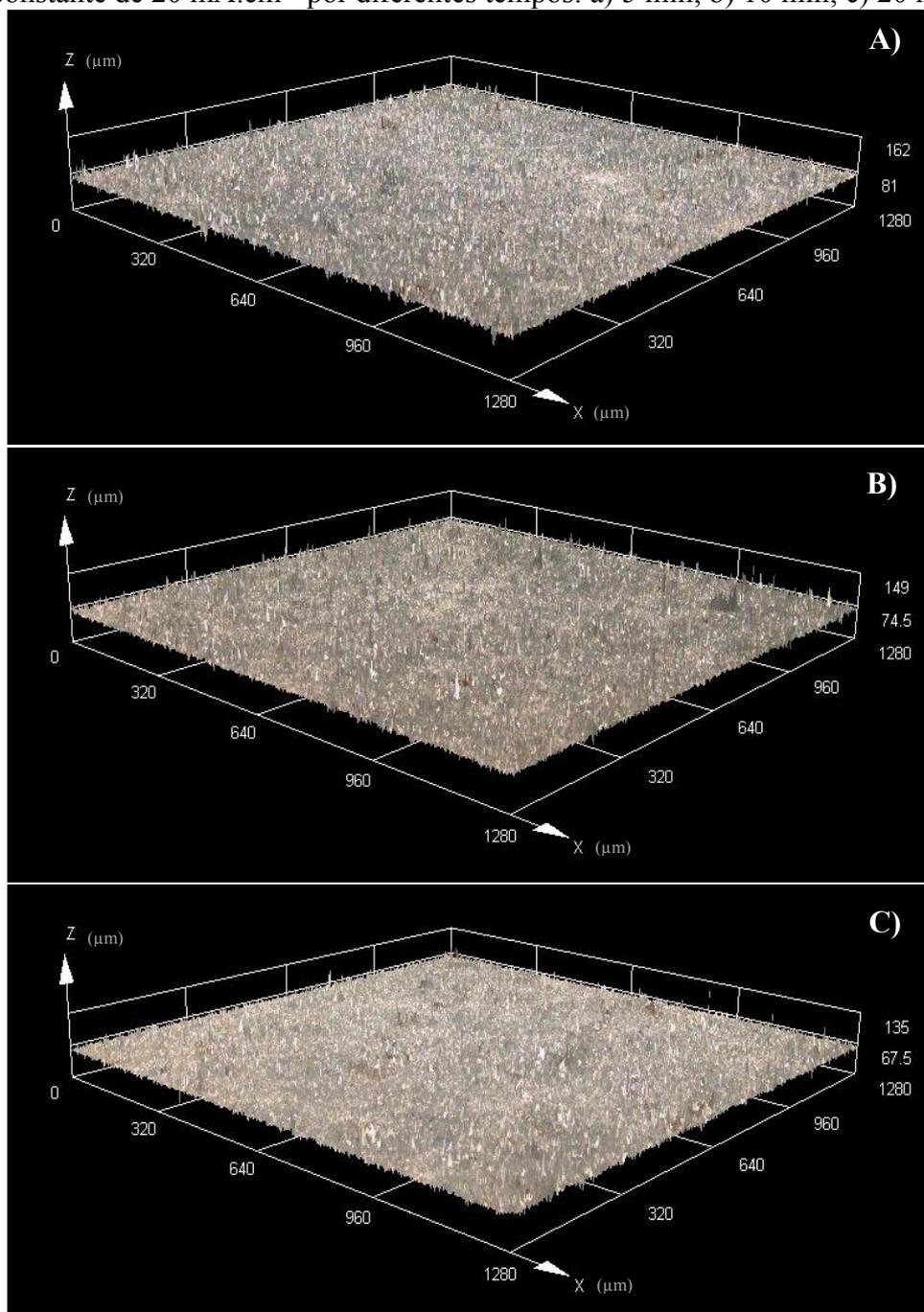
Condições	Rugosidade média (Ra) (μm)
5 mA.cm <sup>-2</sup>	2,7 ± 0,3
10 mA.cm <sup>-2</sup>	2,2 ± 0,3
20 mA.cm <sup>-2</sup>	2,8 ± 0,2

Fonte: Elaboração própria.

- e) O efeito do tempo para densidade de corrente constante (eletrólito de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup>)

O efeito do tempo de anodização em densidade de corrente constante de 20 mA.cm<sup>-2</sup> no eletrólito 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> sobre a rugosidade superficial dos filmes anódicos são apresentados na Tabela 19 e os perfis de rugosidade são exibidos na Figura 38. Nota-se que, apesar da rugosidade média apresentar valores próximos, considerando os desvios das medidas, há uma tendência de diminuição da rugosidade superficial para longas durações de tratamento (20 minutos), comparativamente ao tempo de 10 minutos e principalmente ao período de tempo mais curto (5 minutos). Apesar da instabilidade associada à duração do processo, nestas condições, para o tempo mais longo de tratamento, houve a redução no índice de porosidade (Tabela 9) e a camada mostrou-se menos rugosa (Tabela 19). Entretanto, a irregularidade superficial e a falta de homogeneidade entre filme-substrato foram mais acentuadas (Figura 38) e, provavelmente, foram fatores determinantes para a ausência de passividade frente à corrosão apresentada por esta camada durante os ensaios eletroquímicos (seção 5.1).

Figura 38 – Imagens de CLSM mostrando o perfil de rugosidade da liga AZ31B anodizada em solução de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com densidade de corrente constante de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes tempos: a) 5 min; b) 10 min; c) 20 min.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 19 – Rugosidade média para amostras da liga AZ31B na condição anodizada em solução de 1,0 M NaOH + 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com densidade de corrente constante de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes tempos.

Condições	Rugosidade média (Ra) (μm)
5 min	2,8 ± 0,2
10 min	2,7 ± 0,3
20 min	2,5 ± 0,2

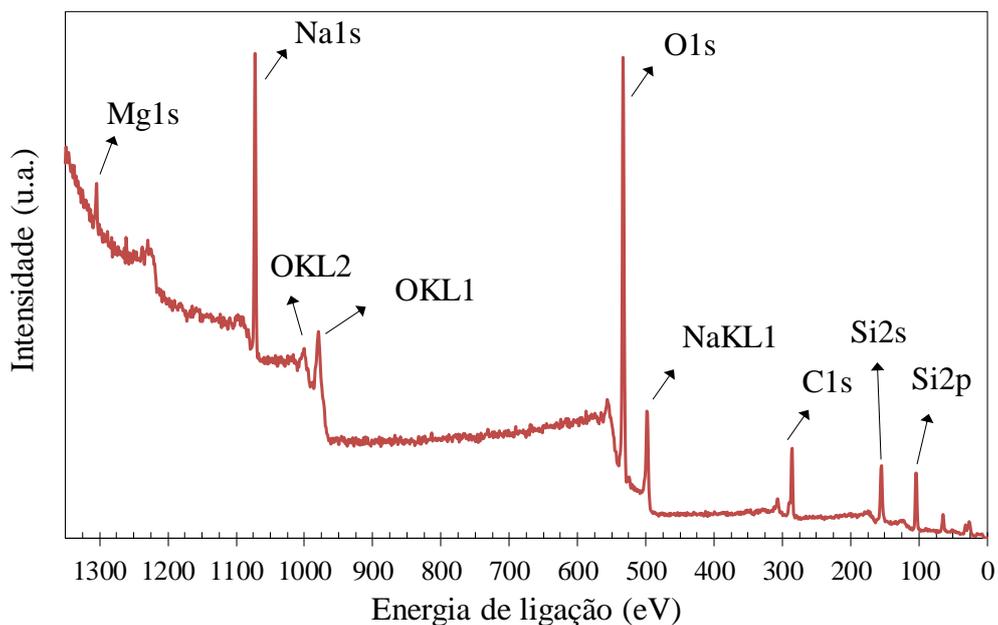
Fonte: Elaboração própria.

### 5.3 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

#### 5.3.1 – Espectros de ampla varredura

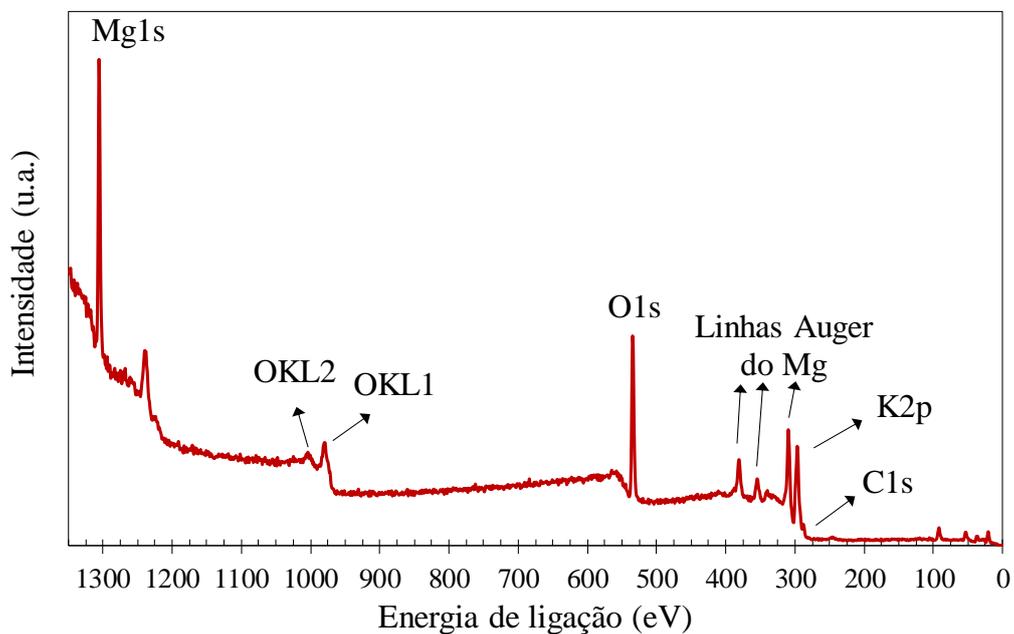
Inicialmente, são apresentados alguns resultados obtidos a partir de espectros de ampla varredura (*survey*). Na Figura 39 é mostrado um exemplo de espectro de ampla varredura obtido para a amostra anodizada em solução 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 60 V por 5 minutos. Observam-se picos do Mg1s, Na1s, O1s e Si2p. Além disso, há também picos Auger do oxigênio e sódio, além de C1s, o qual é devido à contaminação da superfície (carbono adventício). O resultado indica a incorporação de sódio e silício à superfície anodizada. A penetração da radiação é da ordem de 2 nm a 10 nm na análise de XPS. Assim, o filme anódico é composto por Mg, Na, O e Si. Resultados semelhantes foram obtidos para as demais condições de anodização mostradas na Tabela 20 e por isso os espectros não são aqui apresentados. A exceção é para a condição de anodização em solução de 1,0 M KOH para a qual a camada anodizada contém potássio, oxigênio e magnésio (espectro mostrado na Figura 40). Além disso, para as condições de anodização em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 80 V foi também identificada presença de pequena quantidade de alumínio na camada anodizada para todos os tempos de tratamento. A Tabela 20 mostra a composição observada para a amostra anodizada a 80 V por 5 minutos na solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Os espectros de ampla varredura para todas as condições, seguindo a mesma organização das seções anteriores, são mostrados na seção do Apêndice, especificamente nas Figuras 58, 64, 70, 76 e 81.

Figura 39 – Espectro de XPS de ampla varredura para amostra anodizada em solução 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a 60 V por 5 minutos



Fonte: Elaboração própria.

Figura 40 – Espectro de XPS de ampla varredura para amostra anodizada em solução 1 M KOH a 60 V por 5 minutos.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 20 – Concentração atômica dos principais componentes na superfície das amostras anodizadas em diferentes eletrólitos a uma tensão constante de 60 V por 5 minutos. Resultados obtidos a partir dos espectros de XPS de ampla varredura (*survey*).

Condições	Mg1s	Na1s	K2p	O1s	Si2p	Al2p
1,0 M KOH	21,0	----	22,1	56,9	----	----
1,0 M NaOH	13,5	36,4	----	50,1	----	----
0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1,9	18,7	----	59,6	19,8	----
1,0 M NaOH+0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,7	30,6	----	57,6	11,1	----
80 V – 5 minutos	53,7	9,3	----	31,6	5,0	0,4

Fonte: Elaboração própria.

### 5.3.2 – Espectros de alta resolução

A constituição química da superfície das camadas anodizadas foi avaliada por meio da análise dos espectros de alta resolução para os orbitais de ligação Mg1s, O1s, Na1s, Si2p, Al2p e K2p (este último apenas para a anodização em solução de 1,0 M KOH a 60 V por 5 minutos).

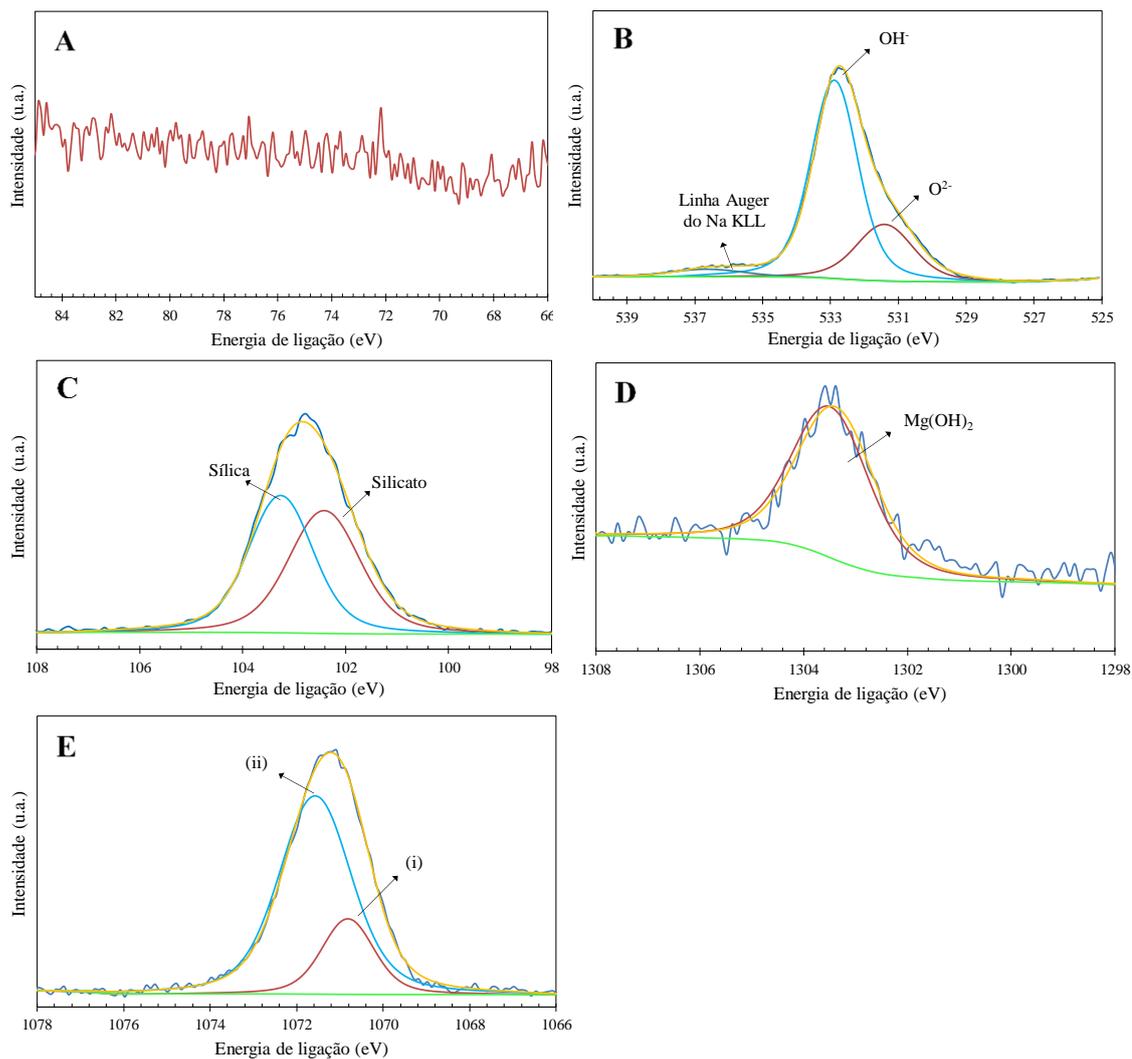
Espectros de alta resolução obtidos para a condição de anodização em solução de 0,5 M de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 60 V por 5 minutos são mostrados na Figura 41. Os demais espectros de alta resolução bem como os dados quantitativos para cada uma das condições experimentais testadas são mostrados na seção do Apêndice, que está subdividido de acordo com as condições experimentais mostradas nos fluxogramas apresentados na Figura 10 da seção 4.2. De fato, estes espectros foram muito semelhantes e, por isso, não são aqui apresentados. Desta maneira, na seção A do Apêndice, por exemplo, são apresentados dados quantitativos de cada componente deconvoluído a partir dos espectros de alta resolução do Si2p (Tabela 26), Na1s (Tabela 27), O1s (Tabela 28) e Mg1s (Tabela 29) para a liga AZ31B anodizada a 60 V por 5 minutos em diferentes eletrólitos.

O sinal do Al2p (Figura 41a) não foi identificado para a condição anodizada em 0,5 M de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 60 V por 5 minutos. Na região do O1s (Figura 41b) o espectro foi deconvoluído com dois componentes, sendo que o componente de energia mais baixa foi atribuído ao O<sup>2-</sup> e o componente em energia mais alta ao OH<sup>-</sup>. Percebe-se que a região é próxima do pico Auger do sódio (Na KLL) (Figura 41b). As ligações do tipo hidróxido (OH<sup>-</sup>) estavam presentes em maior porcentagem atômica em relação ao óxido (O<sup>2-</sup>), como é mostrado na Tabela 28 da seção A do Apêndice. O espectro do Si2p foi

deconvoluído com dois componentes, sendo o de energia mais baixa atribuído a ligações do tipo silicato e o componente em energia mais alta foi atribuído a ligações Si-O na estrutura da sílica. O espectro do Mg1s apresentou apenas um componente, o qual foi atribuído ao Mg(OH)<sub>2</sub>. O espectro do Na1s foi deconvoluído com dois componentes, sendo o de mais alta energia referente a espécies de Na<sup>+</sup>, tais como em Na<sub>2</sub>O. O componente de energia mais baixa pode ser atribuído a um ligante entre o substrato e o filme de silicato de sódio, conforme relatado por outros autores (Burstein e Souto, 2004; Lopez-Garrity e Frankel, 2014; Oliveira, Antunes e Páez, 2018).

Para algumas condições dois componentes foram observados no espectro do Mg1s, sendo um com energia de ligação por volta de 1302 eV e o outro em energias um pouco mais altas, entre 1305 e 1315 eV, dependendo da condição. O componente em energia mais baixa foi atribuído ao MgO, enquanto o componente em energia mais alta foi atribuído ao Mg(OH)<sub>2</sub>, o qual sempre estava presente em maior quantidade na camada anodizada. Não houve diferenças significativas em relação aos componentes observados para as regiões do Si2p e Na1s.

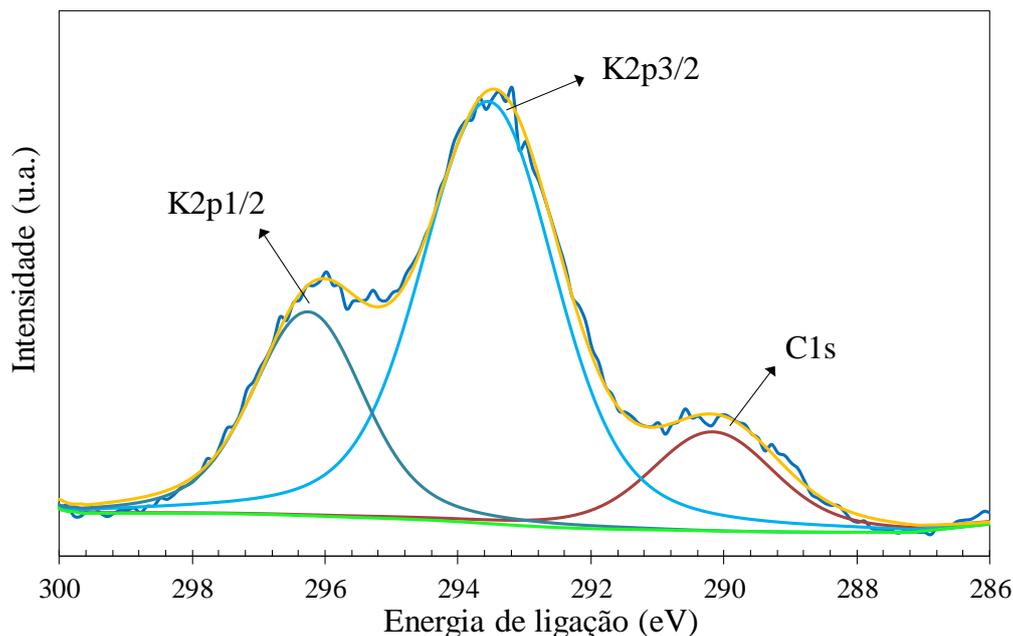
Figura 41 – Espectros de XPS de alta resolução da amostra anodizada em solução de 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a 60 V por 5 minutos: a) Al2p; b) O1s; c) Si2p; d) Mg1s; e) Na1s.



Fonte: Elaboração própria.

Uma diferença de composição química das camadas anodizadas é a presença do potássio no filme anódico da amostra obtida em solução de KOH a 60 V por 5 minutos. Assim, o espectro de alta resolução na região do K2p foi adquirido para esta amostra, sendo apresentado na Figura 42. Observa-se que a região do K2p é próxima à do C1s. O espectro do K2p apresenta um duplete característico relativo à ligação do potássio em compostos como  $\text{K}_2\text{O}$  e KOH, sendo o pico de energia mais alta referente ao  $\text{K}2p_{1/2}$  e o de energia mais baixa ao  $\text{K}2p_{3/2}$ .

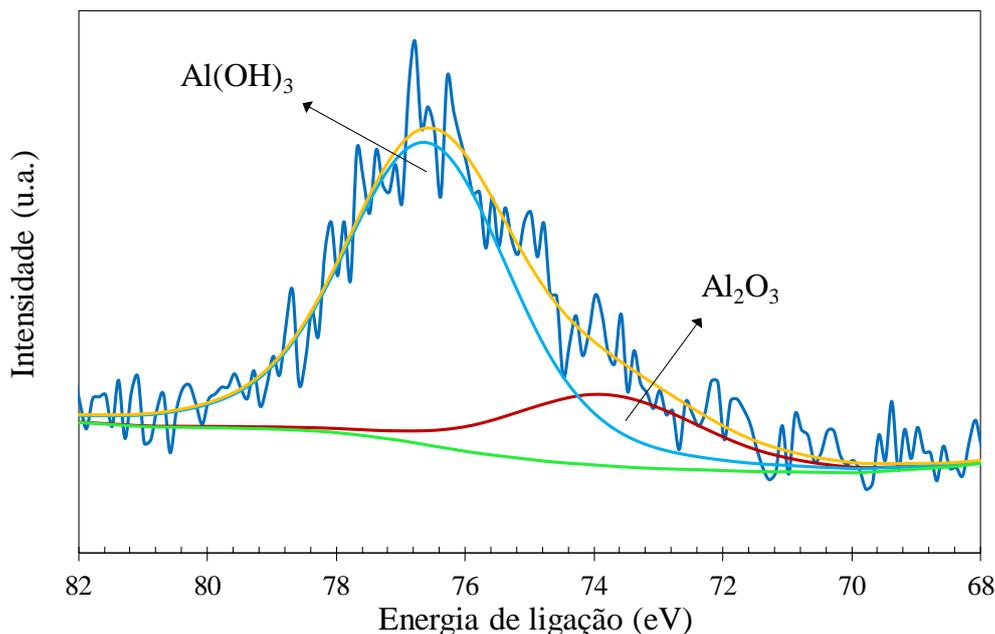
Figura 42 – Espectro de XPS de alta resolução do K2p para a amostra anodizada em solução 1,0 M KOH a 60 V por 5 minutos.



Fonte: Elaboração própria.

O sinal do Al2p foi detectado apenas nas camadas anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 80 V por todos os tempos avaliados. Um exemplo de espectro do Al2p é mostrado na Figura 43, para a condição de 80 V por tempo de 5 minutos. O espectro foi deconvoluído em dois componentes, sendo que o de energia mais baixa foi atribuído ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o de energia mais alta ao Al(OH)<sub>3</sub>, o qual estava presente em maior porcentagem atômica para todas as condições de anodização a 80 V. A causa da presença do alumínio apenas na camada anodizada em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 80 V provavelmente está relacionada a alta temperatura gerada na superfície do eletrodo (próximas a 2250 °C) durante o processo de anodização, especialmente em tensões elevadas (Sankara Narayanan, Park e Lee, 2014). Então, o calor intenso pode ter provocado um aumento na difusividade do alumínio em direção à superfície que, por sua vez, participou do mecanismo de formação do recobrimento.

Figura 43 – Espectro de XPS de alta resolução do Al2p para a amostra anodizada em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tensão constante de 80 V por 5 minutos.



Fonte: Elaboração própria.

## 5.4 – Técnicas de varredura eletroquímica

### 5.4.1 – Microscopia eletroquímica de varredura

As análises de SECM foram conduzidas com a liga AZ31B na condição polida e na condição anodizada em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos e sob diferentes densidades de corrente. A escolha destas condições baseou-se nos resultados preliminares obtidos (seções 5.1, 5.2 e 5.3), uma vez que esses parâmetros possibilitaram camadas anodizadas com melhor controle da degradação e suas características morfológicas foram mais uniformes comparativamente às outras condições.

Os mapas de SECM são mostrados na Figura 44. Os ensaios foram conduzidos na condição de potencial de circuito aberto, então, simulou-se um processo de corrosão espontânea do material, o qual é experimentado por dispositivos metálicos implantáveis. A sonda foi configurada para detecção de hidrogênio, proveniente da reação de oxidação, no potencial de 0 V<sub>Ag/AgCl</sub>, como descrito na seção 4.6.1. A escala de corrente mostrada ao lado direito de cada mapa está associada ao fluxo de H<sub>2</sub> detectado pela sonda. Deste modo, correntes mais altas estão relacionadas com uma geração mais intensa de H<sub>2</sub> vindo da superfície da liga AZ31B e, assim, indicam a ocorrência de processo de corrosão mais acentuado, devido à dissolução da liga de magnésio.

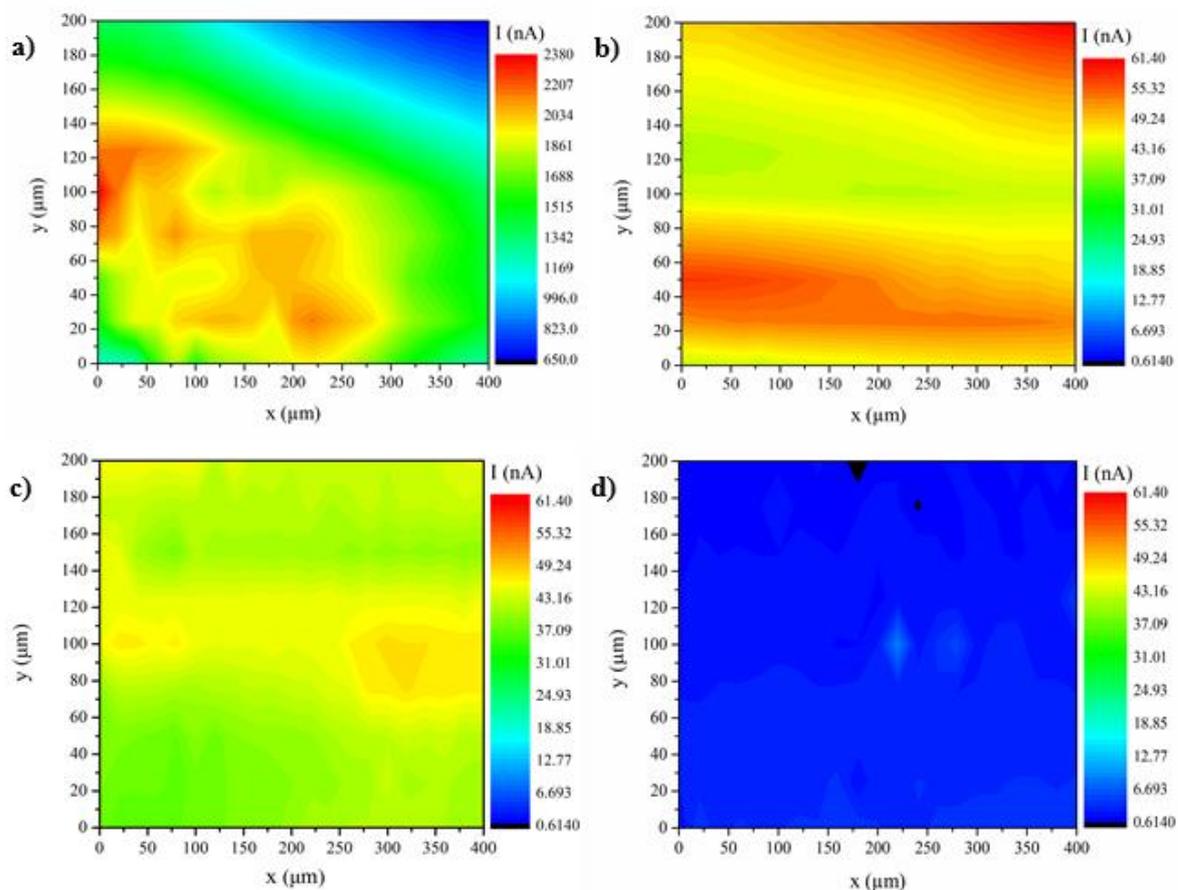
A dissolução local é muito mais pronunciada na liga AZ31B quando na condição polida (Figura 44a), isso pode ser observado pela escala de corrente mais elevada em toda a área examinada. A anodização, com os parâmetros de processo escolhidos, levou a uma redução acentuada da taxa de dissolução. Isso pode ser explicado pelo efeito de barreira promovido pela camada anodizada, inibindo o acesso do eletrólito ao substrato. A medida da corrente da liga AZ31B polida diminuiu aproximadamente duas ordens de grandeza após a anodização.

Dentre as condições anodizadas, nota-se que, após a normalização da corrente em função da amostra com maior taxa de dissolução, a amostra de  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  (Figura 44b) possui valores mais altos de corrente comparativamente às outras praticamente em toda a área monitorada.

A técnica de SECM é muito sensível a defeitos em superfícies revestidas (Tefashe *et al.*, 2015). A corrente mais marcante exibida pela amostra de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  (Figura 44c) em relação a amostra de  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  (Figura 44d) sugere que a área examinada apresenta mais sítios locais onde há a formação de  $\text{H}_2$  e, por isso, existe maior degradação do substrato.

Ainda, o caráter local da técnica é capaz de detectar espécies em pontos defeituosos de um recobrimento, como é o caso da inspeção da camada anodizada formada em  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Como visto na seção 5.2, a respeito dos aspectos morfológicos do filmes de óxido, a superfície anodizada é naturalmente heterogênea e pode sofrer variações de rugosidade, no tamanho médio dos poros decorrentes da liberação de gás e microtrincas devido a mudanças bruscas de temperatura durante a formação da camada (Durdu, Aytaç e Usta, 2011; Sankara Narayanan, Park e Lee, 2014). Portanto, o fluxo de  $\text{H}_2$  detectado pela sonda depende dessas imperfeições locais. A resposta da atividade eletroquímica local destas camadas anodizadas dão ainda mais suporte ao comportamento eletroquímico observado nos ensaios de polarização potenciodinâmica (Figura 17 e Tabela 8) e espectroscopia de impedância eletroquímica (Figura 23 e Tabela 13), além de serem apoiados pelas características morfológicas indicadas pelas técnicas de microscopia (Figura 30).

Figura 44 – Imagens de SECM da superfície da liga de magnésio AZ31B na condição polida (a) e anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com diferentes densidades de corrente constante: b) 5 mA.cm<sup>-2</sup>; c) 10 mA.cm<sup>-2</sup>; e d) 20 mA.cm<sup>-2</sup>. Mapas adquiridos pelo modo SG/TC com varredura de sítios de H<sub>2</sub> em solução de PBS.



Fonte: Elaboração própria.

#### 5.4.2 – Técnica de varredura por sonda Kelvin

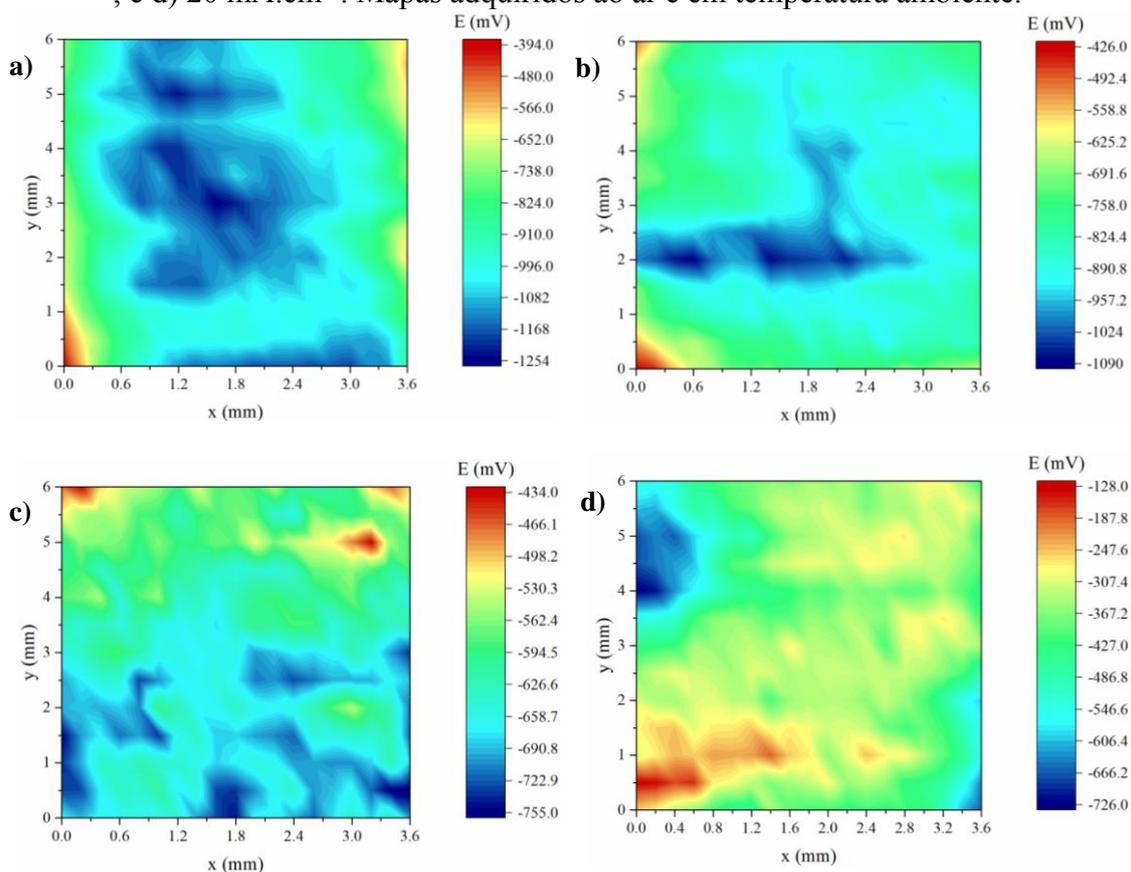
A distribuição dos potenciais foi mensurada pela técnica de SKP sobre a superfície da liga AZ31B na condição polida e na condição anodizada em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos e sob diferentes densidades de corrente. As camadas anodizadas foram produzidas tendo em vista os parâmetros de processo escolhidos previamente. Os mapas de SKP da liga AZ31B polida e anodizada em diferentes densidades de corrente são apresentados na Figura 45.

O potencial Volta de superfície está relacionado à função trabalho e mudanças na energia eletrônica. Dessa maneira, potenciais mais elevados são atribuídos a um aumento da função trabalho, assim, mais energia é requerida para remover elétrons de regiões da superfície, durante a varredura (Wang *et al.*, 2006). O filme de óxido formado espontaneamente na superfície da liga de magnésio que, por sua vez, é

considerado fracamente protetor, tem a distribuição de potencial apresentada na Figura 44a. Percebe-se que há uma grande diferença entre os potenciais em regiões catódicas e regiões anódicas na área examinada e, ainda, nota-se a presença de uma região com valores de potencial muito negativos no centro do mapa de SKP. Essa larga diferença de potenciais em regiões da superfície atua como uma força motriz para o surgimento de fenômenos de corrosão (Talha *et al.*, 2019).

Por outro lado, as camadas anodizadas apontaram uma distribuição de potenciais mais uniforme e pareceram atenuar a grande diferença de potencial entre regiões catódicas e anódicas. Como esperado, o recobrimento anodizado em  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  indicou potenciais mais nobres e uma distribuição de potenciais mais homogênea comparativamente às outras condições anodizadas, respaldando a tendência sugerida pela análise de SECM (Figura 44).

Figura 45 – Distribuição de potenciais obtidos por SKP da liga de magnésio AZ31B na condição polida (a) e anodizadas por 5 minutos em solução de  $1,0 \text{ M NaOH} + 0,5 \text{ M Na}_2\text{SiO}_3$  com diferentes densidades de corrente constante: b)  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; c)  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; e d)  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Mapas adquiridos ao ar e em temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração própria.

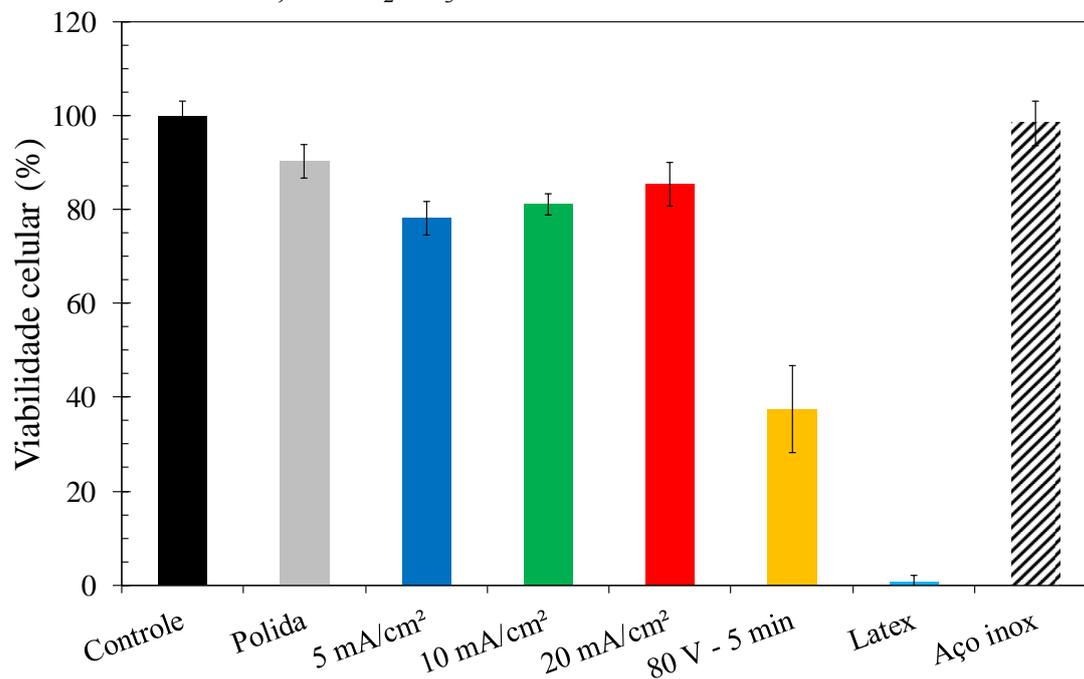
## 5.5 – Ensaios de citotoxicidade

A partir dos ensaios preliminares descritos nas seções 5.1, 5.2 e 5.3 foram definidas as condições de anodização para a sequência dos experimentos. Escolheu-se, então, a condição de anodização baseada na solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, sob diferentes densidades de correntes e pelo tempo de 5 minutos. Essa seleção foi baseada no comportamento eletroquímico mais estável e aspecto morfológico mais regular, comparativamente às outras amostras. Uma vez que os filmes anodizados em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> em tensão constante de 80 V por diferentes períodos apresentaram alterações na composição química (seção 5.3), para efeito de comparação, decidiu-se investigar a resposta biológica destas camadas também.

Os ensaios de citotoxicidade *in vitro* foram realizados conforme descrito na seção 4.7. Os resultados são apresentados na Figura 46. Observa-se que a condição polida e todas as condições anodizadas apresentaram viabilidade celular acima de 70%, sendo consideradas não-citotóxicas de acordo com a metodologia empregada no ensaio. Dentre as amostras anodizadas, a maior viabilidade celular foi promovida pela amostra de 20 mA.cm<sup>-2</sup>, embora a diferença entre as respostas destas condições não seja significativa, considerando os desvios.

Entretanto, a amostra anodizada em tensão constante de 80 V por 5 minutos na mesma solução, apresentou uma resposta biológica considerada citotóxica, uma vez que sua viabilidade celular se manteve abaixo de 70%. Este resultado pode ser decorrente da presença de alumínio na composição química dos filmes de óxido formados no potencial de 80 V. Autores tem relatado que acima de determinados teores o alumínio é tóxico (Ferreira *et al.*, 2008; Witte *et al.*, 2007, 2008). Outro fator que pode ter contribuído para a baixa atividade celular é a rugosidade elevada desta condição (Tabela 17 e Figura 36). Cipriano *et al.*, (2017) conduziram um estudo sistemático sobre a anodização da liga de magnésio e seus efeitos sobre a degradação e o desempenho biológico dos recobrimentos e, segundo os autores, existiu uma clara redução da adesão celular para superfícies muito rugosas. A rugosidade, quando elevada, provoca menor região de contato entre as células e o substrato, ocasionando aumento da tensão celular e, portanto, baixa viabilidade celular (Cipriano *et al.*, 2017).

Figura 46 – Viabilidade celular obtida a partir do ensaio de citotoxicidade *in vitro* para a liga AZ31B na condição polida e anodizada por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e em diferentes densidades de corrente.

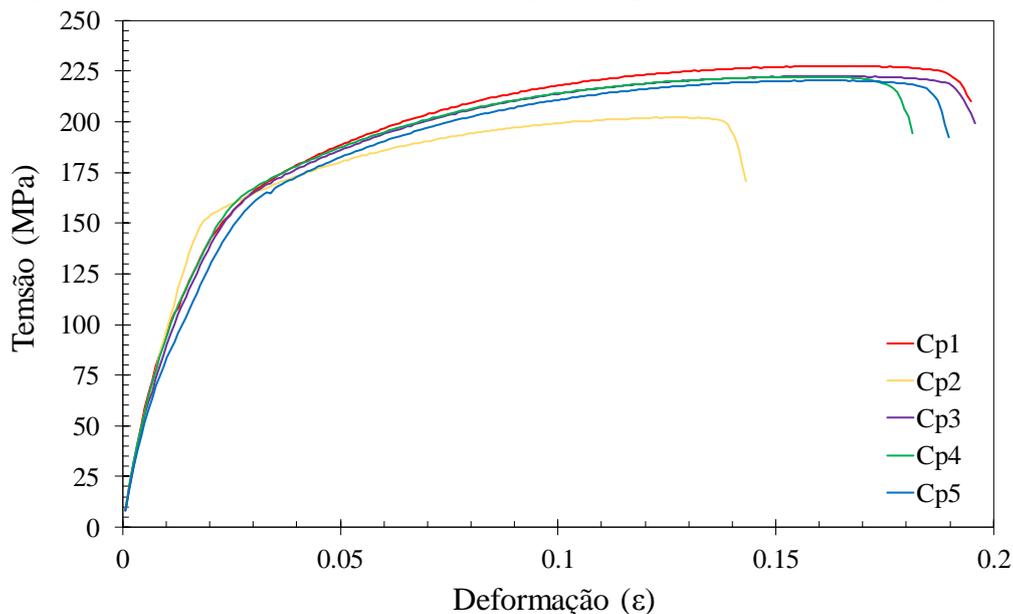


Fonte: Elaboração própria.

### 5.6 – Ensaio de fadiga e corrosão-fadiga

Inicialmente, foram realizados ensaios de tração da liga AZ31B na condição como-recebida a fim de avaliar seu limite de resistência à tração. As curvas tensão de engenharia x deformação de engenharia são mostradas na Figura 47. A partir daí foram definidos os valores de tensão a serem empregados nos ensaios de fadiga. Obteve-se um valor de  $223 \pm 5$  MPa para o limite de resistência à tração e limite de escoamento  $165 \pm 5$  MPa, o qual é compatível com o esperado para a liga AZ31B na condição de recebimento (chapa laminada a quente) (Nguyen *et al.*, 2014; Ugender, Kumar e Reddy, 2014).

Figura 47 – Curva tensão vs deformação para a liga AZ31B na condição polida.



Fonte: Elaboração própria.

A partir dos resultados obtidos nas seções anteriores, por meio das análises preliminares (ensaios eletroquímicos, caracterização morfológica e de composição química) e dos ensaios específicos (técnicas eletroquímicas de varredura e teste de citotoxicidade), a condição de anodização em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 20 mA.cm<sup>-2</sup> pelo tempo de 5 minutos foi selecionada para os ensaios de fadiga e corrosão-fadiga. A escolha é justificada pelo fato desta condição ter possibilitado um maior controle da degradação de acordo com os resultados dos ensaios eletroquímicos convencionais e locais. Corpos de prova da liga AZ31B na condição polida foram também ensaiados a fim de comparar o comportamento de fadiga da liga como-recebida com a condição de anodização selecionada.

Com base na norma ASTM F1801 materiais metálicos usados como implantes e empregados para aplicações temporárias (dispositivos de fixação) devem resistir a 10<sup>6</sup> ciclos de tensão durante ensaios de fadiga de alto ciclo. Esse seria um período de tempo suficiente para que o dispositivo biomédico atuasse durante o período de cicatrização de uma fratura. As aplicações das ligas de magnésio como implantes metálicos são planejadas para esse tipo de atuação. Sendo assim, definiu-se um limite de até 10<sup>6</sup> ciclos para os ensaios de fadiga conduzidos ao longo do projeto.

Para melhor visualização dos resultados de fadiga e corrosão-fadiga, optou-se por organizá-los em subseções.

a) Influência do meio corrosivo em corpos de prova polidos e anodizados

Na Figura 48 são apresentadas as curvas  $\sigma$ -N (tensão máxima aplicada em função do número de ciclos até a falha) obtidas para a condição polida para os ensaios ao ar e em solução de PBS a temperatura ambiente. Observa-se que houve uma redução do nível de tensão suportado pela liga AZ31B quando os ensaios foram conduzidos em PBS quando comparado ao ar. A resistência à fadiga para um número de ciclos de  $10^6$  foi reduzida de 142,5 MPa para 137,5 MPa. Para vidas em fadiga intermediárias a diferença de resistência à fadiga foi ainda mais significativa. Foi interessante observar que os ensaios realizados em PBS não apresentaram uma vida em fadiga intermediária entre 140 MPa para 137,5 MPa. Para a tensão de 140 MPa a máxima vida em fadiga foi de cerca de 69000 ciclos. Quando a tensão foi reduzida para 137,5 MPa, a vida em fadiga foi de  $10^6$  ciclos. Já para os ensaios ao ar o nível de tensão foi reduzido de 12,5 em 12,5 MPa a partir de um valor inicial máximo de 180 MPa até atingir a vida em fadiga de  $10^6$  ciclos em 142,5 MPa. Em PBS os intervalos de tensão foram de apenas 2,5 MPa entre cada ponto, iniciando em 142,5 MPa e terminando em 130 MPa, com a vida de  $10^6$  ciclos sendo alcançada em 137,5 MPa. Esses resultados sugerem que o efeito do ambiente foi marcante. Uma pequena variação da tensão cíclica aplicada leva a uma redução brusca da resistência à fadiga para os ensaios realizados em PBS.

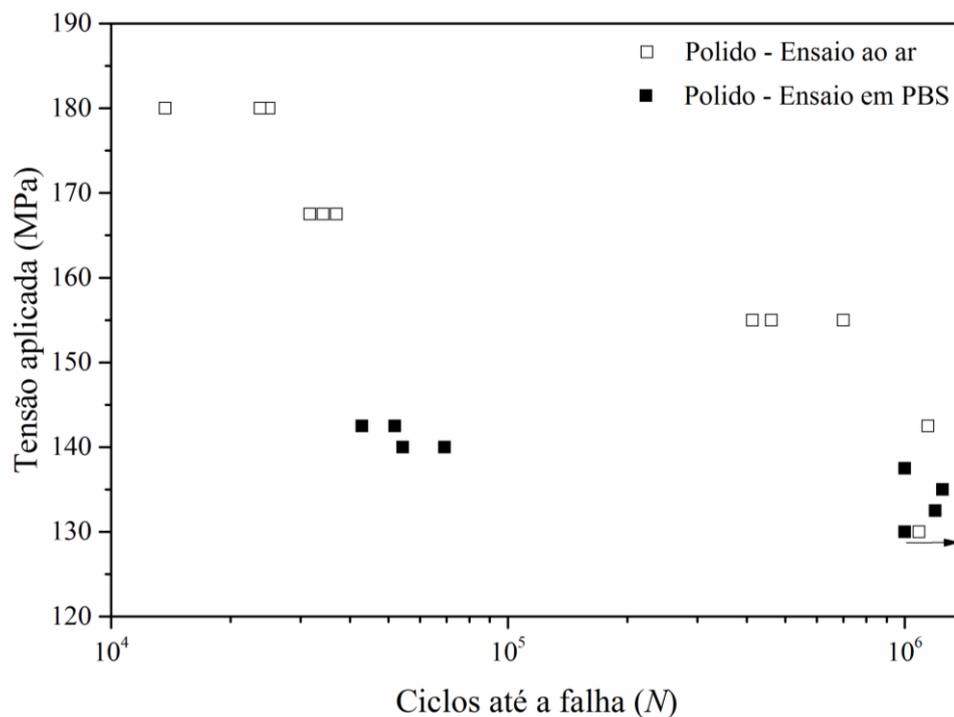
Um fato semelhante foi também observado por Nan *et al.* (2007) para a liga AZ31 submetida a ensaios de fadiga ao ar, cuja resistência à fadiga para um número de ciclos de  $10^6$  foi de 122,5 MPa. Uma pequena diferença de tensão de 2,5 MPa foi suficiente para reduzir de forma significativa a vida em fadiga (cerca de 600 vezes). Os autores atribuíram tal comportamento à relação entre microestrutura da liga e a facilidade de propagação das trincas de fadiga. A liga AZ31 é caracterizada por uma microestrutura composta pela fase  $\alpha$  (matriz de Mg- $\alpha$ ), um composto intermetálico do sistema Mg-Al-Zn de dureza elevada e, ao longo dos contornos de grão, há o aparecimento de precipitados de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (fase  $\beta$ ). De acordo com os autores, a trinca tende a nuclear nas fronteiras entre a fase  $\beta$  e o intermetálico Mg-Al-Zn. Quando o nível de tensão é mais baixo, a trinca é retida no intermetálico (Mg-Al-Zn) devido à sua elevada dureza. Entretanto, esse efeito deixa ser operante quando um pequeno aumento na tensão ocorre e, assim, a trinca cresce facilmente na fronteira entre o intermetálico e a matriz.

Em outra publicação, o mesmo grupo (Nan, Ishihara e Goshima, 2008) investigou o comportamento de corrosão-fadiga da liga de magnésio AZ31. Os autores utilizaram

solução de NaCl 3% (em massa) como meio corrosivo. Os resultados indicaram uma redução da resistência à fadiga em relação aos ensaios realizados ao ar. Para um número de ciclos de  $10^6$  a resistência à fadiga foi de cerca de 70 MPa no meio corrosivo e de 120 MPa ao ar. Este fato está relacionado à formação de pites quando a liga é submetida ao efeito combinado de tensões cíclicas e corrosão.

Os íons cloreto podem dissolver o filme parcialmente protetor, composto de  $Mg(OH)_2$ , o qual é naturalmente formado sobre as ligas de magnésio expostas ao ar, levando à formação de pites, os quais atuam como sítios preferenciais para a nucleação das trincas de fadiga (Potzies e Kainer, 2004; Song e Atrens, 1999). Ainda, os trabalhos de Eliezer *et al.* (2001) e de He *et al.* (2013) mostraram que a resistência à fadiga da liga de magnésio AZ31 foi reduzida de forma acentuada quando os ensaios foram realizados em soluções aquosas contendo íons cloreto quando comparada a ensaios ao ar. Especificamente, o trabalho de He *et al.* (2013) indica que a resistência à fadiga para  $10^6$  ciclos em ensaios ao ar foi de 122,5 MPa, enquanto para os ensaios conduzidos em solução de NaCl foi de 67,5 MPa. A formação de pites sobre a liga de magnésio e seu efeito de concentração de tensões durante a exposição do material aos esforços cíclicos foi associada ao mecanismo de falha por fadiga. Bhuiyan *et al.* (2008) também observaram um papel relevante da nucleação de pites na diminuição da resistência à fadiga das ligas de magnésio AZ61 ensaiada em solução de NaCl.

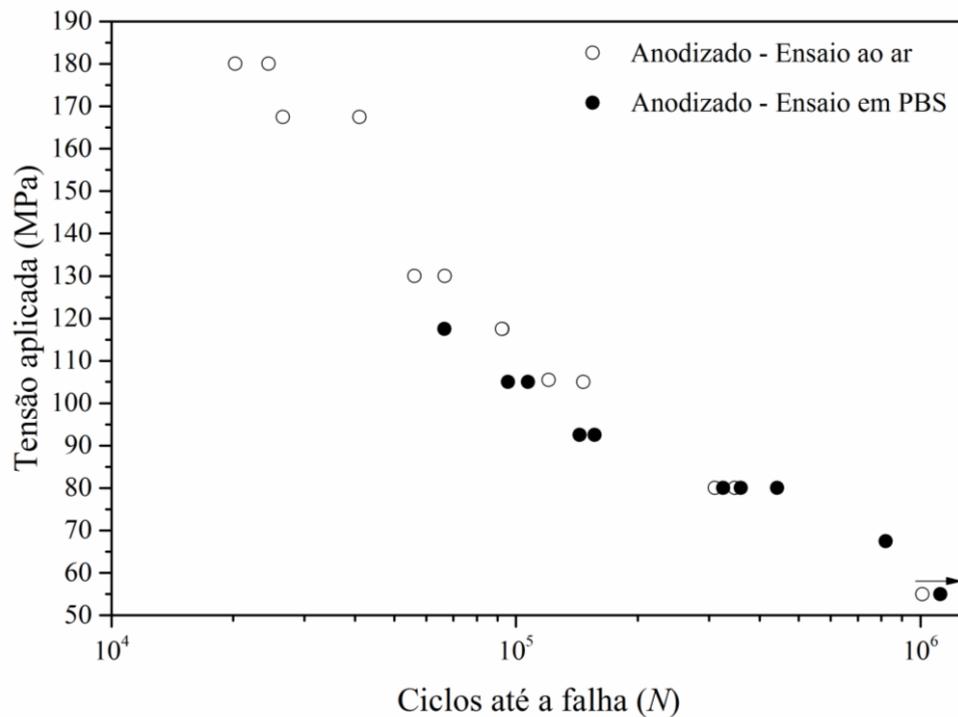
Figura 48 – Curvas  $\sigma$ -N da condição polida: ensaios ao ar e em solução de PBS a temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 49 são mostradas as curvas  $\sigma$ -N dos corpos de prova anodizados em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 20 mA.cm<sup>-2</sup> pelo tempo de 5 minutos para os ensaios realizados ao ar e em PBS a temperatura ambiente. O efeito do meio corrosivo foi menos significativo na liga anodizada quando comparada à liga na condição polida, em relação à redução da resistência à fadiga. Observa-se que há pouca diferença entre as vidas em fadiga para níveis de tensão abaixo de 130 MPa.

Figura 49 – Curvas  $\sigma$ - $N$  da condição anodizada em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 20 mA.cm<sup>-2</sup> por 5 minutos: ensaios ao ar e em solução de PBS a temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração própria.

Com o intuito de fornecer uma avaliação mais quantitativa da influência do ambiente sobre a resistência à fadiga da liga AZ31B foram utilizadas as equações (19) e (20) (He *et al.*, 2013). Na equação (19),  $y$  e  $x$  representam  $\log(\sigma_{m\acute{a}x})$  e  $\ln N$ , respectivamente, e  $\sigma_{m\acute{a}x}$  indica a tensão máxima aplicada, enquanto  $N$   o número de ciclos até a falha correspondente  tensão específica aplicada, e  $k$  e  $b$  são coeficientes. A equao (20) foi utilizada para calcular a reduo da tensão máxima suportada pelo material a um número específico de ciclos ( $R_{\sigma N}$ ), onde  $\sigma_{ar}$  e  $\sigma_{PBS}$  correspondem à tensão máxima para o ensaio conduzido ao ar e em PBS, respectivamente. O número de ciclos selecionado para o cáculo deste parâmetro foi de  $10^6$ . Os dados foram obtidos a partir de um ajuste logarítmico dos dados de  $\sigma$  e  $N$  obtidos experimentalmente. Com este ajuste foram determinadas as equaes de reta mostradas na Tabela 21. Os valores de  $R_{\sigma N}$  determinados para  $10^6$  ciclos são apresentados na Tabela 22.

$$y = k + bx \quad (19)$$

$$R_{\sigma N} = \left( \frac{\sigma_{ar} - \sigma_{PBS}}{\sigma_{ar}} \right) \times 100 \quad (20)$$

Tabela 21 – Equações de reta no formato  $\log(\sigma_{m\acute{a}x}) = k+b.\ln N$  obtidas a partir do ajuste logarítmico dos dados experimentais de  $\sigma_{m\acute{a}x}$  e  $N$  apresentados nas curvas da Figura 48 e Figura 49.

Condição	Equação
Polida – ar	$\log(\sigma_{m\acute{a}x}) = -7,894\ln N + 254,61$
Polida – PBS	$\log(\sigma_{m\acute{a}x}) = -1,336\ln N + 155,86$
Anodizada – ar	$\log(\sigma_{m\acute{a}x}) = -32,96\ln N + 501,26$
Anodizada – PBS	$\log(\sigma_{m\acute{a}x}) = -20,39\ln N + 340,47$

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 22 – Valores de  $R_{\sigma N}$  para as condições experimentais avaliadas

Condição	$\sigma_{ar}$ (MPa)	$\sigma_{PBS}$ (MPa)	$R_{\sigma N}$ (%)
Polida	144,6	137,4	5,6
Anodizada	45,9	58,8	-28,0

Fonte: Elaboração própria.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 22 observa-se que a resistência à fadiga para  $10^6$  ciclos foi reduzida em 5,6% para a liga AZ31B na condição polida, quando imersa em PBS. Por outro lado, a condição anodizada apresentou um incremento da resistência à fadiga para os ensaios realizados em PBS. O efeito do meio corrosivo foi, portanto, mais significativo, do ponto de vista de redução da resistência à fadiga, na liga sem a camada anodizada.

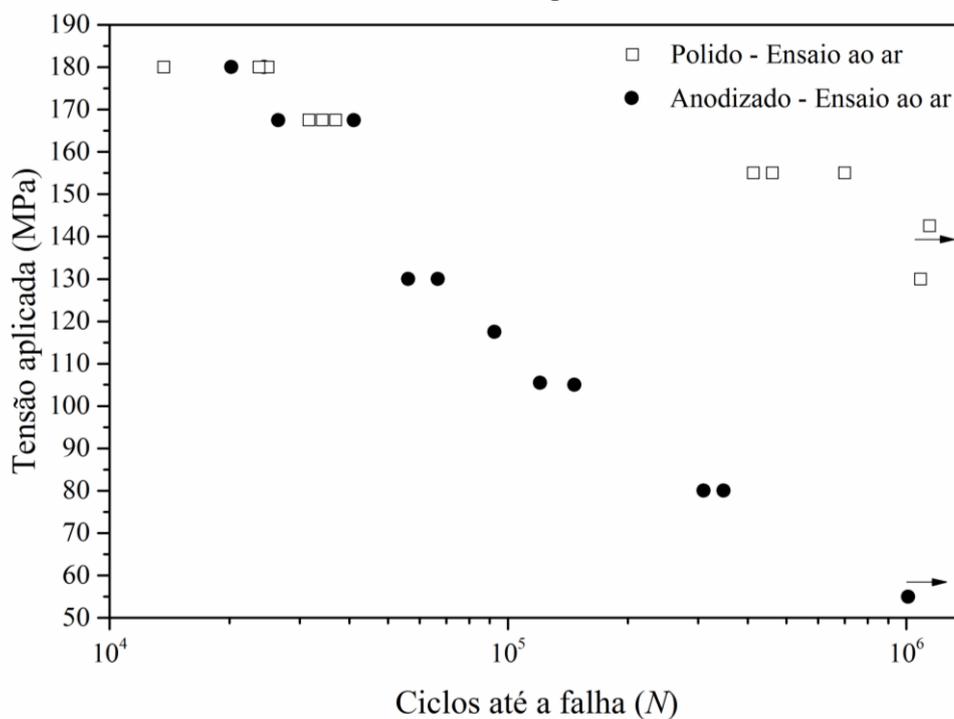
Este comportamento pode ter relação com a capacidade de proteção frente à corrosão conferida pela presença deste filme anódico. O tratamento de anodização, de maneira geral, proporcionou maior resistência à dissolução da liga AZ31B, como mostrado na seção 5.1 e, especialmente para esta condição, além da formação da região passiva e maior impedância eletroquímica do filme de óxido, Figura 17 e Figura 23, respectivamente, houve um maior grau de proteção local, como sugerido na seção 5.4 (Figura 45 e Figura 44). O principal mecanismo relacionado à falha por fadiga das ligas de magnésio expostas a um meio corrosivo é devido à formação de pites, conforme mencionado mais acima e relatado por diversos autores (Jafari, Singh Raman e Davies, 2015; Khan, Miyashita e Mutoh, 2015; Singh Raman, Jafari e Harandi, 2015). A camada anodizada suprimiria, assim, a ocorrência de pites, eliminando este mecanismo. Esta capacidade de proteção frente à corrosão de filmes anódicos sobre ligas de magnésio submetidas a ensaios de fadiga foi também considerada por Ross *et al.* (2000). Entretanto, quando se compara o comportamento de fadiga da condição anodizada com a condição polida em um mesmo meio corrosivo, o efeito promovido pela anodização fica mais evidente.

b) Influência da anodização em ensaios ao ar e em solução de PBS.

A Figura 50 apresenta as curvas  $\sigma$ - $N$  das condições polida e anodizada em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 20 mA.cm<sup>-2</sup> por 5 minutos para os ensaios conduzidos ao ar. A Figura 51 mostra as curvas obtidas com os ensaios realizados com os corpos de prova polidos e anodizados em solução de PBS a temperatura ambiente.

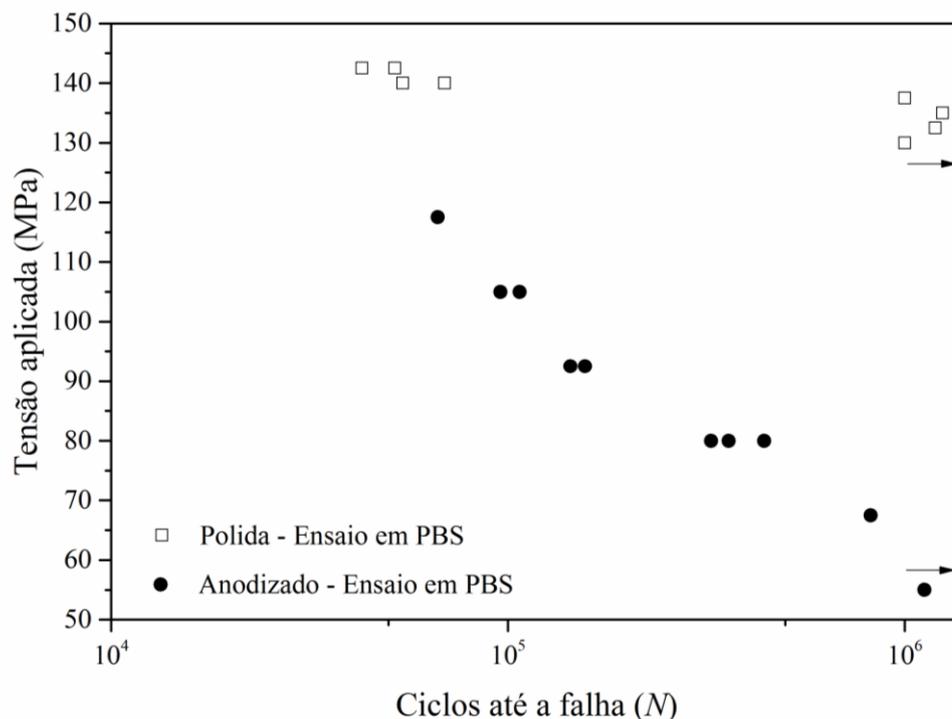
Em ambos os casos, observa-se a redução da resistência à fadiga da liga AZ31B anodizada comparativamente ao material apenas polido. Para ensaios conduzidos ao ar, houve queda da resistência à fadiga da condição anodizada em relação à polida em aproximadamente 61% para 10<sup>6</sup> ciclos de tensão. Para a condição em PBS essa queda foi similar, cerca de 60%.

Figura 50 – Curvas  $\sigma$ - $N$  das condições polida e anodizada em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 20 mA.cm<sup>-2</sup> por 5 minutos: ensaios ao ar.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 51 – Curvas  $\sigma$ -N das condições polida e anodizada em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 20 mA.cm<sup>-2</sup> por 5 minutos: ensaios em solução de PBS a temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração própria.

É interessante notar, no entanto, que a redução da resistência à fadiga é mais marcante para os níveis mais baixos de tensão máxima aplicada durante os ensaios. Para as tensões mais elevadas a diferença de resistência à fadiga é menos significativa. Este tipo de comportamento é associado na literatura a uma influência mais marcante da nucleação da trinca de fadiga sobre a falha prematura do material do que da propagação da trinca (Hilpert e Wagner, 2000). Assim, os resultados aqui obtidos indicam que a presença do filme anódico facilitou a nucleação das trincas de fadiga. Khan *et al.* (2008) chamaram a atenção para este fato.

Em seu trabalho, Khan *et al.* (2008) observaram um efeito significativo da presença de camadas anodizadas de diferentes espessuras sobre a etapa de nucleação das trincas de fadiga para a liga de magnésio AM60. Ainda, o fato de que o filme anódico possui uma espessura pequena em relação à seção transversal do corpo de prova usado nos ensaios de fadiga faz com que sua influência sobre a etapa de crescimento e propagação das trincas de fadiga seja pequena. A etapa de nucleação da trinca, por sua vez, é definida de maneira significativa pela superfície da peça. Sendo assim, a camada anodizada afeta especialmente o número de ciclos necessário para nucleação da trinca

de fadiga. Um comportamento similar foi relatado por Kim *et al.* (2003) para filmes cerâmicos duros sobre aços Cr-Mo-V.

O efeito da anodização sobre o comportamento de fadiga de ligas de titânio e de alumínio foi investigado por alguns autores. Costa *et al.* (2006) verificaram uma redução de quase noventa por cento da vida em fadiga da liga Ti-6Al-4V anodizada em relação à liga base para ensaios realizados ao ar. Shih, Lee e Jhou (2014) observaram a resistência à fadiga da liga de alumínio 7075-T73 diminuir significativamente após o tratamento de anodização. Este comportamento foi associado a características microestruturais do material. A anodização promoveu a formação de partículas contendo silício e de partículas de Al-Fe na interface filme anódico/metál, as quais se constituíram em sítios para nucleação de diversas trincas de fadiga durante o carregamento cíclico.

De acordo com Lee, Jeong e Kim (2012) o efeito adverso da anodização sobre a vida em fadiga das ligas metálicas é devido à característica intrínseca de fragilidade e porosidade da camada de óxido formada durante o tratamento. Ainda, segundo outros autores, a espessura da camada anodizada é um fator importante para o comportamento de fadiga do material. Camadas mais espessas são associadas a uma redução gradual da resistência à fadiga em virtude da introdução de defeitos adicionais no filme anódico, além de irregularidades em sua interface com o substrato metálico (Lonyuk, Apachitei e Duszczuk, 2007).

Shiozawa *et al.* (2001) relataram uma redução de até 20% da resistência à fadiga da liga de alumínio 2024-T6 anodizada. Os autores atribuíram tal comportamento à formação de muitas trincas durante os estágios iniciais de fadiga, as quais seriam induzidas por fissuras no filme anódico, atuando como concentradores de tensão. Além dos defeitos da camada de óxido atuarem como concentradores de tensão, reduzindo a resistência à fadiga de metais anodizados. Outros efeitos adversos mencionados na literatura são a introdução de tensões superficiais de tração decorrentes do processo de oxidação do metal e o amolecimento superficial devido à geração de calor durante a formação do filme de óxido. As ligas de magnésio podem ser particularmente sujeitas a tais ações, pois o filme de óxido de magnésio produzido durante anodização tem alto calor específico de formação e um desalinhamento cristalográfico significativo com o metal (Yerokhin *et al.*, 2004).

Tendo em vista a literatura disponível, nota-se que a influência da anodização sobre o comportamento de fadiga de ligas de magnésio ainda foi pouco explorada. Existem, entretanto, alguns relatos bastante úteis, os quais auxiliam a explicar os

resultados obtidos no presente trabalho. Mutoh, Bhuiyan e Sajuri (2008) investigaram o comportamento de fadiga e corrosão-fadiga da liga de magnésio AZ61. O material foi testado sem nenhum revestimento e também nas condições anodizada, com revestimento de conversão química isento de cromo (não especificado no trabalho) e com o revestimento de conversão química (camada intermediária) mais uma camada de tinta. Os autores tinham como foco aplicações na área automotiva. Os resultados indicaram uma redução da resistência à fadiga da liga anodizada em relação ao material sem revestimento para os ensaios de corrosão-fadiga conduzidos em solução de NaCl 5% (em massa). A cobertura do filme anódico com a camada de tinta promoveu um aumento da resistência à fadiga em relação à superfície apenas anodizada.

Němcová *et al.* (2014) observaram diminuição da resistência à fadiga da liga AZ61 submetida ao tratamento PEO para formação de um filme de óxido. A redução foi atribuída às trincas no revestimento, rugosidade na interface filme de óxido/substrato e à presença de precipitados Al-Mn.

Em seus trabalhos Khan *et al.* (2008a;b) avaliaram o comportamento de fadiga da liga de magnésio AM60 anodizada. Eles observaram uma redução da resistência à fadiga da liga anodizada devido à presença de poros e trincas na camada anodizada, os quais não promoveram proteção adequada contra a penetração do meio corrosivo. A ação de nucleação das trincas de fadiga nos defeitos da camada anodizada foi mais intensa quando a espessura do filme anódico aumentou. Os autores sugeriram uma espessura ótima para a camada anodizada de modo a minimizar o efeito prejudicial da presença do filme de óxido sobre o comportamento de fadiga da liga de magnésio.

Ceschini *et al.* (2017) investigaram o comportamento de corrosão-fadiga de uma liga de magnésio com adição de Nd e Gd (EV31A) após formação de um filme anódico pelo método de oxidação eletrolítica a plasma. Os autores observaram uma redução de no máximo 15% na resistência à fadiga da liga submetida ao tratamento PEO. Esta redução foi considerada pequena e atribuída à característica de boa compactação e aderência do filme de óxido ao substrato metálico. Ainda segundo os autores, um tratamento de jateamento após o processo PEO pode aprimorar a resistência à fadiga da liga de magnésio ao remover os poros maiores da camada mais externa do filme de óxido, o qual possui uma estrutura estratificada e é mais compacto próximo ao substrato. A informação mais relevante trazida pelos resultados de Ceschini *et al.* (2017) é que o filme anódico pode ter um efeito prejudicial sobre o comportamento de fadiga das ligas de magnésio, dependendo de sua condição de compactação e aderência ao

substrato. Neste sentido, o controle da porosidade intrínseca da camada de óxido exerce papel importante no aprimoramento da resistência à fadiga. Esta indicação foi confirmada por Yerokhin *et al.* (2004). Estes autores empregaram um processo PEO aprimorado para promover menos distorção térmica do substrato metálico (liga Mg-Al-Zn) e a formação de uma camada densa e uniforme. A resistência à fadiga foi compatível com a do material sem tratamento.

A integridade do filme anódico, sua compactação e uniformidade são, portanto, aspectos essenciais para o comportamento de fadiga das ligas metálicas anodizadas. As curvas  $\sigma$ -N apresentadas confirmam as indicações da literatura de que o tratamento de anodização reduz a resistência à fadiga da liga metálica. Este efeito foi observado para a liga AZ31B. Além disso, o efeito do meio corrosivo sobre o comportamento de fadiga do material anodizado foi apenas incipiente. O principal fator de influência e de redução da resistência à fadiga não foi o ambiente do ensaio, mas sim a presença da camada anodizada. Muito embora utilizando a condição de anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 20 mA.cm<sup>-2</sup> por 5 minutos para a execução dos ensaios cíclicos, foi observado um efeito hostil do tratamento de anodização sobre o comportamento de fadiga da liga AZ31B. No entanto, é preciso reiterar que esta condição de anodização foi selecionada com base em sua boa resistência à corrosão (conforme identificado a partir dos resultados dos ensaios eletroquímicos convencionais e locais – Figuras 17, 23, 44 e 45), a qual, por sua vez, foi associada à formação de um filme anódico com grau de porosidade reduzido (Tabela 8) e uniformemente distribuído sobre o substrato (Figura 30). Entretanto, ainda assim, a redução da resistência à fadiga foi de cerca de 60% em relação à condição polida.

### **5.6.1 – Análise fractográfica**

As imagens de estereoscopia das superfícies de fratura após os ensaios de fadiga ao ar e em solução de PBS dos corpos de prova polidos e anodizados são mostradas na Figura 52. Com o intuito de determinar uma relação entre o aspecto da superfície de fratura e possíveis causas da falha, os corpos de prova foram selecionados com base no número de ciclos apresentado até a ruptura. Estabeleceu-se o critério de monitorar a superfície de fratura nas primeiras horas do ensaio. Foram, então, escolhidos corpos de prova que falharam em níveis de tensão com vidas em fadiga próximas a fim de verificar as eventuais diferenças nos aspectos microfractográficos decorrentes da

presença do meio corrosivo. Assim, para o material na condição polida os corpos de prova selecionados para a análise fractográfica tiveram uma vida em fadiga próxima a 3 h. A liga na condição anodizada, por sua vez, para as condições de tensão selecionadas, tiveram uma vida em fadiga por volta de 8 h. A Tabela 23 mostra a tensão aplicada e o número de ciclos correspondente obtido para cada uma das condições escolhidas.

Tabela 23 – Corpos de prova selecionados para o exame da superfície de fratura após os ensaios de fadiga e corrosão-fadiga.

	Corpo de prova polido		Corpo de prova anodizado	
	Ensaio ao ar	Ensaio em solução de PBS	Ensaio ao ar	Ensaio em solução de PBS
Tensão aplicada (MPa)	167,5	140	105	92,5
Número de ciclos até a falha	34200	54355	146754	143681

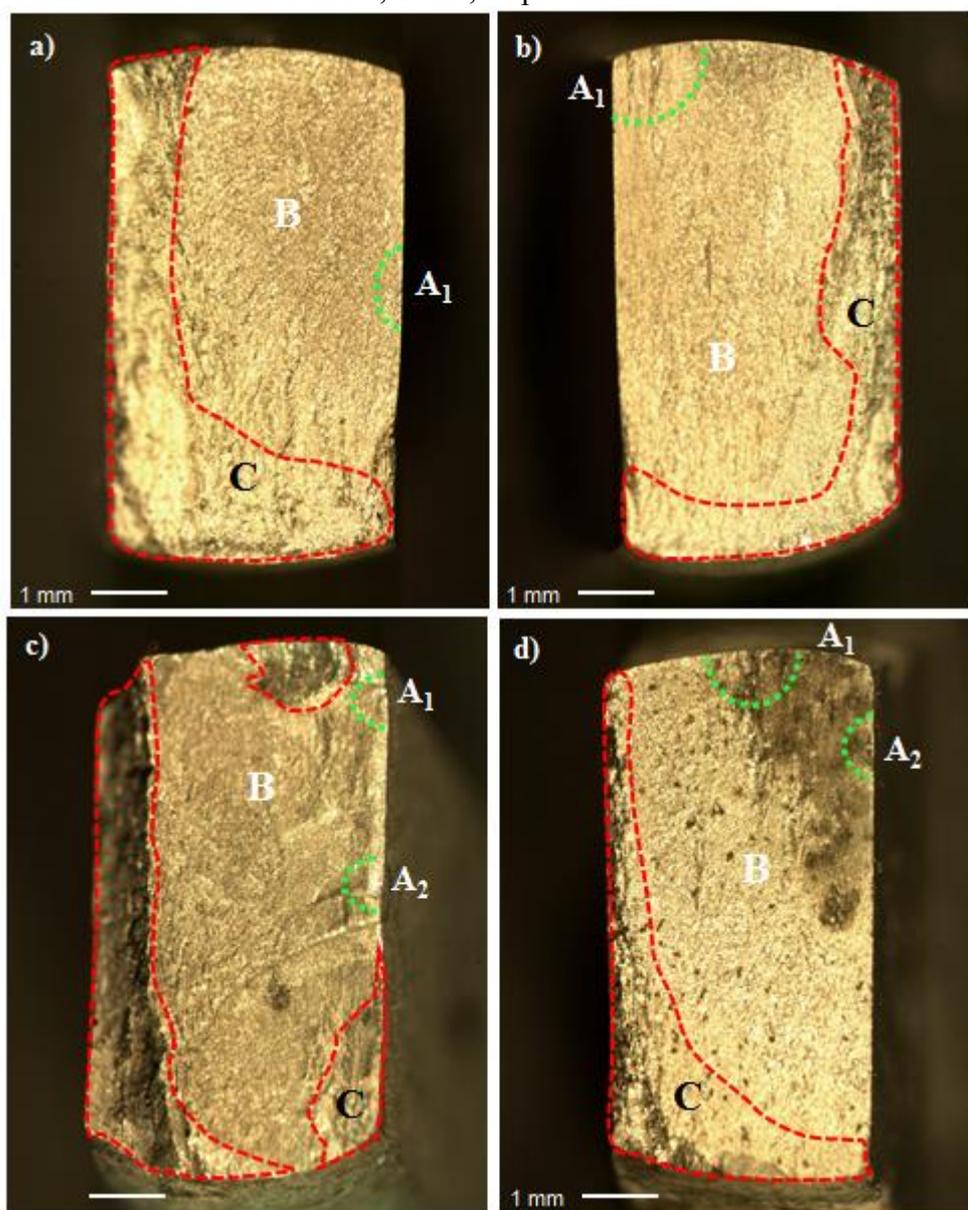
Fonte: Elaboração própria.

Wang *et al.* (2019) e Wang *et al.* (2015) ao avaliarem a superfície de fratura da liga de magnésio (Mg-Zn-Y-Zr), após ensaios de fadiga em diferentes meios corrosivos, propuseram que a falha tem três diferentes estágios: i) a etapa de nucleação da trinca; ii) a etapa de crescimento ou propagação da trinca; e iii) a etapa de ruptura final. Para efeito de comparação e melhor visualização do comportamento da falha em fadiga, a mesma metodologia foi adotada no presente trabalho, sendo, portanto, designados na Figura 52: i) região A, correspondente à etapa de nucleação da trinca, ii) região B, referente ao estágio de crescimento da trinca; e iii) região C, referente às etapa da ruptura completa do corpo de prova.

A fratura por fadiga é normalmente iniciada na região superficial ou sub-superficial (Xu *et al.*, 2007). Apesar das indicações feitas em cada imagem da Figura 52 (regiões A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>), esta distinção muitas vezes é difícil e a identificação do ponto exato de nucleação da trinca de fadiga não é trivial (Yang e Liu, 2008). Wang *et al.* (2015) ainda atribuem o início da trinca a inclusões de MgO, pites de corrosão, ao grau de porosidade dos filmes, a diferenças de espessura da camada e rugosidade local na interface camada anodizada e substrato. Esses fatores atuam como pontos concentradores de tensão e nucleiam trincas. Geralmente, a região de nucleação é seguida de um aspecto liso que se expande radialmente por quase toda a superfície do corpo de prova (região de crescimento da trinca – B) e, em continuidade surge uma região desnivelada (região de ruptura final – C) e com sinais de arrancamento.

Com o intuito de fornecer maior suporte às observações, foram obtidas micrografias de MEV das três regiões (A, B e C) assinaladas na superfície de fratura (Figura 52) para cada um dos corpos de prova. As micrografias de MEV são apresentadas na Figura 53, 54, 55 e 56.

Figura 52 – Imagens de estereoscopia da superfície de fratura de corpos de prova nas condições: a) polido - ensaio ao ar (tensão de 167,5 MPa); b) anodizado - ensaio ao ar (tensão de 105 MPa); c) polido - ensaio em solução de PBS (tensão de 140 MPa); e d) anodizado - ensaio em solução de PBS (tensão de 92,5 MPa). Três regiões distintas são mostradas nas imagens (a-d): início da trinca, propagação e ruptura final, nomeadas como A, B e C, respectivamente.

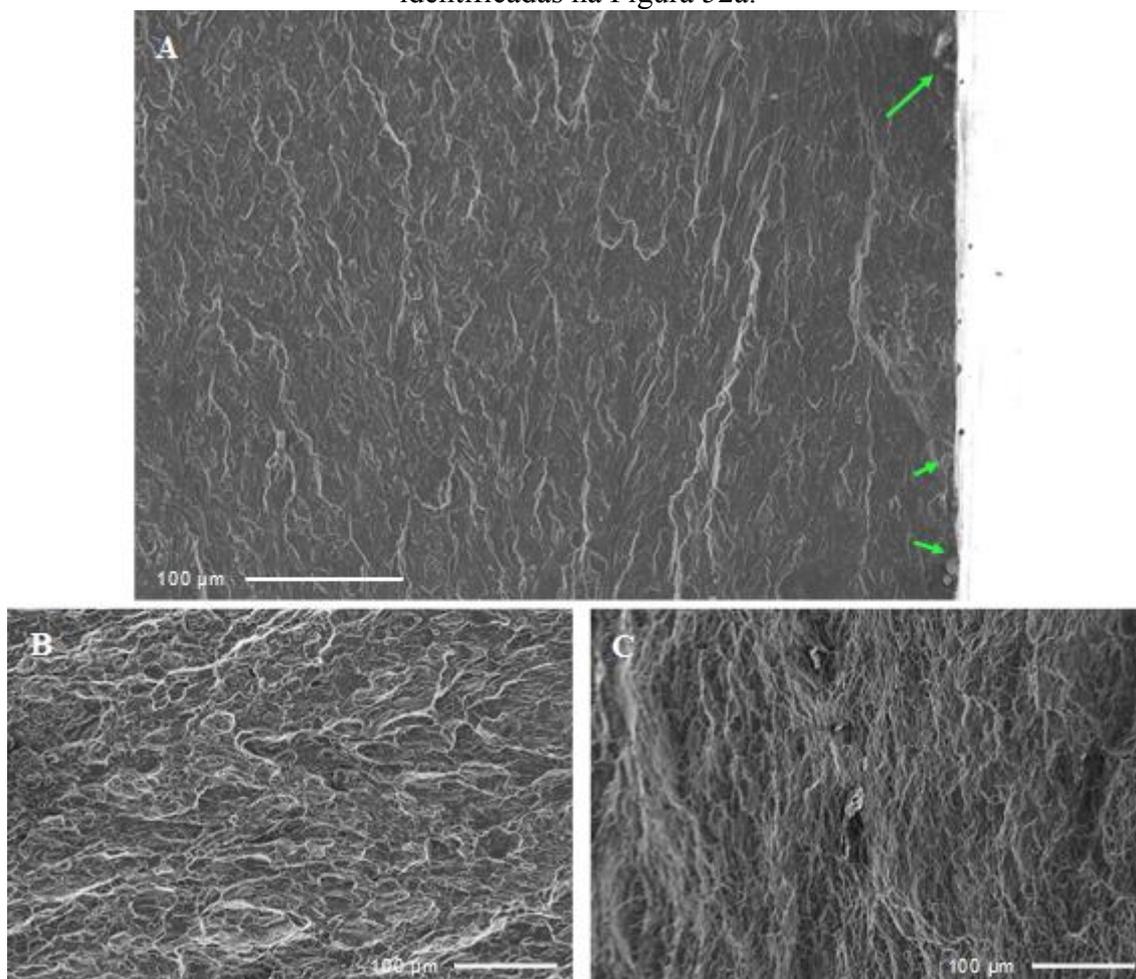


Fonte: Elaboração própria.

As regiões A, B e C (Figura 52a) da superfície de fratura do corpo de prova polido - ensaio ao ar - com tensão máxima de 167,5 MPa são na Figura 53. A região de

nucleação da trinca (região A<sub>1</sub> – Figura 52a) é apresentada na Figura 53a. As setas indicam descontinuidades superficiais e partículas que podem ter nucleado a trinca de fadiga, entretanto não é possível afirmar que a trinca foi iniciada especificamente nestes pontos. A região de propagação (região B – Figura 52a) é mostrada em maior magnitude na Figura 53b. Comparativamente ao aspecto visto na Figura 53a, é perceptível que houve uma alteração da aparência microfractográfica desta região. O aspecto é de fratura alveolar, embora os alvéolos sejam rasos e algumas regiões facetadas ainda possam ser encontradas. A fratura alveolar é relatada nas superfícies de fratura de corpos de prova de ligas de magnésio submetidos a ensaios de fadiga (Guo *et al.*, 2010). Wolf *et al.* (2004) associaram a presença dos alvéolos à fase  $\alpha$  e as regiões facetadas à fase  $\beta$  em uma liga de magnésio AZ91D ao analisar a região de crescimento instável da trinca de fadiga. No presente trabalho, no entanto, não foi possível perceber tal associação. Embora seja plausível admitir que o aspecto de fratura alveolar seja predominante na matriz  $\alpha$ , mais dúctil, enquanto as regiões facetadas, de características de fratura mais frágil, sejam associadas à fase  $\beta$  (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) ou aos intermetálicos (MnAl<sub>2</sub>). A região de deformação final (região C – Figura 52a) é apresentada na Figura 53c. Observa-se, novamente, uma mudança do aspecto microfratográfico, sugerindo uma textura alveolar ainda mais intensa, mostrando uma superfície desnivelada e marcada por *dimples*, que normalmente aparecem em falhas catastróficas devido a diferenças na taxa de deformação ou fatores microestruturais (Lv *et al.*, 2011). Características semelhantes foram observadas por outros autores ao avaliar a superfície de fratura de ligas de magnésio após ensaios de fadiga (Lv *et al.*, 2011; Ochi *et al.*, 2006; Tokaji *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2019, 2015; Yang e Liu, 2008).

Figura 53 – Micrografias de MEV da superfície de fratura do corpo de prova polido ensaiado ao ar (tensão 167,5 MPa) mostrando as regiões A, B e C, conforme identificadas na Figura 52a.

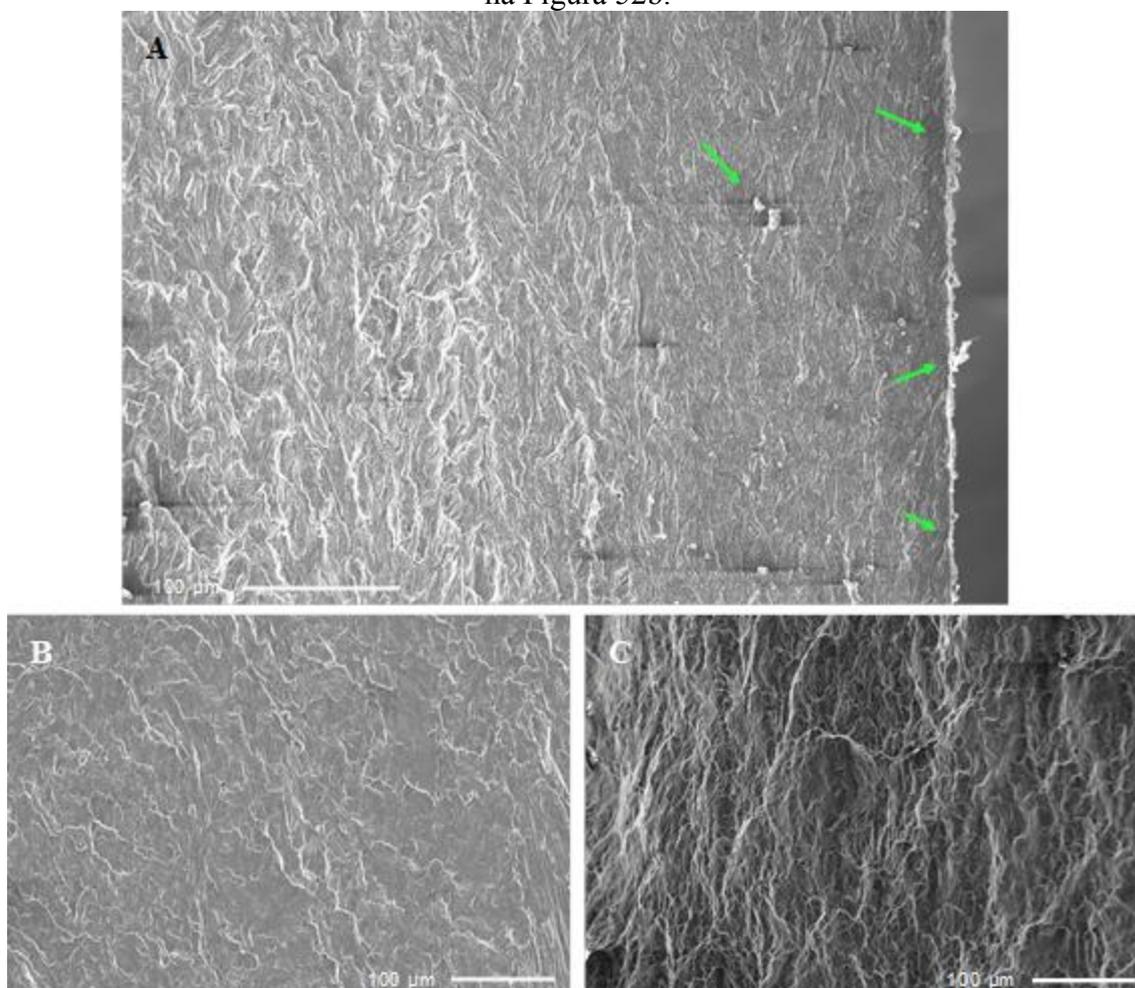


Fonte: Elaboração própria.

As regiões A, B e C da superfície de fratura do corpo de prova anodizado - ensaio ao ar - com tensão máxima de 105 MPa (Figura 52b) foram examinadas por MEV, e as imagens correspondentes a cada região são apresentadas na Figura 54. A região de nucleação da trinca (região A<sub>1</sub> – Figura 52b) é apresentada na Figura 54a. As setas (Figura 54a) indicam diferenças de rugosidade na interface entre o filme anodizado e o material, além disso, partículas subsuperficiais são reveladas. Esses fatores podem ter potencializado o surgimento de trinca (Khan, Miyashita e Mutoh, 2015; Wang *et al.*, 2019, 2015). Observa-se, ainda, uma transição gradual na textura da fratura, que passa de um aspecto fino para rugoso, na região intermediária da Figura 54a, sugerindo um escalonamento da estrutura e, assim, o início da etapa de propagação (Rivers, 2011). A região de propagação da trinca (região B – Figura 52b), por sua vez, é apresentada em maiores detalhes na Figura 54b. Nota-se, portanto, a continuação da textura mais rugosa apontada pela Figura 54a. A região de ruptura final (região C – Figura 52b), novamente

apresenta uma característica alveolar intensa e é bastante desnivelada, revelando a característica catastrófica do estágio final da fratura (Lv *et al.*, 2011).

Figura 54 – Micrografias de MEV da superfície de fratura do corpo de prova anodizado ensaiado ao ar (tensão 105 MPa) mostrando as regiões A, B e C, conforme identificadas na Figura 52b.



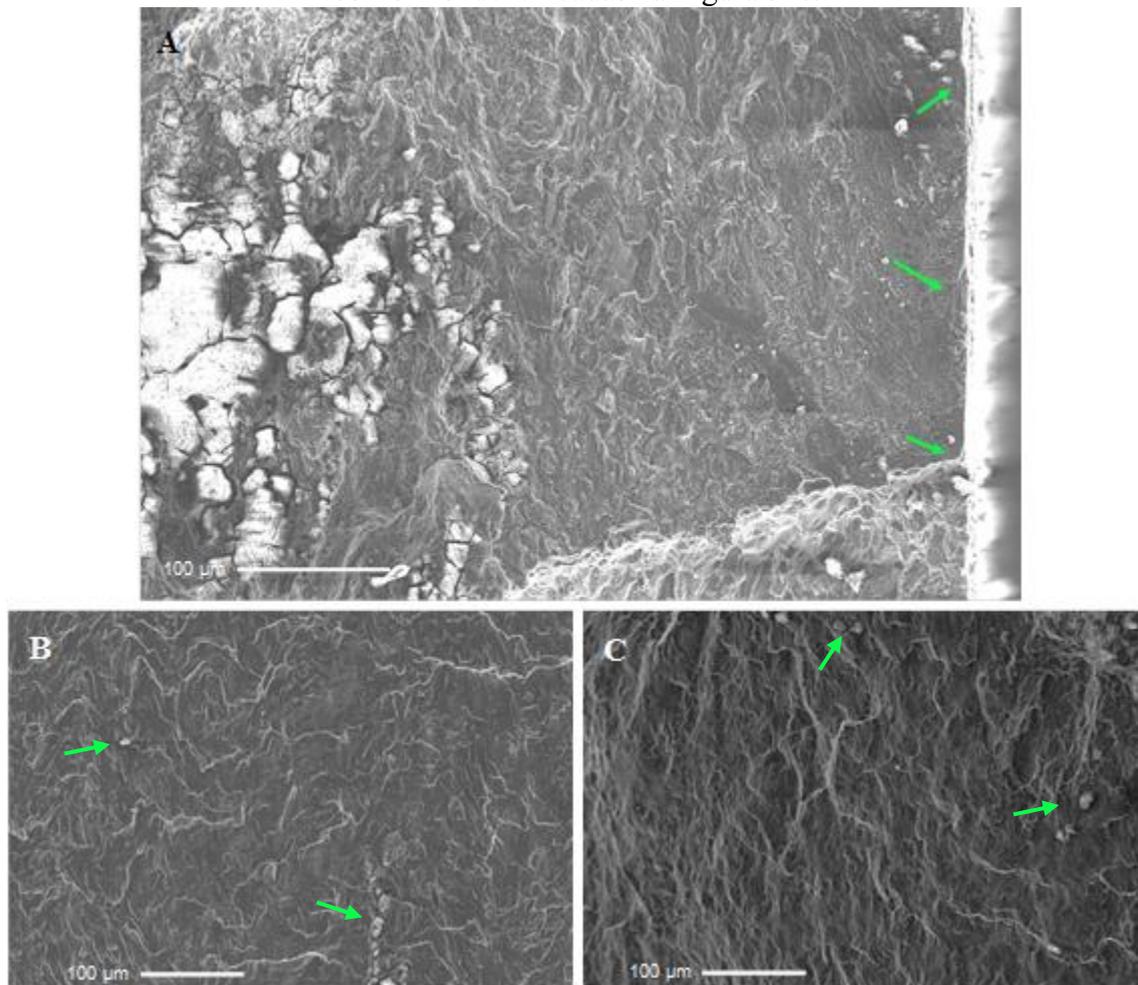
Fonte: Elaboração própria.

As regiões A, B e C da superfície de fratura do corpo de prova polido - ensaio em solução de PBS - com tensão máxima de 140 MPa (Figura 52c) foram analisadas por MEV, e as micrografias são apresentadas na Figura 55. A Figura 55a refere-se a localizações mais prováveis de início da trinca  $A_1$  (Figura 52c), e mostra uma transição mais imediata das características microfractográficas, que evoluem de um aspecto liso para uma textura rugosa e, assim, a fase de propagação da trinca é iniciada. As setas (Figura 55a) apontam possíveis pontos concentradores de tensão, sendo discontinuidades na camada de  $MgO/Mg(OH)_2$  formada espontaneamente na solução aquosa e inclusões subsuperficiais, que podem ter favorecido a nucleação de trincas. Percebe-se, entretanto, uma transição mais acentuada entre o aspecto fino e rugoso da

superfície de fratura desta condição, sugerindo que houve uma passagem mais rápida da nucleação para o estágio de crescimento da trinca. Esse fato foi observado por outros autores durante a avaliação da superfície de fratura de ligas de magnésio (Eifert, Thomas e Rateick, 1999; Fouad, 2011). Os autores comentam que há o aparecimento de físsuras em diversos locais simultaneamente e em multinível, decorrentes do surgimento de trincas subsuperficiais ou pela porosidade superficial. Assim, a plasticidade do material é reduzida, tornando a velocidade de propagação da trinca mais elevada, e resultando em uma superfície fraturada altamente rugosa. Essa observação pode ter influenciado a delaminação ocorrida na região inferior da Figura 55A. Possivelmente, a ação conjunta de esforços mecânicos e do meio corrosivo em diversos níveis e simultaneamente provocaram a delaminação do corpo de prova. Ainda, a combinação destes dois mecanismos pode ter influenciado o aspecto de propagação radial menos marcante desta condição comparativamente às outras amostras (região B – Figura 52c) (Eifert, Thomas e Rateick, 1999; Fouad, 2011).

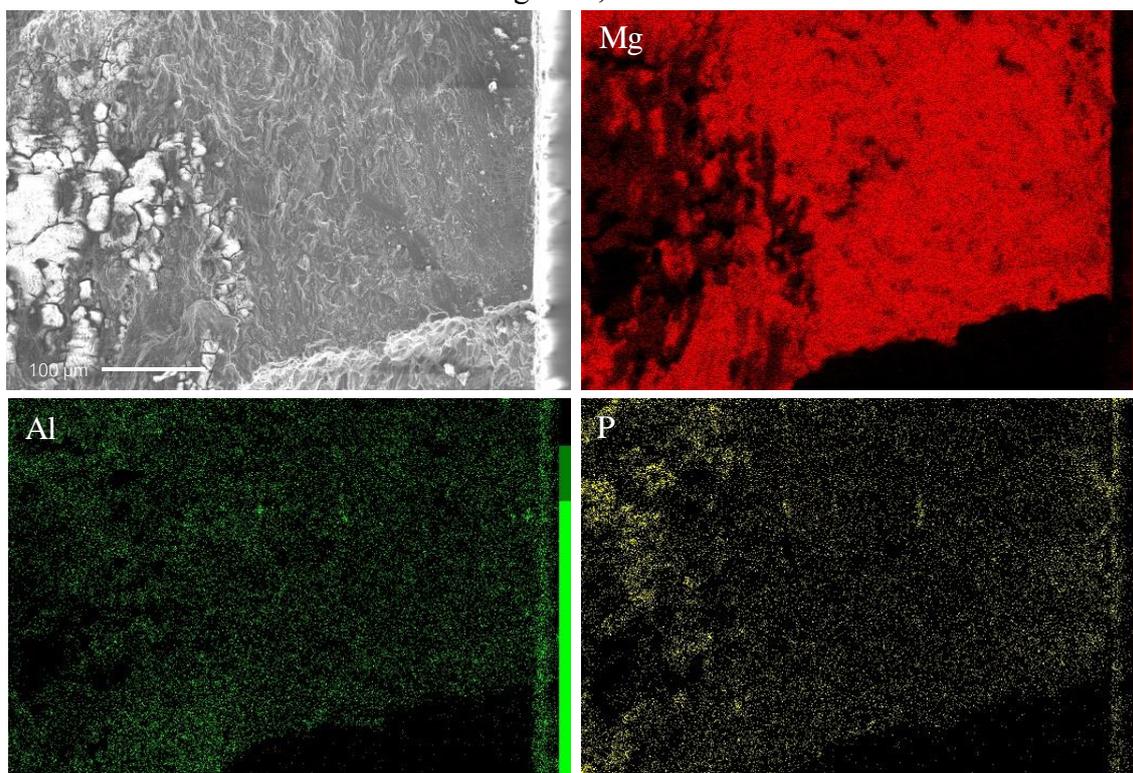
E, apesar da limpeza superficial realizada, nota-se a presença de pontos de oxidação decorrentes da exposição da superfície de fratura e a solução de PBS, como indicam os mapas de EDS mostrado na Figura 56. As setas na Figura 55b sinalizam pontos de inclusões, favorecidos pelo contato entre o material e a solução de PBS. Já a região de ruptura final (região C – Figura 52c), mostrada da Figura 55c, assemelha-se às outras regiões de rupturas observadas pelos corpos de prova ensaiados ao ar, as quais apresentaram um aspecto alveolar marcante e uma superfície altamente ondulada. As setas (Figura 55c) indicam inclusões, possivelmente produzidas pelo contato do eletrólito e o corpo de prova após o fim do ensaio de fadiga.

Figura 55 – Micrografias de MEV da superfície de fratura do corpo de prova polido ensaiado em solução de PBS (tensão 140 MPa) mostrando as regiões A, B e C, conforme identificadas na Figura 52c.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 56 – Mapas de EDS da superfície de fratura do corpo de prova polido ensaiado em solução de PBS (tensão 140 MPa) mostrando as regiões A (Figura 55A) mostrando os elementos: magnésio, alumínio e fósforo.

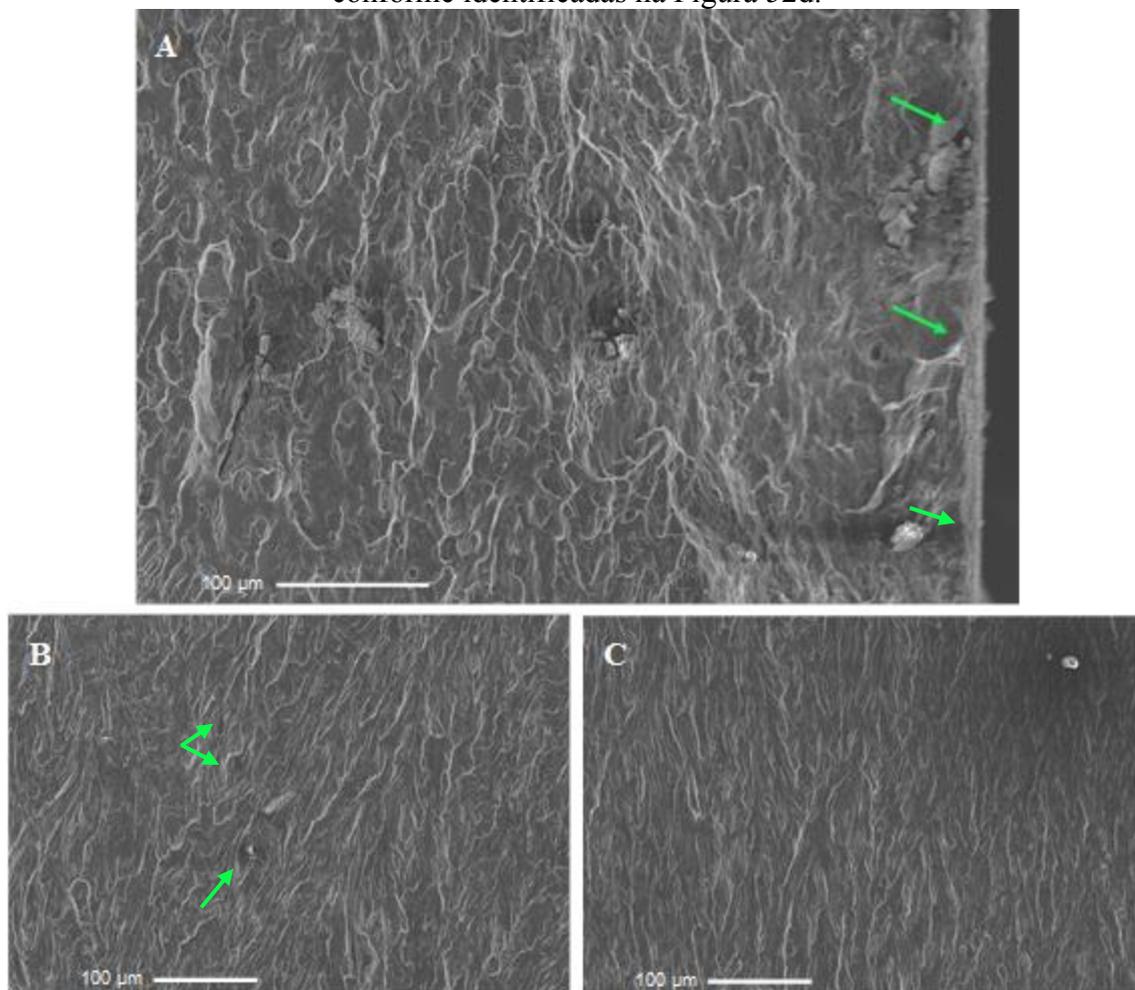


Fonte: Elaboração própria.

Foram obtidas micrografias de MEV (Figura 57) das regiões A, B e C da superfície de fratura do corpo de prova anodizado - ensaio em solução de PBS - com tensão máxima de 92,5 MPa (Figura 52d). Khan, Miyashita e Mutoh (2015), conduziram ensaios de corrosão-fadiga sobre a liga AM60 anodizada, e observaram a tendência de trincas nuclearem a partir de defeitos na camada anodizada e rugosidade local entre o substrato e o filme de óxido. As setas na Figura 57a indicam poros, irregularidades subsuperficiais entre o substrato e a camada anodizada e inclusões que, possivelmente, podem ter atuado como concentradores de tensão e nucleado trincas de fadiga. Percebe-se que há uma transição aguda do nível de rugosidade nesta região da superfície fraturada. Esse fato sugere que mais de uma trinca tenha sido nucleada em regiões próximas e crescido pelo corpo de prova simultaneamente. Provavelmente, essas trincas foram nucleadas na região superior da Figura 52d, de tonalidade mais escura, sinalizando que houve maior intensidade da corrosão naquela área. Ainda segundo Khan, Miyashita e Mutoh (2015), a diferença de espessura da camada anodizada ao longo do corpo de prova também influencia a criação de concentradores de tensão entre o recobrimento e o material, e assim, trincas são nucleadas. Na Figura 57b, referente a

região B da Figura 52d, é possível observar a continuidade da textura rugosa que apareceu também na Figura 57a. Percebe-se que a superfície é bastante plana, indicando baixa plasticidade do material, como sugerido por outros autores (Guo, 2010; Wolf, Fleck e Eifler, 2004). Ainda sobre a Figura 57b, as setas indicam microporos e poros presentes nesta microfractografia. A Figura 57c, referente à região de ruptura final (região C – Figura 52d), apesar de bastante parecida com a região de propagação (Figura 57b) denota o aspecto frágil desta condição, uma vez que esta superfície de fratura se mostrou mais nivelada do que as outras amostras.

Figura 57 – Micrografias de MEV da superfície de fratura do corpo de prova anodizado ensaiado em solução de PBS (tensão 92,5 MPa) mostrando as regiões A, B e C, conforme identificadas na Figura 52d.



Fonte: Elaboração própria.

As observações realizadas a respeito do aspecto das superfícies de fraturas dos corpos de prova selecionados (Tabela 23) são sintetizadas na Tabela 24. A Tabela 24 ainda indica possíveis causas das falhas em cada condição examinada.

Nota-se, então, que houve alteração nos aspectos microfractográficos de acordo com o meio corrosivo, especialmente para os corpos de prova polidos. Estes corpos de prova, por sua vez, apresentaram uma fratura plana e alveolar, provavelmente nucleada individualmente e em defeitos subperficiais e descontinuidades de superfície. Por outro lado, quando o ensaio foi conduzido em solução de PBS, a microfractografia revelou um aspecto mais desnivelado, com regiões facetadas em meio a alvéolos e, ainda, é possível que fissuras foram nucleadas em diversos locais, sugerindo o surgimento de corrosão localizada.

Em relação aos corpos de prova anodizados, houve semelhança nos aspectos microfractográficos, embora o contato com a solução de PBS tenha contribuído para uma característica mais plana da fratura, o que sugere um caráter mais frágil. Sendo assim, apesar da maior proteção ao substrato promovida pela anodização, é possível que a nucleação de fissuras possa ter ocorrido em mais de um ponto devido a ação do meio corrosivo. Entretanto, percebe-se para estas condições o efeito do eletrólito foi menos marcante. Portanto, a porosidade da camada anodizada e as irregularidades locais na interface filme de óxido/substrato parecem terem sido determinantes para a falha.

Tabela 24 – Síntese de características associadas às superfícies de fratura dos corpos de prova após os ensaios de fadiga e corrosão-fadiga.

Condição	Tipo de falha	Causa da falha	Aspecto superficial
Corpo de prova polido - ensaio ao ar	Nucleação de trinca individual	Descontinuidades superficiais e subsuperficiais	Fratura plana e alveolar
Corpo de prova polido - ensaio em PBS	Nucleação de múltiplas trincas	Descontinuidades superficiais e subsuperficiais aliada à corrosão localizada	Fratura em mutínível, alveolar com regiões facetadas
Corpo de prova anodizado - ensaio ao ar	Nucleação individual de trinca	Rugosidade local na interface filme-substrato e porosidade da camada	Fratura plana, facetada e alveolar
Corpo de prova anodizado - ensaio em PBS	Nucleação de trincas	Ação do meio corrosivo por meio da porosidade da camada e rugosidade local de interface filme-substrato	Fratura plana e facetada

Fonte: Elaboração própria.

## 6 – CONCLUSÃO

Os efeitos do tipo de eletrólito, do potencial de formação, do tempo de tratamento e da densidade de corrente foram investigados sobre o comportamento de corrosão, morfologia superficial, espessura, rugosidade e composição química de camadas anodizadas sobre a liga de magnésio AZ31B. A avaliação dos resultados obtidos mostrou que a solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> produz camadas de espessuras mais uniformes e mais espessas, além de uma região pequena passiva frente à corrosão. A tensão utilizada tem efeito significativo sobre a espessura e composição química dos filmes. A proteção do substrato foi mais favorecida no potencial de formação de 80 V. Entretanto, essas camadas anodizadas mostraram-se bastante trincadas, defeituosas e porosas, o que impediu sua passivação no eletrólito. O grau de proteção promovido é decorrente da maior espessura destes recobrimentos. Independentemente da duração do processo, uma vez formadas no potencial fixo de 80 V, houve o aparecimento de alumínio na composição química destas camadas. Este fato aliado à alta rugosidade destes filmes anódicos, resultou em uma viabilidade celular insuficiente para aplica-la como cobertura de dispositivos biomédicos temporários.

Por outro lado, com o tratamento conduzido na solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a valores de densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup> e, especialmente no mais período curto de tratamento, produzem-se camadas com interfaces mais regulares com o substrato, com menor grau de porosidade e maior capacidade de controlar a degradação. Esta combinação de parâmetros, por sua vez, apresentou alta viabilidade celular. Além disso, indicou baixa atividade eletroquímica localizada comparativamente à condição polida.

Os ensaios de fadiga e de corrosão-fadiga mostraram que o tratamento de anodização selecionado reduz a resistência à fadiga comparativamente à condição polida, independentemente da presença do meio corrosivo. Os fatores determinantes para essa queda de desempenho são, principalmente, a porosidade inerente a estes recobrimentos e a rugosidade interfacial local, formada entre a camada anodizada e o substrato. Essas características atuam como concentradores de tensão e favorecem a nucleação de fissuras que levam o material à fratura. Portanto, apesar da configuração de anodização ter atendido diversos pré-requisitos para ser utilizada nos ensaios cíclicos, observou-se um efeito hostil ao comportamento de fadiga da liga de magnésio AZ31B.

## 7 – PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- i) Por meio de técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e difratometria de raios X, investigar a estrutura dos filmes anodizados e estabelecer correlações com o comportamento de corrosão (global e local).
- ii) Conduzir experimentos com técnicas de varredura eletroquímica para monitorar os estágios iniciais da corrosão: realizar microdefeitos propositalmente no recobrimento a fim de avaliar o comportamento de corrosão da liga anodizada nas primeiras horas de imersão.
- iii) Propor rotas experimentais para explorar mecanismos de selagem do recobrimento: o grau de porosidade da camada foi um dos efeitos dominantes nos ensaios eletroquímicos e, além disso, influenciou diretamente na queda de resistência à fadiga e corrosão-fadiga do material.
- iv) Realizar ensaios de fadiga e corrosão-fadiga complementares: uma vez selecionada a melhor rota experimental da selagem dos poros da camada anodizada, a condução de ensaios de corrosão-fadiga se faz necessária, com fins de conhecimento e de comparação com a condição polida e condição anodizada.
- v) Analisar as superfícies de fratura para outros níveis de tensão aplicada/número de ciclos. E, além disso, tratar estatisticamente os dados resultados dos ensaios de fadiga obtidos.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, S. *et al.* Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. **Materials Science and Engineering C**, v. 68, p. 948–963, 2016.
- AKBARZADEH, S.; NADERI, R.; MAHDAVIAN, M. Fabrication of a highly protective silane composite coating with limited water uptake utilizing functionalized carbon nano-tubes. **Composites Part B: Engineering**, v. 175, n. March, p. 107109, 2019.
- ALVAREZ-LOPEZ, M. *et al.* Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1763–1771, 2010.
- ANTUNES, R. A.; OLIVEIRA, M. C. L. Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 3, p. 937–962, 2012.
- ANTUNES, R. A.; OLIVEIRA, M. C. L. **Effect of surface treatments on the fatigue life of magnesium and its alloys for biomedical applications**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2015. v. 1
- ARDELEAN, H. *et al.* Corrosion protection of AZ91 magnesium alloy by anodizing in niobium and zirconium-containing electrolytes. **Corrosion Science**, v. 51, n. 12, p. 3030–3038, 2009.
- AROLA, D.; WILLIAMS, C. L. Estimating the fatigue stress concentration factor of machined surfaces. **International Journal of Fatigue**, v. 24, n. 9, p. 923–930, 2002.
- ASMUSSEN, R. M. *et al.* Reducing the corrosion rate of magnesium alloys using ethylene glycol for advanced electrochemical imaging. **Corrosion Science**, v. 93, p. 70–79, 2015.
- ASTM E407-07. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. **ASTM E407-07**, p. 1–21, 2012.
- ASTM E466-15. Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials. **ASTM Standards**, v. 3, p. 4–8, 2002.
- ASTM E8M-16A. Standard test methods for tension testing of metallic materials 1. **ASTM Standards**, n. C, p. 1–27, 2010.
- ASTM F1801-97. Standard Practice for Corrosion Fatigue Testing of Metallic Implant Materials 1. **ASTM Standards**, v. 3, n. Reapproved 2014, p. 5–10, 2014.
- ASTM G1-90. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens. **ASTM Standards**, p. 8, 2003.
- AZMI, N. S. *et al.* Effect of AC-Anodizing parameters on AZ80 in alkaline solution. **Materials Today: Proceedings**, v. 16, p. 1831–1837, 2019.
- BADAWY, W. A. *et al.* Electrochemical behavior of Mg and some Mg alloys in aqueous solutions of different pH. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 6, p. 1880–1887, 2010.
- BALA SRINIVASAN, P. *et al.* Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 7, p. 4212–4218, 2009.

- BARD, A. J.; FAN, F. R. F.; MIRKIN, M. V. Scanning electrochemical microscopy. **Electroanalytical Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 357–363, 1994.
- BARIL, G. *et al.* Local Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to the Corrosion Behavior of an AZ91 Magnesium Alloy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 10, p. B488, 2003.
- BARRANCO, V. *et al.* Characterization of roughness and pitting corrosion of surfaces modified by blasting and thermal oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 23, p. 3783–3793, 2010.
- BENDER, S. *et al.* A new theory for the negative difference effect in magnesium corrosion. **Materials and Corrosion**, v. 63, n. 8, p. 707–712, 2012.
- BHUIYAN, M. S. *et al.* Corrosion fatigue behavior of extruded magnesium alloy AZ61 under three different corrosive environments. **International Journal of Fatigue**, v. 30, n. 10–11, p. 1756–1765, 2008.
- \_\_\_\_\_. Corrosion fatigue behavior of conversion coated AZ61 magnesium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 18–19, p. 4978–4984, 2010.
- BIRBILIS, N. *et al.* Evidence for enhanced catalytic activity of magnesium arising from anodic dissolution. **Electrochimica Acta**, v. 132, p. 277–283, 2014.
- BLAWERT, C. *et al.* Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments. **Advanced Engineering Materials**, v. 8, n. 6, p. 511–533, 2006.
- BONILLA, F. A. *et al.* Enrichment of alloying elements in anodized magnesium alloys. **Corrosion Science**, v. 44, n. 9, p. 1941–1948, 2002.
- BURSTEIN, G. T.; SOUTO, R. M. Improvement in Pitting Resistance of Stainless Steel Surfaces by Prior Anodic Treatment in Metasilicate Solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 10, p. B537, 2004.
- CALDERON-GUTIERREZ, J. A.; BEDOYA-LORA, F. E. Barrier Property Determination and Lifetime Prediction By Electrochemical Impedance Spectroscopy of a High Performance Organic Coating. **Dyna**, v. 81, n. 183, p. 97, 2014.
- CASAJÚS, P.; WINZER, N. Intergranular stress corrosion crack propagation in hot-rolled AZ31 Mg alloy sheet. **Materials Science and Engineering A**, v. 602, p. 58–67, 2014.
- CELY, M. M. *et al.* Caracterización microestructural y comportamiento tribológico de aleación ti6al4v anodizado . Microstructure characterization and tribological behavior of anodized ti6al4v alloy . v. 305, n. 1, p. 295–305, 2014.
- CESCHINI, L. *et al.* Fatigue behavior of the rare earth rich EV31A Mg alloy: Influence of plasma electrolytic oxidation. **Metals**, v. 7, n. 6, p. 1–14, 2017.
- CHAI, L. *et al.* Anodizing of magnesium alloy AZ31 in alkaline solutions with silicate under continuous sparking. **Corrosion Science**, v. 50, n. 12, p. 3274–3279, 2008.
- CHEN, Y. *et al.* Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 11, p. 4561–4573, 2014.
- CIPRIANO, A. F. *et al.* Anodization of magnesium for biomedical applications – Processing, characterization, degradation and cytocompatibility. **Acta Biomaterialia**, v. 62, p. 397–417, 2017.

- COSTA, M. Y. P. *et al.* Evaluation of shot peening on the fatigue strength of anodized Ti-6Al-4V alloy. **Materials Research**, v. 9, n. 1, p. 107–109, 2006.
- CURIONI, M. The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging. **Electrochimica Acta**, v. 120, p. 284–292, 2014.
- DARBAND, G. B. *et al.* Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 5, n. 1, p. 74–132, 2017.
- DUAN, H. *et al.* Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 14, p. 2898–2908, 2006.
- DURASAMY, R.; POWNSAMY, K.; ASGEDOM, G. Chemical Degradation of Epoxy-Polyamide Primer by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **ISRN Corrosion**, v. 2012, p. 1–10, 2012.
- DURDU, S.; AYTAÇ, A.; USTA, M. Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 34, p. 8601–8606, 2011.
- EDWARDS, M. A. *et al.* Scanning electrochemical microscopy: Principles and applications to biophysical systems. **Physiological Measurement**, v. 27, n. 12, 2006.
- EIFERT, A. J.; THOMAS, J. P.; RATEICK, R. G. Influence of anodization on the fatigue life of WE43A-T6 magnesium. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 8, p. 929–935, 1999.
- EISENMEIER, G. *et al.* Cyclic deformation and fatigue behaviour of the magnesium alloy AZ91. **Materials Science and Engineering: A**, v. 319, p. 578–582, 2001.
- ELIEZER, A. *et al.* Corrosion fatigue of die-cast and extruded magnesium alloys. **Journal of Light Metals**, v. 1, n. 3, p. 179–186, 2001.
- EMBONG, Z. Xps, Aes and Laser Raman Spectroscopy: a Fingerprint for a. v. 23, n. 2, p. 26–45, 2011.
- EZHILSELVI, V. *et al.* The influence of current density on the morphology and corrosion properties of MAO coatings on AZ31B magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 288, p. 221–229, 2016.
- EZHILSELVI, V.; BALARAJU, J. N.; SUBRAMANIAN, S. Chromate and HF free pretreatment for MAO/electroless nickel coating on AZ31B magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 325, p. 270–276, 2017.
- FELIU, S.; LLORENTE, I. Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 736–746, 2015.
- FERREIRA, P. C. *et al.* Aluminum as a risk factor for Alzheimer's disease. **Revista Latino-Americana de Enfermagem**, v. 16, n. 1, p. 1–8, 2008.
- FEYERABEND, F. *et al.* Blood compatibility of magnesium and its alloys. **Acta Biomaterialia**, v. 25, p. 384–394, 2015.
- FOUAD, Y. Fatigue behavior of a rolled AZ31 magnesium alloy after surface treatment by EP and BB conditions. **Alexandria Engineering Journal**, v. 50, n. 1, p. 23–27,

2011.

FRIEDRICH, H. E.; MORDIKE, B. L. **Magnesium Technology**. 1st. ed. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.

FUKUDA, H.; MATSUMOTO, Y. Effects of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> on anodization of Mg-Al-Zn alloy in 3 M KOH solution. **Corrosion Science**, v. 46, n. 9, p. 2135–2142, 2004a.

\_\_\_\_\_. Effects of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> on anodization of Mg-Al-Zn alloy in 3 M KOH solution. **Corrosion Science**, v. 46, n. 9, p. 2135–2142, 2004b.

GALICIA, G. *et al.* Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy. **Corrosion Science**, v. 51, n. 8, p. 1789–1794, 2009.

GHALI, E. Activity and passivity of magnesium (Mg) and its alloys. **Corrosion of Magnesium Alloys**, p. 66–114, 2011.

GHALI, E.; DIETZEL, W.; KAINER, K. U. General and localized corrosion of magnesium alloys: A critical review. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 10, p. 2875–2891, 2013.

GONZÁLEZ, S. *et al.* Scanning electrochemical microscopy for the investigation of localized degradation processes in coated metals: Effect of oxygen. **Corrosion Science**, v. 53, n. 5, p. 1910–1915, 2011.

GRAY, J. E.; LUAN, B. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 336, p. 88–113, 2002.

GROGAN, J. A. *et al.* Acta Biomaterialia A corrosion model for bioabsorbable metallic stents. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 9, p. 3523–3533, 2011.

GU, X. N. *et al.* Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys - AZ91D and WE43 - In simulated body fluid. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 12, p. 4605–4613, 2010.

GU, Y. *et al.* Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 543, p. 109–117, 2012.

GUO, K. W. A Review of Magnesium/Magnesium Alloys Corrosion and its Protection~!2009-10-01~!2009-11-25~!2010-02-11~! **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 2, n. 1, p. 13–21, 2010.

GUO, X. *et al.* Effects of benzotriazole on anodized film formed on AZ31B magnesium alloy in environmental-friendly electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 482, n. 1–2, p. 487–497, 2009.

HAN, H. *et al.* An investigation of plasma electrolytic oxidation coatings on crevice surface of AZ31 magnesium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 811, 2019.

HAN, H. S. *et al.* Current status and outlook on the clinical translation of biodegradable metals. **Materials Today**, v. 23, n. xx, p. 57–71, 2019.

HAN, J. *et al.* Effect of surface pre-treatments on the formation and degradation behaviour of a calcium phosphate coating on pure magnesium. **Coatings**, v. 9, n. 4, 2019.

HARTWIG, A. Role of magnesium in genomic stability. **Micronutrients and Genomic Stability**, v. 475, n. 1–2, p. 113–121, 2001.

- HASEGAWA, S. *et al.* Evaluation of low cycle fatigue life in AZ31 magnesium alloy. **International Journal of Fatigue**, v. 29, n. 9–11, p. 1839–1845, 2007.
- HE, X. L. *et al.* High-frequency corrosion fatigue behavior of AZ31 magnesium alloy in different environments. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science**, v. 228, n. 10, p. 1645–1657, 2013.
- HEUBLEIN, B. Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology? **Heart**, v. 89, n. 6, p. 651–656, 2003.
- HILPERT, M.; WAGNER, L. Corrosion fatigue behavior of the high-strength magnesium alloy AZ 80. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 9, n. 4, p. 402–407, 2000.
- HIROMOTO, S.; YAMAMOTO, A. Control of degradation rate of bioabsorbable magnesium by anodization and steam treatment. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, n. 8, p. 1085–1093, 2010.
- HORNBERGER, H.; VIRTANEN, S.; BOCCACCINI, A. R. Biomedical coatings on magnesium alloys - A review. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 7, p. 2442–2455, 2012.
- HSIAO, H. Y.; CHUNG, P.; TSAI, W. T. Baking treatment effect on materials characteristics and electrochemical behavior of anodic film formed on AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 781–793, 2007.
- ILICH, J. Z.; KERSTETTER, J. E. Nutrition in Bone Health Revisited: A Story Beyond Calcium. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 19, n. 6, p. 715–737, 2000.
- JAFARI, S.; SINGH RAMAN, R. K.; DAVIES, C. H. J. Corrosion fatigue of a magnesium alloy in modified simulated body fluid. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 137, p. 2–11, 2015.
- JAMALI, S. S. *et al.* Applications of scanning electrochemical microscopy (SECM) for local characterization of AZ31 surface during corrosion in a buffered media. **Corrosion Science**, v. 86, p. 93–100, 2014.
- JAMALI, S. S.; MOULTON, S. E.; TALLMAN, D. E.; FORSYTH, M.; WEBER, J.; WALLACE, G. G. Evaluating the corrosion behaviour of Magnesium alloy in simulated biological fluid by using SECM to detect hydrogen evolution. **Electrochimica Acta**, v. 152, p. 294–301, 2015.
- JAMALI, S. S.; MOULTON, S. E.; TALLMAN, D. E.; FORSYTH, M.; WEBER, J.; MIRABEDINI, A.; *et al.* Corrosion protection afforded by praseodymium conversion film on Mg alloy AZNd in simulated biological fluid studied by scanning electrochemical microscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 739, p. 211–217, 2015.
- JAMALI, S. S. *et al.* Self-healing characteristic of praseodymium conversion coating on AZNd Mg alloy studied by scanning electrochemical microscopy. **Electrochemistry Communications**, v. 76, p. 6–9, 2017.
- JAMES, W. J. *et al.* The Difference Effect on Magnesium Dissolving in Acids. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 110, n. 11, p. 1117, 1963.
- JAMESH, M. I. *et al.* Electrochemical corrosion behavior of biodegradable Mg-Y-RE and Mg-Zn-Zr alloys in Ringer's solution and simulated body fluid. **Corrosion Science**, v. 91, p. 160–184, 2015.
- KAJÁNEK, D. *et al.* Corrosion degradation of AZ31 magnesium alloy coated by

- plasma electrolytic oxidation. **Transportation Research Procedia**, v. 40, p. 51–58, 2019.
- KARAVAI, O. V. *et al.* Localized electrochemical study of corrosion inhibition in microdefects on coated AZ31 magnesium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 19, p. 5401–5406, 2010.
- KATEMANN, B. B. *et al.* Localized electrochemical impedance spectroscopy with high lateral resolution by means of alternating current scanning electrochemical microscopy. **Electrochem. Commun.**, v. 4, n. Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 134–138, 2002.
- KHAN, S. A. *et al.* Effect of anodized layer thickness on fatigue behavior of magnesium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 474, n. 1–2, p. 261–269, 2008a.
- \_\_\_\_\_. Fatigue behavior of anodized AM60 magnesium alloy under humid environment. **Materials Science and Engineering A**, v. 498, n. 1–2, p. 377–383, 2008b.
- KHAN, S. A.; MIYASHITA, Y.; MUTOH, Y. Corrosion fatigue behavior of AM60 magnesium alloy with anodizing layer and chemical-conversion-coating layer. **Materials and Corrosion**, v. 66, n. 9, p. 940–948, 2015.
- KHASELEV, O.; WEISS, D.; YAHALOM, J. Structure and composition of anodic films formed on binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solutions under continuous sparking. **Corrosion Science**, v. 43, n. 7, p. 1295–1307, 2001.
- KIM, K. R. *et al.* Effect of intrinsic properties of ceramic coatings on fatigue behavior of Cr-Mo-V steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 171, n. 1–3, p. 15–23, 2003.
- KIM, S. J.; OKIDO, M. The Electrochemical Properties and Mechanism of Formation of Anodic Oxide Films on Mg-Al Alloys. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 24, n. 7, p. 975–980, 2003.
- KIRKLAND, N. T.; BIRBILIS, N.; STAIGER, M. P. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 3, p. 925–936, 2012a.
- \_\_\_\_\_. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 3, p. 925–936, 2012b.
- LANJE, A. S.; SHARMA, S. J. Functional Nanomaterial Synthesis and Characterization Electrical, Magnetic and Optical. n. August 2017, 2014.
- LEE, E.; JEONG, Y.; KIM, S. S-N fatigue behavior of anodized 7050-t7451 produced in different electrolytes. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 43, n. 6, p. 2002–2011, 2012.
- LI, C. *et al.* Study of the protection performance of self-assembled monolayers on copper with the scanning electrochemical microscope. **Corrosion Science**, v. 80, p. 511–516, 2014.
- LI, L. LING *et al.* Anodization of AZ91 magnesium alloy in alkaline solution containing silicate and corrosion properties of anodized films. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 18, n. 3, p. 722–727, 2008.
- LI, W. *et al.* Growth characterization of anodic film on AZ91D magnesium alloy in an electrolyte of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and KF. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v. 13, n. 5, p. 450–455, 2006.

- \_\_\_\_\_. Non-sparking anodization process of AZ91D magnesium alloy under low AC voltage. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 178, n. 7, p. 417–424, 2013.
- LI, W.; ZHU, L.; LIU, H. Effects of silicate concentration on anodic films formed on AZ91D magnesium alloy in solution containing silica sol. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2505–2511, 2006.
- LI, X. *et al.* Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface. **Acta Biomaterialia**, v. 45, p. 2–30, 2016.
- LIANG, J.; HU, L.; HAO, J. Improvement of corrosion properties of microarc oxidation coating on magnesium alloy by optimizing current density parameters. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 16, p. 6939–6945, 2007.
- LISTER, T. E.; PINHERO, P. J. The effect of localized electric fields on the detection of dissolved sulfur species from Type 304 stainless steel using scanning electrochemical microscopy. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 17, p. 2371–2378, 2003.
- LIU, C. *et al.* Degradation susceptibility of surgical magnesium alloy in artificial biological fluid containing albumin. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 7, p. 1806–1814, 2007.
- LIU, C. L. *et al.* In vitro corrosion degradation behaviour of Mg-Ca alloy in the presence of albumin. **Corrosion Science**, v. 52, n. 10, p. 3341–3347, 2010.
- LIU, M. *et al.* Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg-Al alloys. **Corrosion Science**, v. 51, n. 3, p. 602–619, 2009.
- LIU, W. *et al.* Localized corrosion of magnesium alloys in NaCl solutions explored by scanning electrochemical microscopy in feedback mode. **Electrochimica Acta**, v. 132, p. 377–388, 2014.
- LIU, Y. *et al.* Environmental friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy in alkaline borate-benzoate electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 22, p. 6440–6446, 2011.
- LONYUK, B.; APACHITEL, I.; DUSZCZYK, J. The effect of oxide coatings on fatigue properties of 7475-T6 aluminium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 21 SPEC. ISS., p. 8688–8694, 2007.
- LOPEZ-GARRITY, O.; FRANKEL, G. S. Corrosion inhibition of aa2024-t3 by sodium silicate. **Electrochimica Acta**, v. 130, p. 9–21, 2014.
- LUNDER, O. *et al.* The role of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase in the corrosion of magnesium alloy AZ91. **Corrosion**, v. 45, n. 9 . Sep., 1989, p.741–748., p. 741–748, 1989.
- LV, F. *et al.* Fatigue properties of rolled magnesium alloy (AZ31) sheet: Influence of specimen orientation. **International Journal of Fatigue**, v. 33, n. 5, p. 672–682, 2011.
- MA, H. *et al.* Local corrosion behavior and model of micro-arc oxidation HA coating on AZ31 magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 331, p. 179–188, 2017.
- MAGNISSALIS, E. A. *et al.* Failure Analysis of Two Ti-Alloy Total Hip Arthroplasty Femoral Stems Fractured In Vivo. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 66, n. 1, p. 299–305, 2003.
- MAHALLAWY, N. A. EL; SHOEIB, M. A.; ABOUELENAIN, M. H. AZ91 Magnesium Alloys : Anodizing of Using Environmental Friendly Electrolytes. v. 2011,

n. July, p. 62–72, 2011.

MAKAR, G. L.; KRUGER, J. Corrosion of magnesium. **International Materials Reviews**, v. 38, n. 3, p. 138–153, 18 jan. 1993.

MARUKAWA, E. *et al.* Comparison of magnesium alloys and poly-L-lactide screws as degradable implants in a canine fracture model. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 104, n. 7, p. 1282–1289, 2016.

MATO, S. *et al.* High resistivity magnesium-rich layers and current instability in anodizing a Mg/Ta alloy. **Corrosion Science**, v. 45, n. 8, p. 1779–1792, 2003.

MCBRIDE, E. D. Absorbable metal in bone surgery: a further report on the use of magnesium alloys. **Journal of the American Medical Association**, v. 111, n. 27, p. 2464, 31 dez. 1938.

MIZUTANI, Y. *et al.* Anodizing of Mg alloys in alkaline solutions. **Surface and Coatings Technology**, v. 169–170, p. 143–146, 2003.

MOCHIZUKI, A.; KANEDA, H. Study on the blood compatibility and biodegradation properties of magnesium alloys. **Materials Science and Engineering C**, v. 47, p. 204–210, 2015.

MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Analytical characterisation and corrosion behaviour of bis-aminosilane coatings modified with carbon nanotubes activated with rare-earth salts applied on AZ31 Magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 19, p. 4766–4774, 2008.

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

MORI, Y. *et al.* Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate - Silicate mixture electrolytes. **Corrosion Science**, v. 88, p. 254–262, 2014.

MUTOH, Y.; BHUIYAN, M. S.; SAJURI, Z. High cycle fatigue behavior of magnesium alloys under corrosive environment. **Key Engineering Materials**, v. 378–379, p. 131–146, 2008.

NAN, Z. Y. *et al.* On the sharp bend of the S-N curve and the crack propagation behavior of extruded magnesium alloy. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 8, p. 649–652, 2007.

NAN, Z. Y.; ISHIHARA, S.; GOSHIMA, T. Corrosion fatigue behavior of extruded magnesium alloy AZ31 in sodium chloride solution. **International Journal of Fatigue**, v. 30, n. 7, p. 1181–1188, 2008.

NĚMCOVÁ, A. *et al.* Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy. **Corrosion Science**, v. 82, p. 58–66, 2014.

\_\_\_\_\_. Film growth and alloy enrichment during anodizing AZ31 magnesium alloy in fluoride/glycerol electrolytes of a range of water contents. **Electrochimica Acta**, v. 219, p. 28–37, 2016.

NGUYEN, N. T. *et al.* Mechanical behavior of AZ31B Mg alloy sheets under monotonic and cyclic loadings at room and moderately elevated temperatures. **Materials**, v. 7, n. 2, p. 1271–1295, 2014.

NORDLIEN, J. H. *et al.* Morphology and structure of oxide films formed on

magnesium by exposure to air and water. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 10, p. 3320–3322, 1995.

OCHI, Y. *et al.* High cycle fatigue property and micro crack propagation behavior in extruded AZ31 magnesium alloys. **Materials Transactions**, v. 47, n. 4, p. 989–994, 2006.

OLIVEIRA, L.; ANTUNES, R. Effect of fluoride conversion treatment time on the corrosion resistance of the AZ31B magnesium alloy. **Innovations in Corrosion and Materials Science (Formerly Recent Patents on Corrosion Science)**, v. 8, p. 161860, 2018.

OLIVEIRA, M. C. L. DE *et al.* Corrosion performance of anodized AZ91D magnesium alloy: Effect of the anodizing potential on the film structure and corrosion behavior. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 2, p. 593–603, 2014.

PAK, S. N. *et al.* Fabrication of environmentally friendly anti-corrosive composite coatings on AZ31B Mg alloy by plasma electrolytic oxidation and phytic acid/3-aminopropyltrimethoxysilane post treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 325, p. 579–587, 2017.

PARDO, A.; MERINO, M. C.; COY, A. E.; ARRABAL, R.; *et al.* Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. **Corrosion Science**, v. 50, n. 3, p. 823–834, 2008.

PARDO, A.; MERINO, M. C.; COY, A. E.; VIEJO, F.; *et al.* Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 27, p. 7890–7902, 2008.

PINELA, V. M. *et al.* Study of the Corrosion Process of AZ91D Magnesium Alloy during the First Hours of Immersion in 3 . 5 wt . % NaCl Solution. **International Journal of Corrosion**, v. 2018, 2018.

POMPA, L. *et al.* Surface characterization and cytotoxicity response of biodegradable magnesium alloys. **Materials Science and Engineering C**, v. 49, p. 761–768, 2015.

POTZIES, C.; KAINER, K. U. Fatigue of magnesium alloys. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 5, p. 281–289, 2004.

PROSEK, T. *et al.* Corrosion mechanism of model zinc – magnesium alloys in atmospheric conditions. **Corrosion Science**, v. 50, n. 8, p. 2216–2231, 2008.

QIAN, J. GANG *et al.* Formation mechanism of pulse current anodized film on AZ91D Mg alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 18, n. 1, p. 19–23, 2008.

RAHMAN, Z. U.; DEEN, K. M.; HAIDER, W. Controlling corrosion kinetics of magnesium alloys by electrochemical anodization and investigation of film mechanical properties. **Applied Surface Science**, v. 484, n. October 2018, p. 906–916, 2019.

RATNER, B. D. *et al.* **Application of Materials in Medicine and Dentistry: Ophthalmologic Applications**. [s.l: s.n.].

RIVERS, G. Cyclic Fatigue Behaviour of Wrought AZ80 Magnesium Alloy from Forged Automotive Wheel. **Master of Applied Science**, p. 80, 2011.

RONDELLI, G. *et al.* In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 7, p. 739–744, 2005.

- ROSS, P. *et al.* Corrosion fatigue of anodized AM50A magnesium die castings. **SAE Technical Papers**, n. 724, 2000.
- ROSSI, S. *et al.* Localized electrochemical techniques: Theory and practical examples in corrosion studies. **Comptes Rendus Chimie**, v. 11, n. 9, p. 984–994, 2008.
- ROZALI, S.; MUTOH, Y.; NAGATA, K. Effect of frequency on fatigue crack growth behavior of magnesium alloy AZ61 under immersed 3.5mass% NaCl environment. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 6, p. 2509–2516, 2011.
- SABAGHI JONI, M.; FATTAH-ALHOSSEINI, A. Effect of KOH concentration on the electrochemical behavior of coatings formed by pulsed DC micro-arc oxidation (MAO) on AZ31B Mg alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 661, p. 237–244, 2016.
- SALAMI, B.; AFSHAR, A.; MAZAHERI, A. The effect of sodium silicate concentration on microstructure and corrosion properties of MAO-coated magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 2, n. 1, p. 72–77, 2014.
- SALLEH, S. H. *et al.* Enhanced hydrogen evolution on Mg (OH)<sub>2</sub>covered Mg surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 161, p. 144–152, 2015.
- SALMAN, S. A. *et al.* Effect of anodizing potential on the surface morphology and corrosion property of AZ31 magnesium alloy. **Materials Transactions**, v. 51, n. 6, p. 1109–1113, 2010.
- SANCHEZ, A. H. M. *et al.* Mg and Mg alloys: How comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review. **Acta Biomaterialia**, v. 13, p. 16–31, 2015.
- SANKARA NARAYANAN, T. S. N.; PARK, I. S.; LEE, M. H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges. **Progress in Materials Science**, v. 60, n. 1, p. 1–71, 2014.
- SANTAMARIA, M. *et al.* Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS). **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 3 SPEC. ISS., p. 1315–1325, 2007.
- \_\_\_\_\_. The influence of surface treatment on the anodizing of magnesium in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 28, p. 10533–10542, 2011.
- SARIS, N. E. L. *et al.* Magnesium: An update on physiological, clinical and analytical aspects. **Clinica Chimica Acta**, v. 294, n. 1–2, p. 1–26, 2000.
- SAY, W. C.; CHEN, C. C.; HSIEH, S. J. Electrochemical characterization of non-chromate surface treatments on AZ80 magnesium. **Materials Characterization**, v. 59, n. 10, p. 1400–1406, 2008.
- SHIH, T. S.; LEE, T. H.; JHOU, Y. J. The effects of anodization treatment on the microstructure and fatigue behavior of 7075-T73 aluminum alloy. **Materials Transactions**, v. 55, n. 8, p. 1280–1285, 2014.
- SHIOZAWA, K. *et al.* The effect of anodized coating on fatigue strength of aluminum alloys. **Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, A Hen/Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part A**, v. 67, n. 662, p. 1639–1646, 2001.
- SINGH, I. B.; SINGH, M.; DAS, S. A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 3, n. 2, p. 142–148, 2015.

SINGH RAMAN, R. K. The role of microstructure in localized corrosion of magnesium alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. 8, p. 2525–2531, 2004.

SINGH RAMAN, R. K.; BIRBILIS, N.; EFTHIMIADIS, J. Corrosion of Mg alloy AZ91 – the role of microstructure. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 39, n. 4, p. 346–350, 2004.

SINGH RAMAN, R. K.; JAFARI, S.; HARANDI, S. E. Corrosion fatigue fracture of magnesium alloys in bioimplant applications: A review. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 137, p. 97–108, 2015.

SOBRINHO, P. H. *et al.* Statistical analysis of the voltage-time response produced during PEO coating of AZ31B magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 315, p. 530–545, 2017.

SONG, G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys. **Advanced Engineering Materials**, v. 7, n. 7, p. 563–586, 2005.

SONG, G.; JOHN, D. S. T.; NAIRN, J. the Anodic Dissolution of Magnesium and Sulphate Solutions in Chloride. **Corrosion Science**, v. 39, n. 10–11, p. 1981–2004, 1997.

SONG, G. L. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. **Corrosion Science**, v. 49, n. 4, p. 1696–1701, 2007.

\_\_\_\_\_. **Corrosion of magnesium alloys**. Cambridge: [s.n.].

SONG, G. L.; ATRENS, A. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. **Advanced Engineering Materials**, v. 1, n. 1, p. 11–33, 1999.

SONG, G. L.; SHI, Z. Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys. **Corrosion Science**, v. 85, p. 126–140, 2014.

SONG, Y. *et al.* The effect of Zn concentration on the corrosion behavior of Mg-xZn alloys. **Corrosion Science**, v. 65, p. 322–330, 2012.

SOUTO, R. M. *et al.* Spatially-resolved imaging of concentration distributions on corroding magnesium-based materials exposed to aqueous environments by SECM. **Electrochemistry Communications**, v. 26, n. 1, p. 25–28, 2013.

STAIGER, M. P. *et al.* Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. **Biomaterials**, v. 27, n. 9, p. 1728–1734, 2006.

STENDIG-LINDBERG, G. *et al.* Experimentally induced prolonged magnesium deficiency causes osteoporosis in the rat. **European Journal of Internal Medicine**, v. 15, n. 2, p. 97–107, 2004.

STRATMANN, M.; STRECKEL, H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-I. Verification of the experimental technique. **Corrosion Science**, v. 30, n. 6–7, p. 681–696, 1990.

SÜDHOLZ, A. D. *et al.* Electrochemical Properties of Intermetallic Phases and Common Impurity Elements in Magnesium Alloys. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 14, n. 2, p. C5, 2011.

TALHA, M. *et al.* Corrosion behaviour of austenitic stainless steels in phosphate buffer saline solution: synergistic effects of protein concentration, time and nitrogen. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 4, p. 1943–1955, 2019.

TAN, L. *et al.* Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review. **Journal of**

**Materials Science and Technology**, v. 29, n. 6, p. 503–513, 2013.

TEFASHE, U. M. *et al.* Local flux of hydrogen from magnesium alloy corrosion investigated by scanning electrochemical microscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 720–721, p. 121–127, 2014.

TEFASHE, U. M. *et al.* Localized Corrosion Behavior of AZ31B Magnesium Alloy with an Electrodeposited Poly ( 3 , 4-Ethylenedioxythiophene ) Coating. v. 162, n. 10, p. 536–544, 2015.

TEOH, S. H. Fatigue of biomaterials: A review. **International Journal of Fatigue**, v. 22, n. 10, p. 825–837, 2000.

THOMAS, S. *et al.* Possibilities and Limitations of Scanning Electrochemical Microscopy of Mg and Mg Alloys. **Corrosion**, v. 71, n. 2, p. 171–183, 2015.

TOKAJI, K. *et al.* Fatigue behaviour and fracture mechanism of a rolled AZ31 magnesium alloy. **International Journal of Fatigue**, v. 26, n. 11, p. 1217–1224, 2004.

TU, X. *et al.* Effects of sucrose on anodized film formed on AZ31B magnesium alloy in environmental-friendly electrolyte. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 10, p. 9573–9579, 2012.

UGENDER, S.; KUMAR, A.; REDDY, A. S. Microstructure and Mechanical Properties of AZ31B Magnesium Alloy by Friction Stir Welding. **Procedia Materials Science**, v. 6, n. Icmpc, p. 1600–1609, 2014.

VIRTANEN, S. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 176, n. 20, p. 1600–1608, 2011.

VORMANN, J. Magnesium: Nutrition and metabolism. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 24, n. 1–3, p. 27–37, 2003.

WALKER, J. *et al.* Magnesium alloys: Predicting in vivo corrosion with in vitro immersion testing. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 100 B, n. 4, p. 1134–1141, 2012.

WAN, P.; TAN, L.; YANG, K. Surface Modification on Biodegradable Magnesium Alloys as Orthopedic Implant Materials to Improve the Bio-adaptability: A Review. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 32, n. 9, p. 827–834, 2016.

WANG, B. J. *et al.* Influence of solution treatment on the corrosion fatigue behavior of an as-forged Mg-Zn-Y-Zr alloy. **International Journal of Fatigue**, v. 120, n. July 2018, p. 46–55, 2019.

WANG, H. M.; CHEN, Z. H.; LI, L. L. Corrosion resistance and microstructure characteristics of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ31 magnesium alloy. **Surface Engineering**, v. 26, n. 5, p. 385–391, 2010.

WANG, S. *et al.* Sealing of anodized aluminum with phytic acid solution. **Surface & Coatings Technology**, v. 286, p. 155–164, 2016.

WANG, S. D. *et al.* Effect of corrosion attack on the fatigue behavior of an as-cast Mg-7%Gd-5%Y-1%Nd-0.5%Zr alloy. **Materials and Design**, v. 84, p. 185–193, 2015.

WANG, Y. *et al.* Effects of spark discharge on the anodic coatings on magnesium alloy. **Materials letters**, v. 60, p. 474–478, 2006.

WILLIAMS, G.; BIRBILIS, N.; MCMURRAY, H. N. The source of hydrogen evolved

- from a magnesium anode. **Electrochemistry Communications**, v. 36, p. 1–5, 2013.
- WILLIAMS, G.; NEIL MCMURRAY, H. Localized Corrosion of Magnesium in Chloride-Containing Electrolyte Studied by a Scanning Vibrating Electrode Technique. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 7, p. C340, 2008.
- WILLIAMS, D. F. Review Tissue-biomaterial interactions. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 3421–3445, 1987.
- WITTE, F. *et al.* In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. **Biomaterials**, v. 26, n. 17, p. 3557–3563, 2005.
- WITTE, F. *et al.* In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. **Biomaterials**, v. 27, n. 7, p. 1013–1018, 2006.
- WITTE, F. *et al.* Biodegradable magnesium scaffolds: Part 1: Appropriate inflammatory response. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 81A, n. 3, p. 748–756, 1 jun. 2007.
- WITTE, F. *et al.* Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 12, n. 5–6, p. 63–72, 2008.
- \_\_\_\_\_. Acta Biomaterialia The history of biodegradable magnesium implants : A review. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1680–1692, 2010.
- WITTE, F. *et al.* In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1792–1799, 2010.
- WOLF, B.; FLECK, C.; EIFLER, D. Characterization of the fatigue behaviour of the magnesium alloy AZ91D by means of mechanical hysteresis and temperature measurements. **International Journal of Fatigue**, v. 26, n. 12, p. 1357–1363, 2004.
- WU, C. S. *et al.* Study on the anodizing of AZ31 magnesium alloys in alkaline borate solutions. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 8, p. 3893–3898, 2007.
- WU, C. Y.; ZHANG, J. State-of-art on corrosion and protection of magnesium alloys based on patent literatures. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 21, n. 4, p. 892–902, 2011.
- WU, G. *et al.* Self-protection against corrosion of aged magnesium alloy in simulated physiological environment. **Corrosion Science**, v. 68, p. 279–285, 2013.
- WU, L. *et al.* The effects of texture and extension twinning on the low-cycle fatigue behavior of a rolled magnesium alloy, AZ31B. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 26, p. 7057–7067, 2010.
- XIMEI, W. *et al.* Influence of surface pretreatment on the anodizing film of Mg alloy and the mechanism of the ultrasound during the pretreatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 17, p. 4210–4217, 2008.
- XIN, Y.; HU, T.; CHU, P. K. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 4, p. 1452–1459, 2011.
- XU, C.; GAO, W. Pilling-bedworth ratio for oxidation of alloys. **Materials Research Innovations**, v. 3, n. 4, p. 231–235, 2000.
- XU, D. K. *et al.* The crack initiation mechanism of the forged Mg-Zn-Y-Zr alloy in the super-long fatigue life regime. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 1, p. 1–4, 2007.

- XUE, D. *et al.* Corrosion protection of biodegradable magnesium implants using anodization. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, n. 2, p. 215–223, 2011a.
- \_\_\_\_\_. Corrosion protection of biodegradable magnesium implants using anodization. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, n. 2, p. 215–223, 2011b.
- YABUKI, A.; SAKAI, M. Anodic films formed on magnesium in organic, silicate-containing electrolytes. **Corrosion Science**, v. 51, n. 4, p. 793–798, 2009.
- YAN, Z. F. *et al.* Temperature evolution mechanism of AZ31B magnesium alloy during high-cycle fatigue process. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 70, p. 30–38, 2014.
- YANG, L.; ZHANG, E. Biocorrosion behavior of magnesium alloy in different simulated fluids for biomedical application. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 5, p. 1691–1696, 2009.
- YANG, Y.; LIU, Y. B. High cycle fatigue characterization of two die-cast magnesium alloys. **Materials Characterization**, v. 59, n. 5, p. 567–570, 2008.
- YEROKHIN, A. L. *et al.* Fatigue properties of Keronite® coatings on a magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 182, n. 1, p. 78–84, 2004.
- YUAN, Y. *et al.* Study of the effects of hydrogen on the pitting processes of X70 carbon steel with SECM. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 12, p. 1804–1807, 2010.
- ZENG, R. *et al.* Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 8, p. 3–14, 2008.
- ZENG, R. C. *et al.* In vitro corrosion and antibacterial properties of layer-by-layer assembled GS/PSS coating on AZ31 magnesium alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 25, n. 12, p. 4028–4039, 2015.
- ZHANG, E.; CHEN, H.; SHEN, F. Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as a biodegradable biomaterial. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 21, n. 7, p. 2151–2163, 2010.
- ZHANG, L. J. *et al.* Study on the anodic film formation process of AZ91D magnesium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 17, p. 5325–5333, 2007.
- ZHANG, L. N. *et al.* The effect of selected alloying element additions on properties of Mg-based alloy as bioimplants: A literature review. **Frontiers of Materials Science**, v. 7, n. 3, p. 227–236, 2013.
- ZHANG, P.; LINDEMANN, J.; LEYENS, C. Influence of shot peening on notched fatigue strength of the high-strength wrought magnesium alloy AZ80. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, n. 1–2, p. 380–385, 2010.
- ZHANG, R. F. *et al.* Effects of electric parameters on properties of anodic coatings formed on magnesium alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, n. 2–3, p. 356–363, 2008.
- ZHANG, S. *et al.* Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 2, p. 626–640, 2010.
- ZHANG, S. F. *et al.* Effects of electric parameters on corrosion resistance of anodic coatings formed on magnesium alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 20, n. SUPPL. 2, p. s660–s664, 2010.

ZHANG, Y. *et al.* Study on the environmentally friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 161, n. 1, p. 36–43, 2002.

\_\_\_\_\_. Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution. **Corrosion Science**, v. 47, n. 11, p. 2816–2831, 2005.

ZHAO, D. *et al.* Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective. **Biomaterials**, v. 112, p. 287–302, 2017.

ZHAO, L. *et al.* Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications. **Corrosion Science**, v. 52, n. 7, p. 2228–2234, 2010.

\_\_\_\_\_. Corrosion resistance and calcium-phosphorus precipitation of micro-arc oxidized magnesium for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 431–438, 2015.

ZHAO, Y. *et al.* Improved corrosion resistance and cytocompatibility of magnesium alloy by two-stage cooling in thermal treatment. **Corrosion Science**, v. 59, p. 360–365, 2012.

ZHENG, X. *et al.* Probing local corrosion performance of sol-gel/MAO composite coating on Mg alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 347, n. January, p. 286–296, 2018.

ZHOU, H. RONG *et al.* Corrosion behavior of aluminum alloys in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution using the scanning electrochemical microscopy technique. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 16, n. 1, p. 84–88, 2009.

ZHOU, X. *et al.* Film formation and detachment during anodizing of Al-Mg alloys. **Corrosion Science**, v. 41, n. 8, p. 1599–1613, 1999.

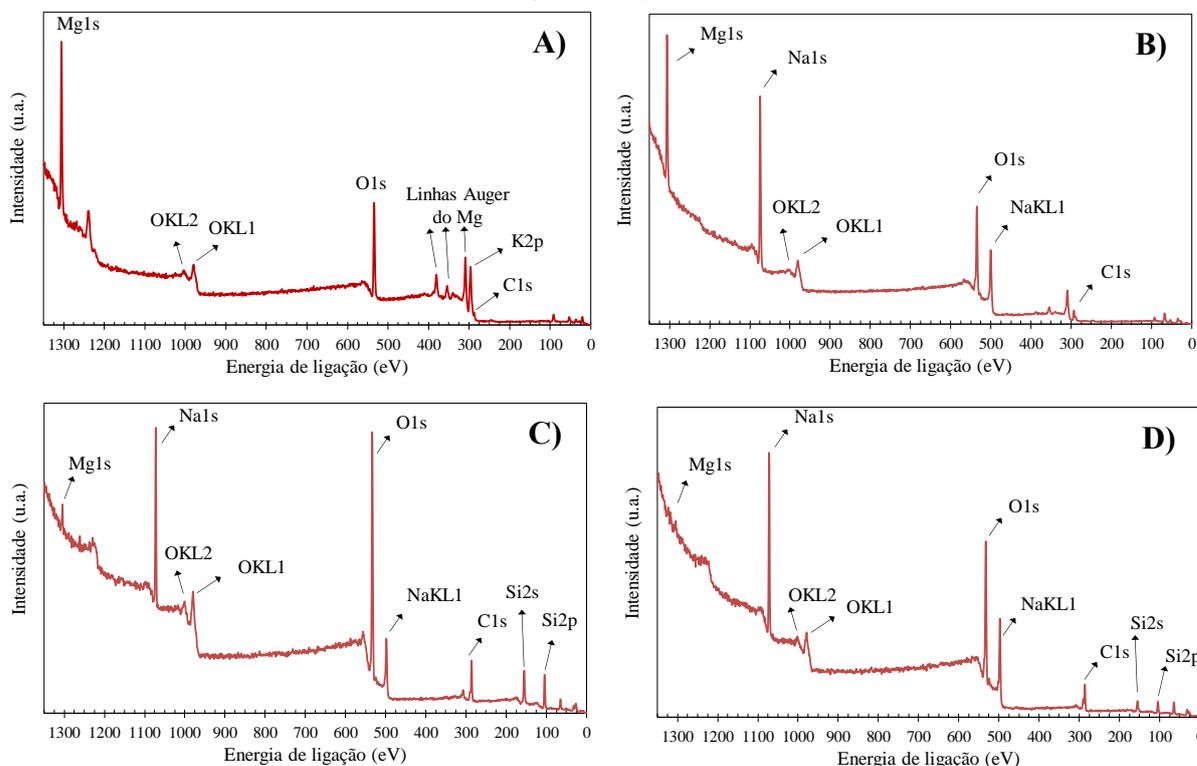
ZHU, F. *et al.* Preparation and characterization of anodic films on AZ31B Mg alloy formed in the silicate electrolytes with ethylene glycol oligomers as additives. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 22, p. 8985–8990, 2012.

ZHU, L.; LI, Y.; LI, W. Influence of silica sol particle behavior on the magnesium anodizing process with different anions addition. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 24, p. 5853–5857, 2008.

## APÊNDICE

### A – Espectros de XPS: influência do eletrólito

Figura 58 – Espectros de ampla varredura das amostras anodizadas por 5 minutos e 60 V em solução de: A) 1,0 M NaOH; B) 1,0 M KOH; C) 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; D) 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.



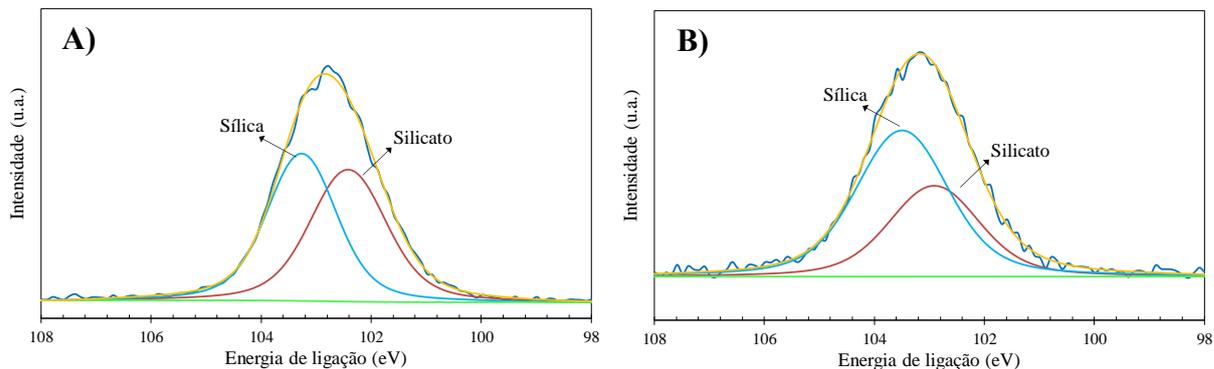
Fonte: Elaboração própria.

Tabela 25 – Concentração atômica dos principais componentes na superfície das amostras anodizadas em diferentes eletrólitos a uma tensão constante de 60 V por 5 minutos. Resultados obtidos a partir dos espectros de XPS de ampla varredura (survey).

Condições	Mg1s	Na1s	K2p	O1s	Si2p
1,0 M KOH	21,0	----	22,1	56,9	----
1,0 M NaOH	13,5	36,4	----	50,1	----
0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1,9	18,7	----	59,6	19,8
1,0 M NaOH+0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,7	30,6	----	57,6	11,1

Fonte: Elaboração própria.

Figura 59 – Espectros de alta resolução da região do Na1s para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos e 60 V em solução de: A) 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; B) 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.



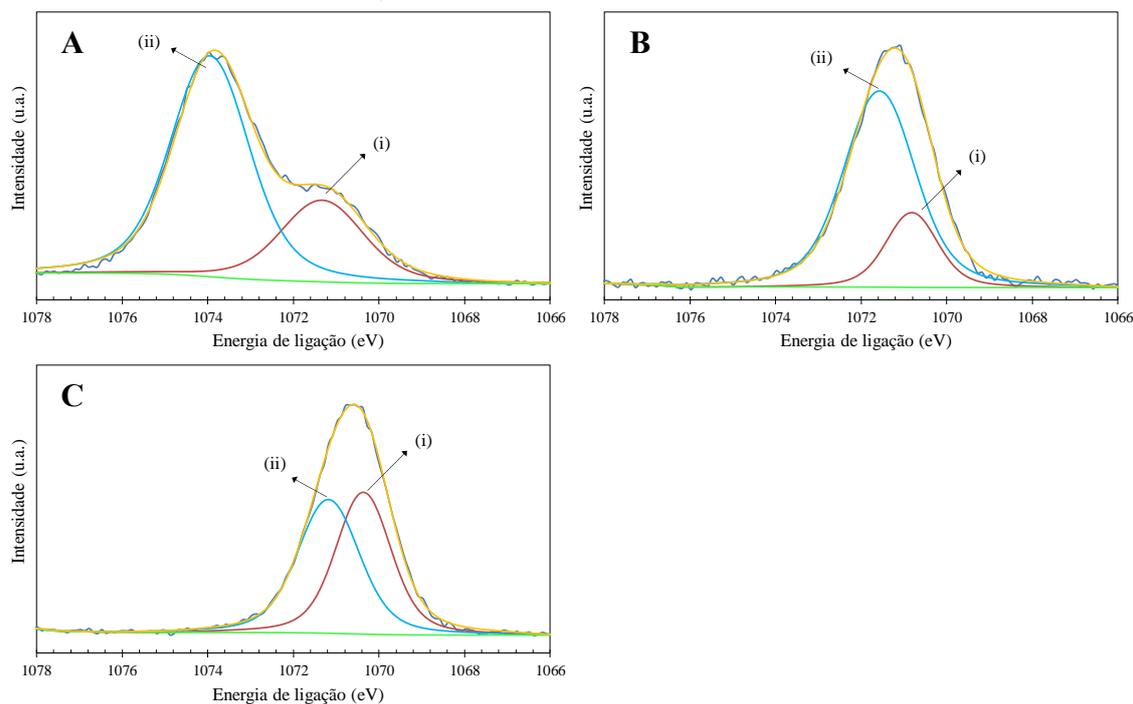
Elaboração própria.

Tabela 26 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Si2p. Anodização a 60 V por 5 minutos em diferentes eletrólitos.

Componente	0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		1,0 M NaOH+0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
	Sílica	Silicato	Sílica	Silicato
EL (eV)	103,2	102,3	103,4	102,8
FWHM (eV)	1,49	1,64	1,97	1,94
at. %	50,4	49,6	62,1	37,9

Elaboração própria.

Figura 60 – Espectros de alta resolução da região do Na1s para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos e 60 V em solução de: A) 1,0 M NaOH; B) 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; C) 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>



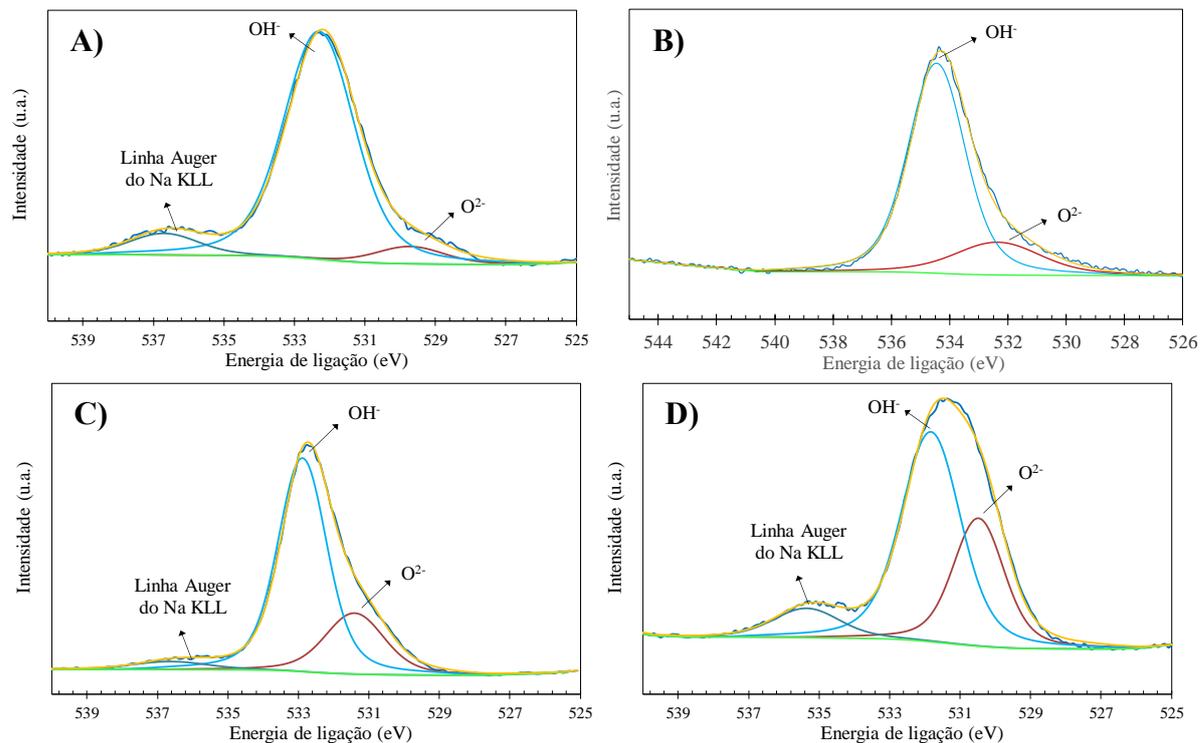
Elaboração própria.

Tabela 27 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Na1s. Anodização a 60 V por 5 minutos em diferentes eletrólitos.

	1,0 M NaOH		0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		1,0 M NaOH+0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
Componente	(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
EL (eV)	1071,2	1073,9	1070,7	1071,5	1070,3	1071,1
FWHM (eV)	2,29	2,18	1,43	1,97	1,52	1,71
at. %	28,0	72,0	21,6	78,4	48,6	51,4

Elaboração própria.

Figura 61 – Espectros de alta resolução da região do O1s para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos e 60 V em solução de: A) 1,0 M NaOH; B) 1,0 M KOH; C) 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; D) 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.



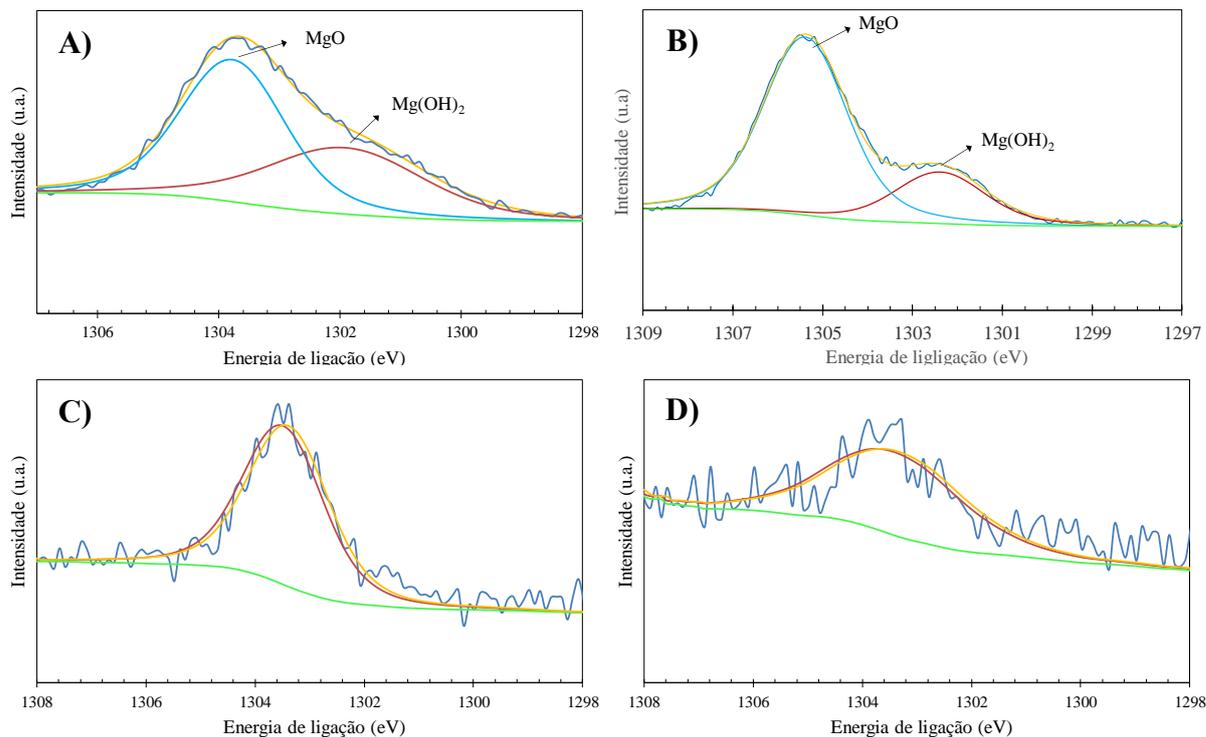
Elaboração própria.

Tabela 28 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do O1s. Anodização a 60 V por 5 minutos em diferentes eletrólitos.

Componente	1,0 M NaOH		1,0 M KOH		0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		1,0 M NaOH+0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
EL (eV)	529,6	532,2	532,4	534,4	531,3	532,8	530,4	531,7
FWHM (eV)	2,30	2,38	3,5	2,3	2,00	1,64	1,72	2,00
at. %	6,9	93,1	18,9	81,1	25,8	74,2	34,3	65,7

Elaboração própria.

Figura 62 – Espectros de alta resolução da região do Mg1s para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos e 60 V em solução de: A) 1,0 M NaOH; B) 1,0 M KOH; C) 0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; D) 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.



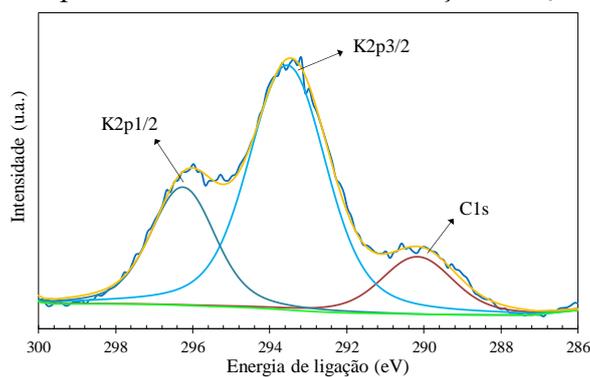
Elaboração própria.

Tabela 29 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Mg1s. Anodização a 60 V por 5 minutos em diferentes eletrólitos.

Componente	1,0 M NaOH		1,0 M KOH		0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		1,0 M NaOH+0,5 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>
EL (eV)	1301,8	1303,8	1302,4	1305,4	----	1303,4	----	1303,3
FWHM (eV)	3,08	2,05	2,38	2,20	----	1,75	----	2,92
at. %	41,3	58,7	23,7	76,3	----	100	----	100

Elaboração própria.

Figura 63 – Espectros de alta resolução da região do K2p para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos e 60 V em solução de 1,0 M KOH.



Elaboração própria.

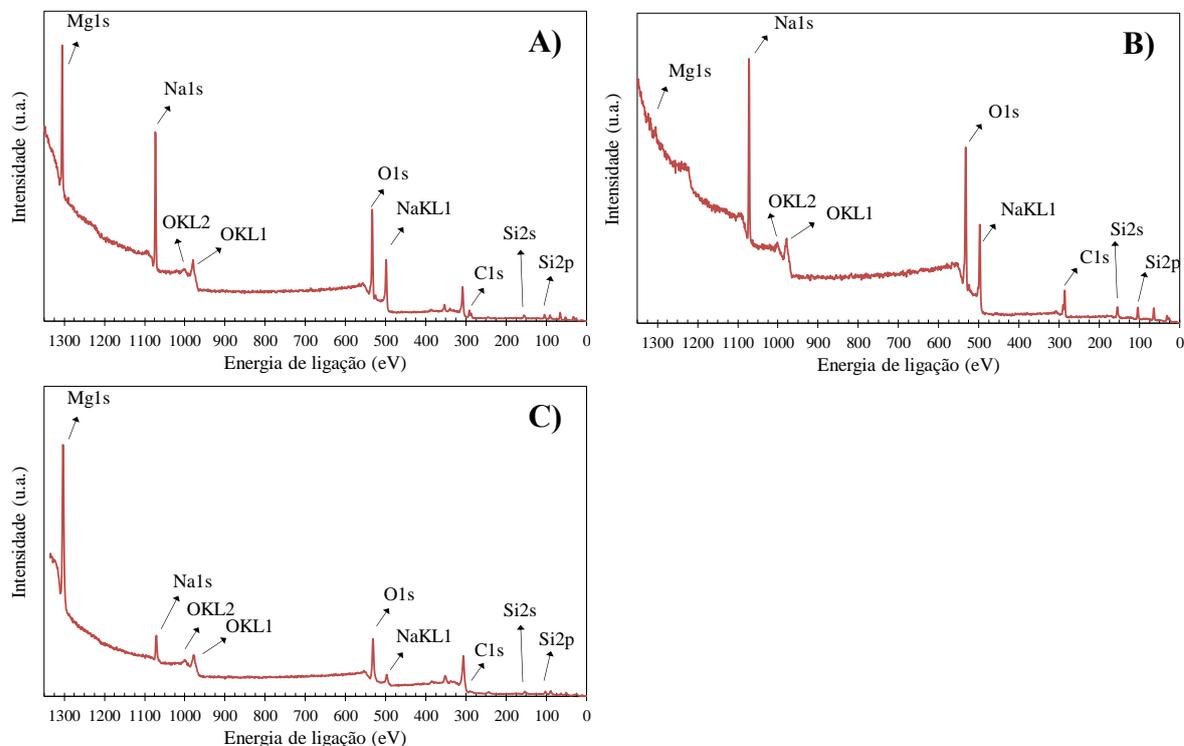
Tabela 30 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do K2p. Anodização a 60 V por 5 minutos em 1,0 M KOH.

Componente	1,0 M KOH	
	K2p1/2	K2p3/2
EL (eV)	293,4	296,2
FWHM (eV)	2,38	1,98
at. %	71,3	28,7

Elaboração própria.

## B – Espectros de XPS: influência da tensão

Figura 64 – Espectros de ampla varredura (*survey*) para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensões de: A) 20 V; B) 60 V; C) 80 V.



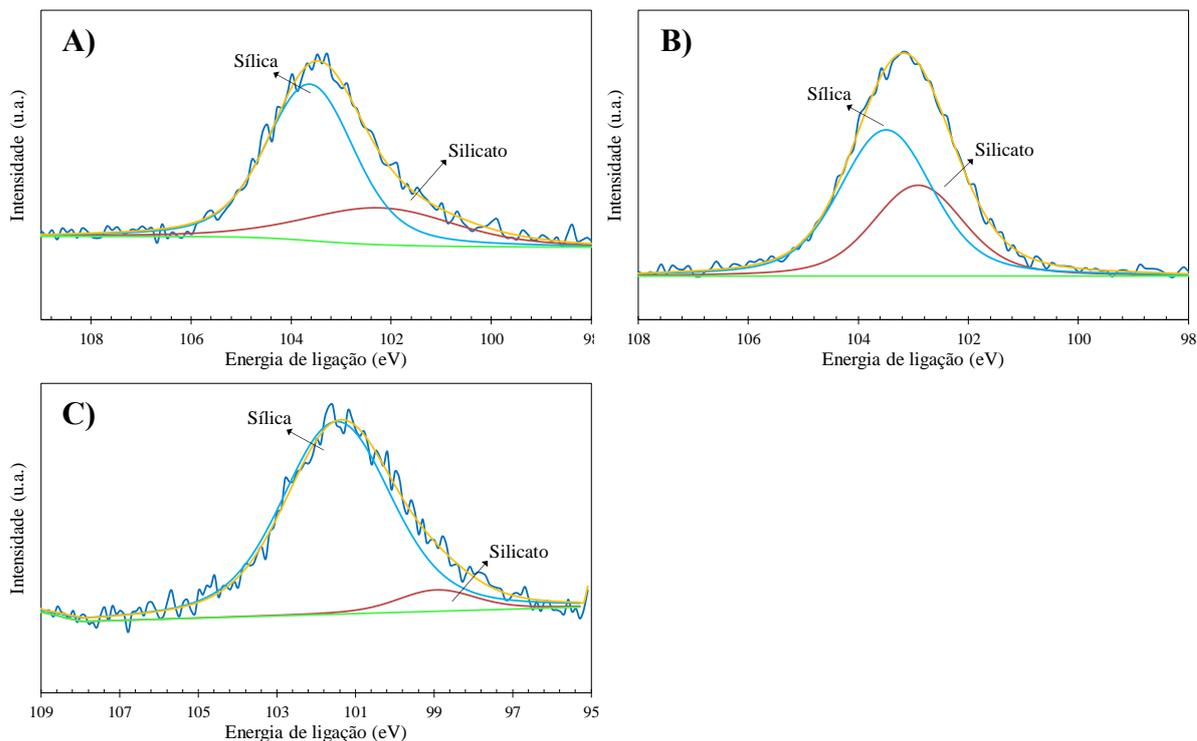
Elaboração própria.

Tabela 31 – Concentração atômica dos principais componentes na superfície das amostras anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de tensão constante. Resultados obtidos a partir dos espectros de XPS de ampla varredura.

Condições	Mg1s	Na1s	O1s	Si2p	Al2p
20 V	21,2	29,7	44,1	5,0	---
60 V	0,7	30,6	57,6	11,1	---
80 V	53,7	9,3	31,6	5,0	0,4

Elaboração própria.

Figura 65 – Espectros alta resolução da região do Si2p para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensões de: A) 20 V; B) 60 V; C) 80 V.



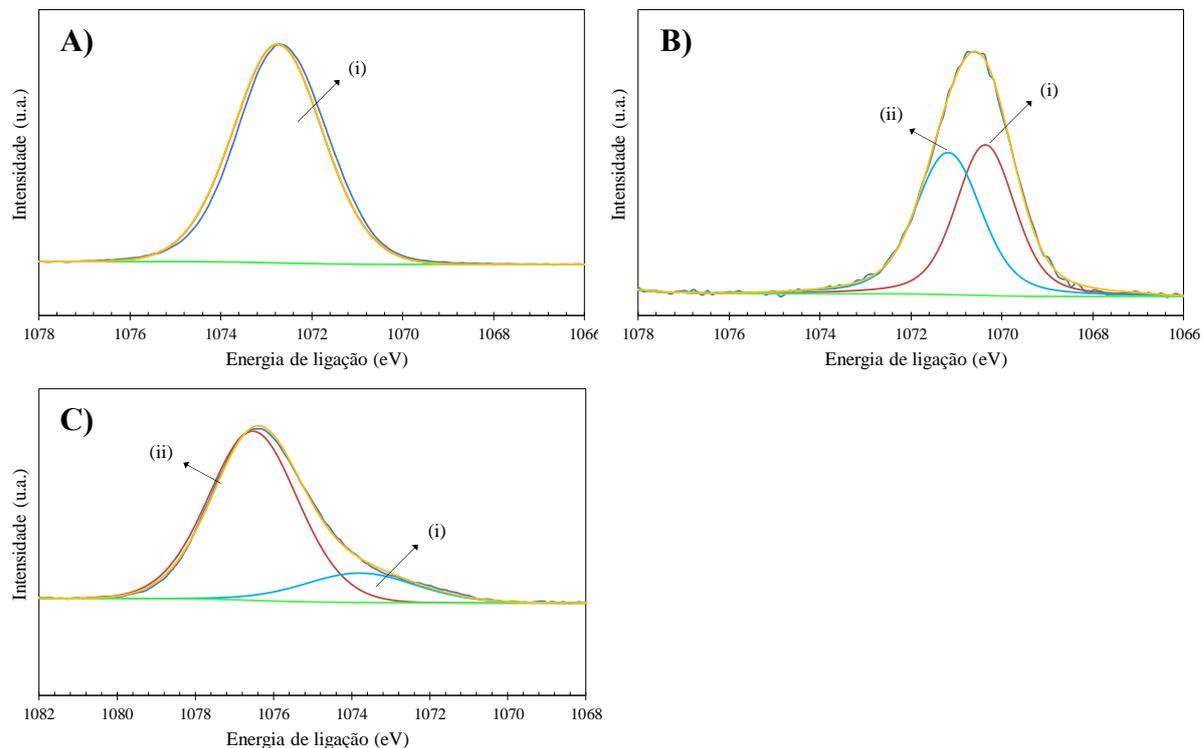
Elaboração própria.

Tabela 32 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Si2p. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de tensão.

Componente	20 V		60 V		80 V	
	Sílica	Silicato	Sílica	Silicato	Sílica	Silicato
EL (eV)	103,5	102,1	103,4	102,8	101,4	98,9
FWHM (eV)	2,08	3,52	1,97	1,94	3,28	2,38
at. %	72,1	27,9	62,1	37,9	92,5	7,5

Elaboração própria.

Figura 66 – Espectros de alta resolução da região do Na1s para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensões de: A) 20 V; B) 60 V; C) 80 V.



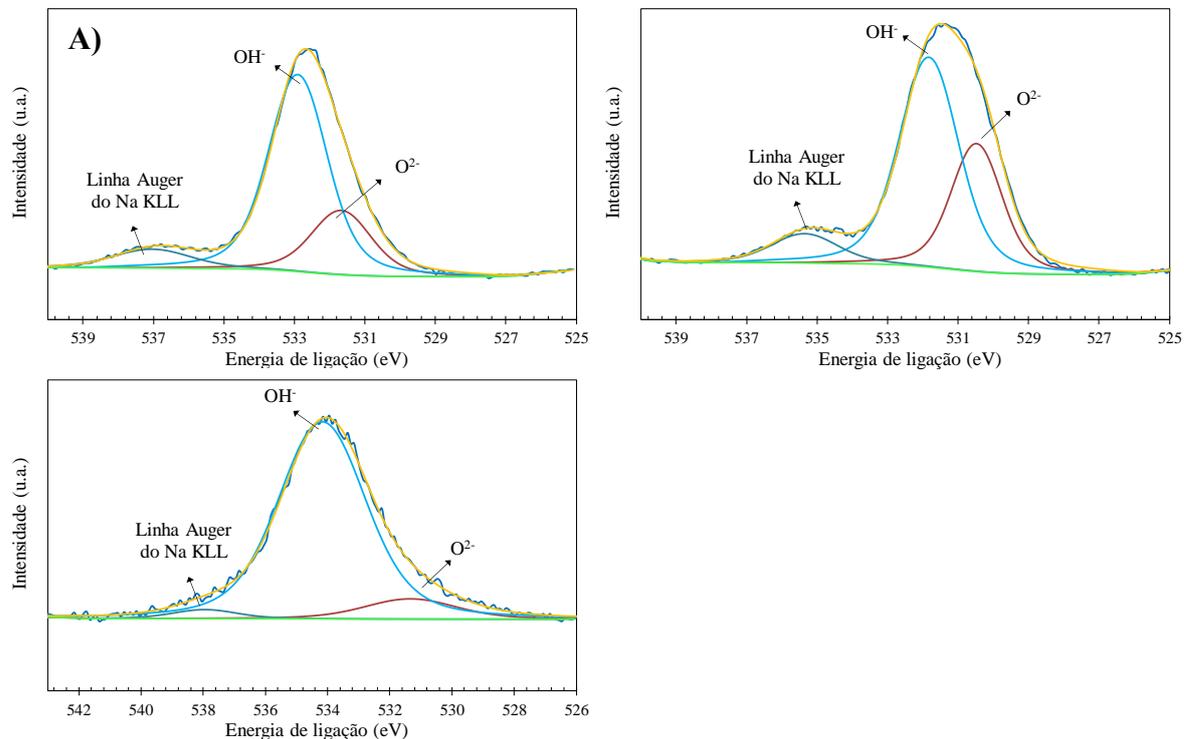
Elaboração própria.

Tabela 33 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Na1s. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de tensão.

	20 V		60 V		80 V	
Componente	(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
EL (eV)	1072,6	----	1070,3	1071,1	1073,7	1076,4
FWHM (eV)	2,32	----	1,52	1,71	3,37	2,7
at. %	100	----	48,6	51,4	17,8	82,2

Elaboração própria.

Figura 67 – Espectros de alta resolução da região do O1s para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensões de: A) 20 V; B) 60 V; C) 80 V.



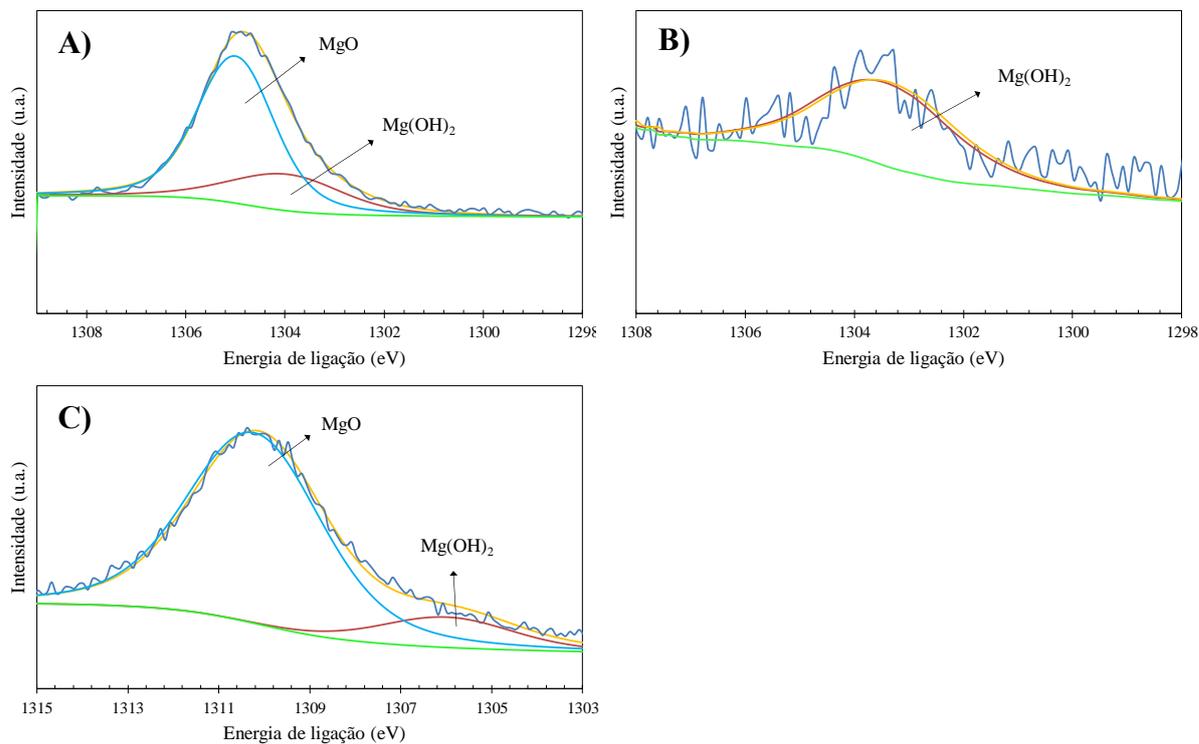
Elaboração própria.

Tabela 34 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do O1s. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de tensão.

Componente	20 V		60 V		80 V	
	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
EL (eV)	531,6	532,8	530,4	531,7	535,9	538,7
FWHM (eV)	2,01	1,97	1,72	2,00	3,5	3,33
at. %	25,8	74,2	34,3	65,7	9,5	90,5

Elaboração própria.

Figura 68 – Espectros de alta resolução da região do Mg1s para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensões de: A) 20 V; B) 60 V; C) 80 V.



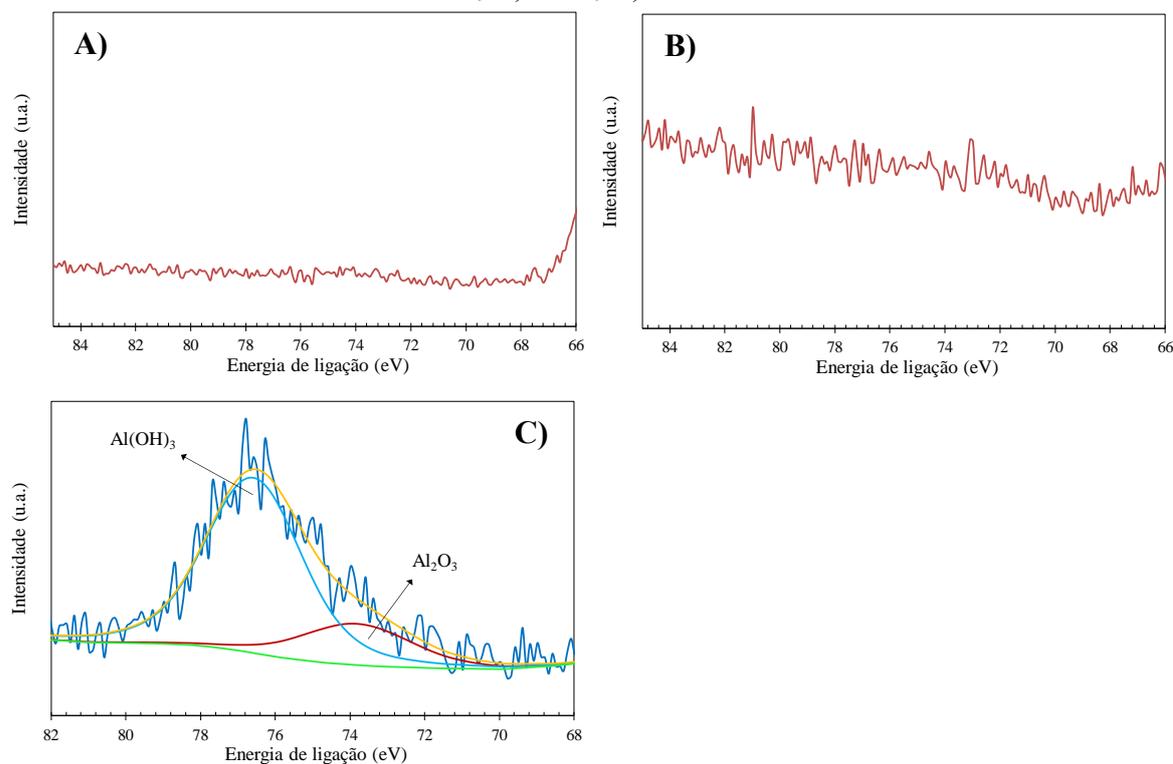
Elaboração própria.

Tabela 35 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Mg1s. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de tensão.

Componente	20 V		60 V		120 V	
	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>
EL (eV)	1303,9	1304,9	----	1303,3	1305,9	1310,1
FWHM (eV)	2,67	1,82	----	2,92	3,50	3,50
at. %	26,6	73,4	----	100	13,9	86,1

Elaboração própria.

Figura 69 – Espectros de alta resolução da região do Al2p para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensões de: A) 20 V; B) 60 V; C) 80 V.



Elaboração própria.

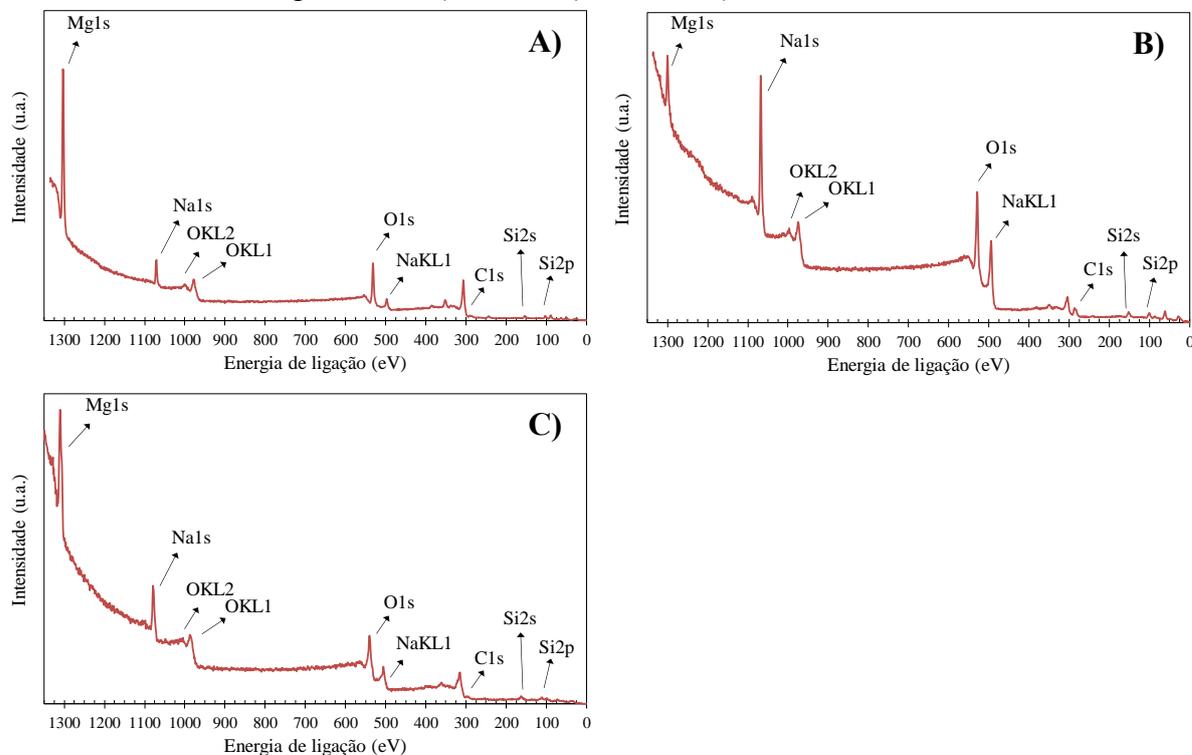
Tabela 36 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Al2p. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de tensão.

Componente	20 V		60 V		120 V	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>
EL (eV)	----	----	----	----	73,8	76,6
FWHM (eV)	----	----	----	----	3,5	3,04
at, %	----	----	----	----	21,4	78,6

Elaboração própria.

### C – Espectros de XPS: tensão constante e o efeito do tempo

Figura 70 – Espectros de ampla varredura de amostras da liga AZ31B anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensão constante de 80 V por diferentes períodos: A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min.



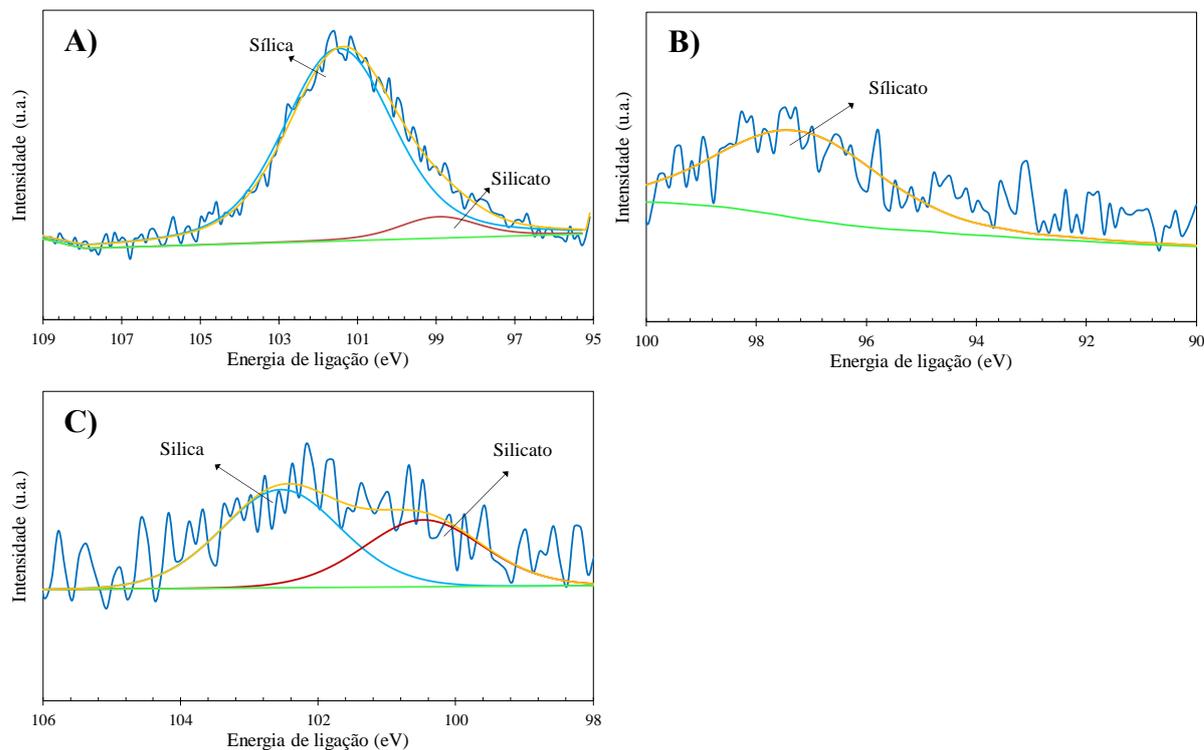
Elaboração própria.

Tabela 37 – Concentração atômica dos principais componentes na superfície das amostras anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tensão constante de 80 V por diferentes tempos. Resultados obtidos a partir dos espectros de XPS de ampla varredura (*survey*).

Condições	Mg1s	Na1s	O1s	Si2p	Al2p
5 min	53,7	9,3	31,6	5,0	0,4
10 min	5,9	37,1	48,2	8,6	0,2
20 min	44,6	18,4	31,4	2,7	2,9

Elaboração própria.

Figura 71 – Espectros de alta resolução da região do Si2p para amostras da liga AZ31B anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensão constante de 80 V por diferentes períodos: A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min.



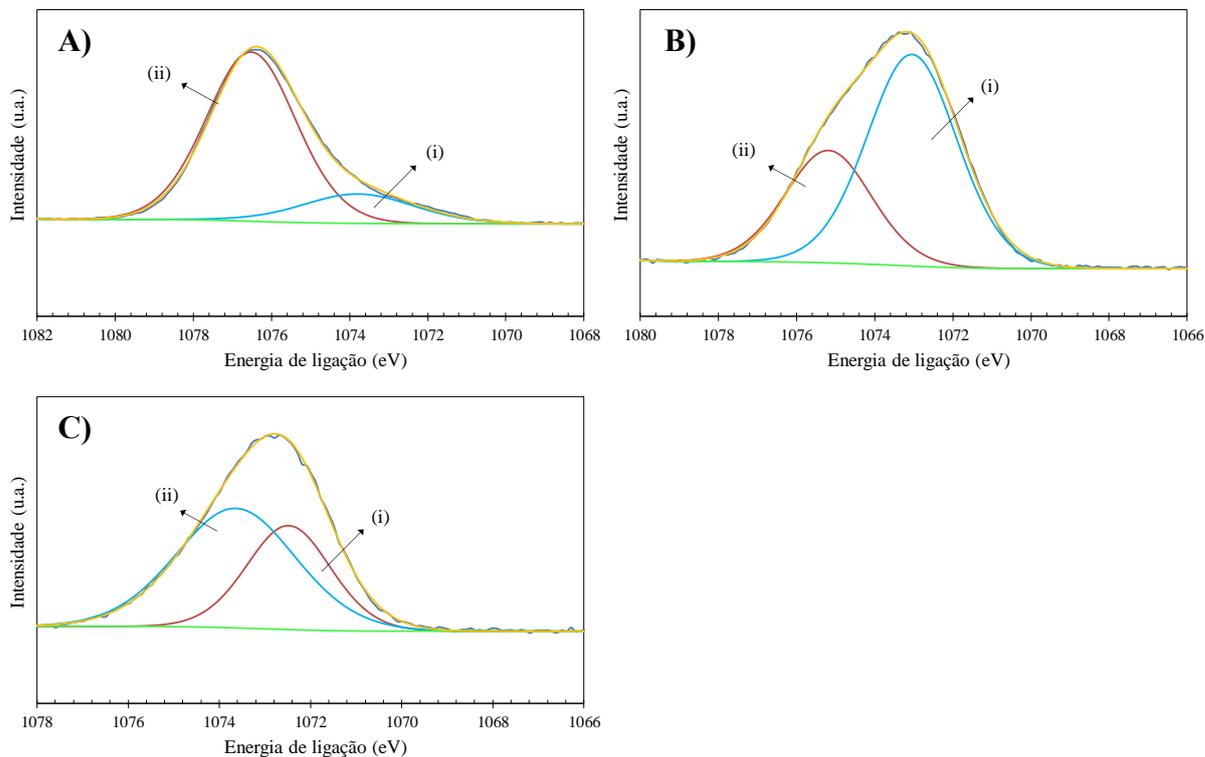
Elaboração própria.

Tabela 38 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Si2p. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tensão de 80 V por diferentes tempos.

Componente	5 min		10 min		20 min	
	Sílica	Silicato	Sílica	Silicato	Sílica	Silicato
EL (eV)	101,4	98,9	---	97,1	104,1	100,7
FWHM (eV)	3,28	2,38	---	3,50	3,37	3,37
at. %	92,5	7,5	---	100	59,5	40,5

Elaboração própria.

Figura 72 – Espectros de alta resolução da região do Na1s para amostras da liga AZ31B anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensão constante de 80 V por diferentes períodos: A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min.



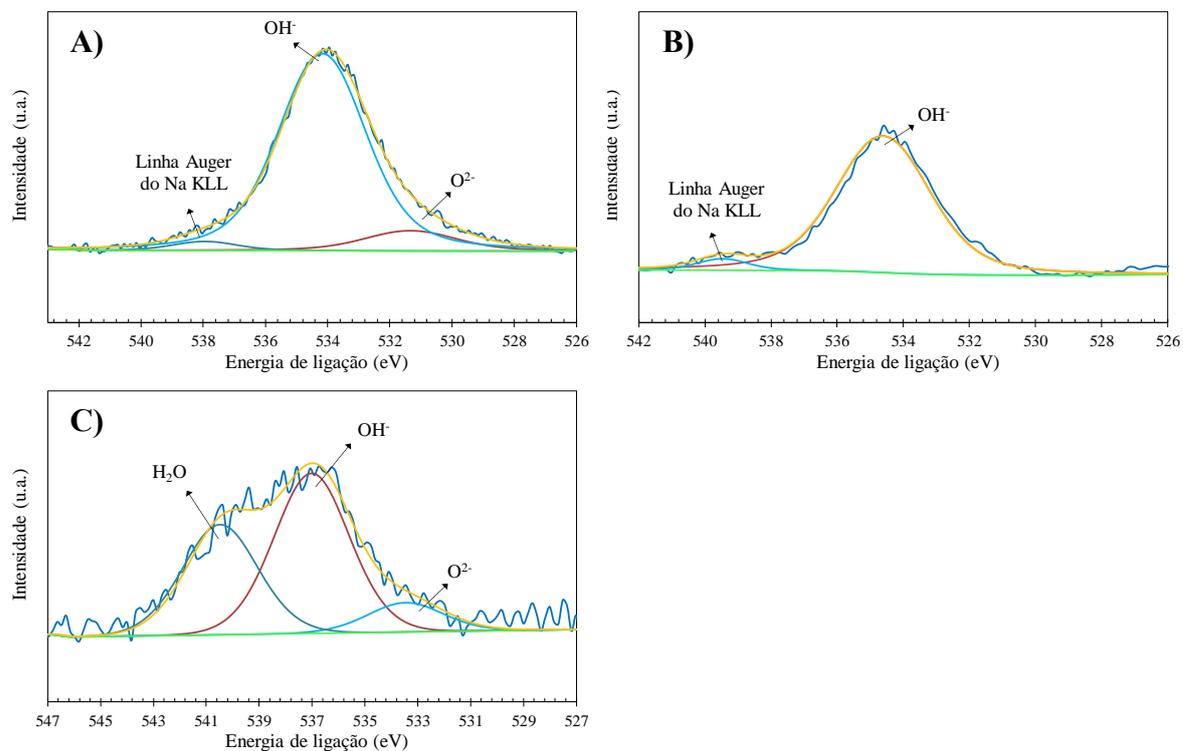
Elaboração própria.

Tabela 39 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Si2p. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tensão de 80 V por diferentes tempos.

Componente	5 min		10 min		20 min	
	(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
EL (eV)	1073,7	1076,4	1072,9	1075,1	1072,4	1073,6
FWHM (eV)	3,37	2,7	2,72	2,6	2,17	3,1
at. %	17,8	82,2	66,2	33,7	37,7	62,3

Elaboração própria.

Figura 73 – Espectros de alta resolução da região do O1s para amostras da liga AZ31B anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensão constante de 80 V por diferentes períodos: A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min.



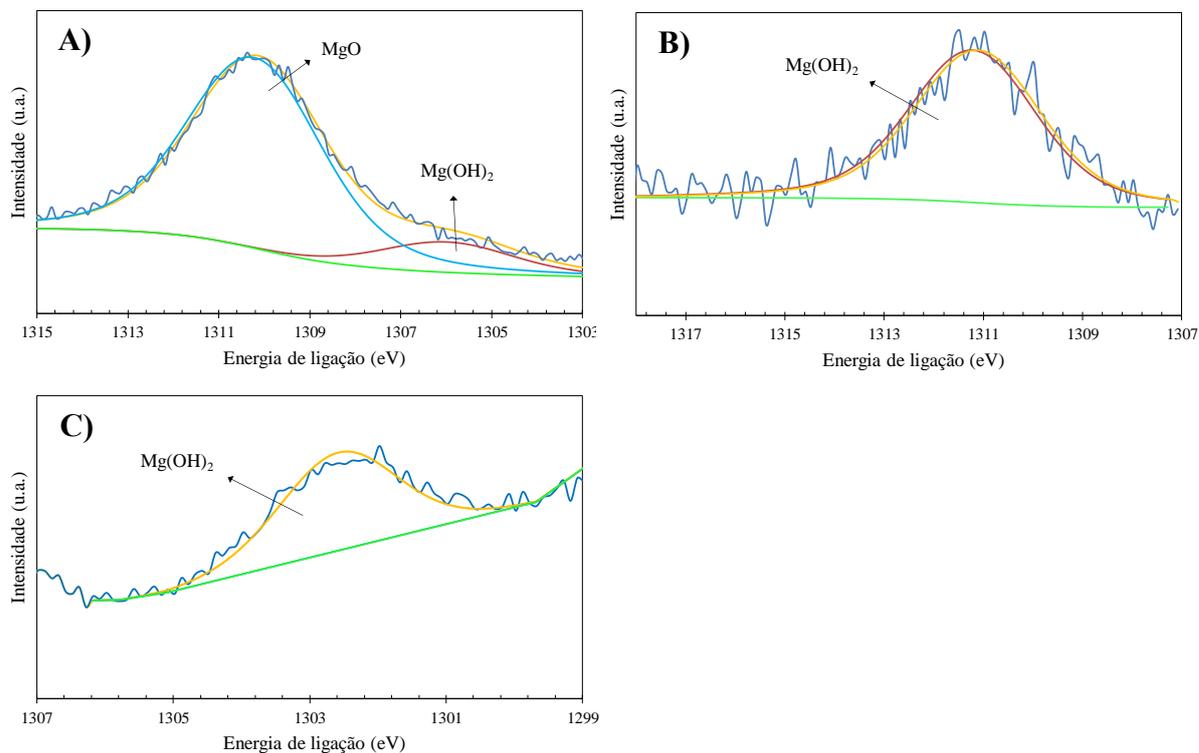
Elaboração própria.

Tabela 40 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do O1s. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tensão de 80 V por diferentes tempos.

	5 min		10 min		20 min		
Componente	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
EL (eV)	535,9	538,7	---	534,4	533,3	536,8	540,3
FWHM (eV)	3,5	3,33	---	3,37	3,37	3,37	3,37
at. %	9,5	90,5	---	100	9,8	53,4	36,8

Elaboração própria.

Figura 74 – Espectros de alta resolução da região do Mg1s para amostras da liga AZ31B anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensão constante de 80 V por diferentes períodos: A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min.



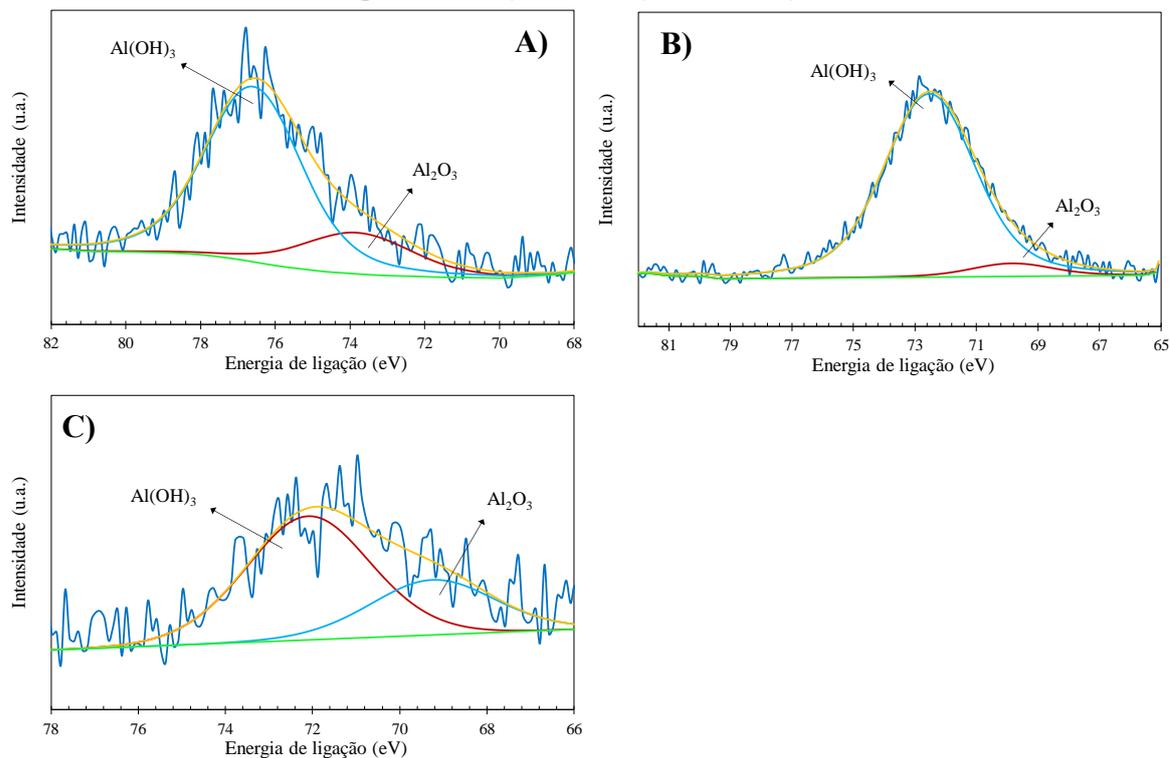
Elaboração própria.

Tabela 41 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Mg1s. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tensão de 80 V por diferentes tempos.

Componente	5 min		10 min		20 min	
	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>
EL (eV)	1305,9	1310,1	----	1311,1	----	1316,1
FWHM (eV)	3,50	3,50	----	3,02	----	3,37
at. %	13,9	86,1	----	100	----	100

Elaboração própria.

Figura 75 – Espectros de alta resolução da região do Al2p para amostras da liga AZ31B anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e tensão constante de 80 V por diferentes períodos: A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min.



Elaboração própria.

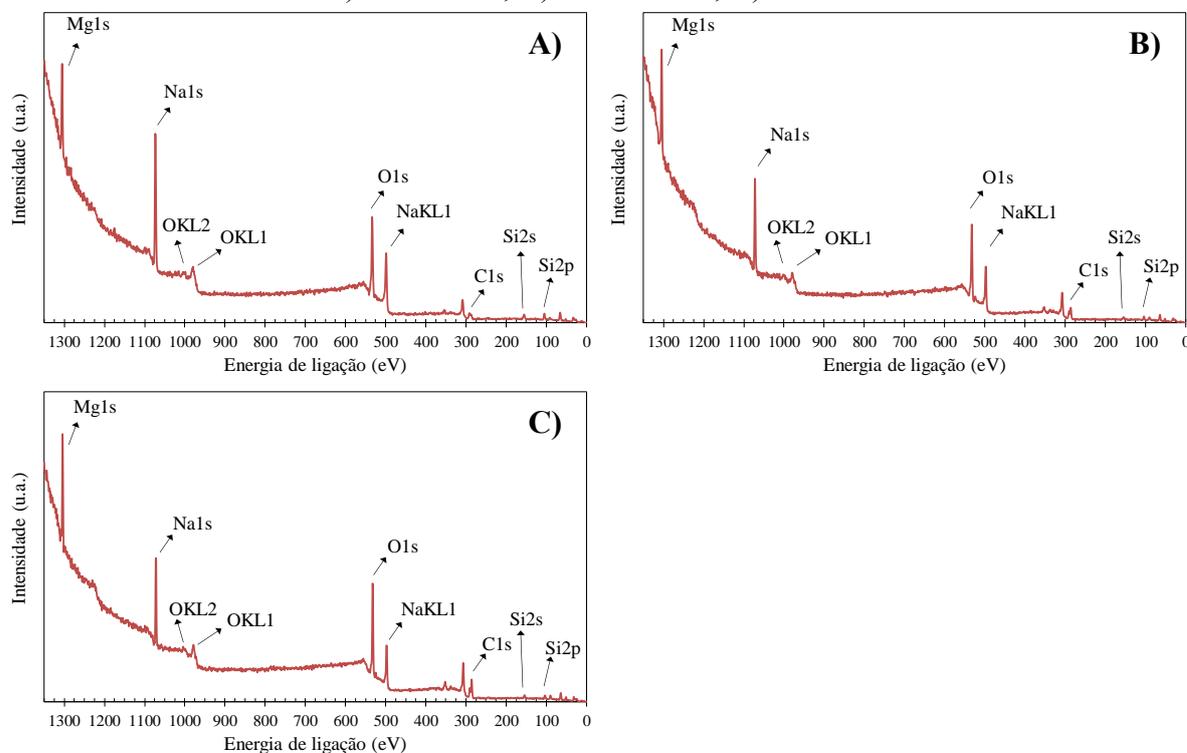
Tabela 42 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Al2p. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com tensão de 80 V por diferentes tempos.

Componente	5 min		10 min		20 min	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>
EL (eV)	73,8	76,6	69,9	72,5	69,3	72,1
FWHM (eV)	3,5	3,04	3,15	3,50	3,37	3,37
at,%	21,4	78,6	6,0	94,0	30,6	69,4

Elaboração própria.

## D – Espectros de XPS: influência da densidade de corrente

Figura 76 – Espectros de ampla varredura de amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e com diferentes densidades de corrente: A) 5 mA.cm<sup>-2</sup>; B) 10 mA.cm<sup>-2</sup>; C) 20 mA.cm<sup>-2</sup>.



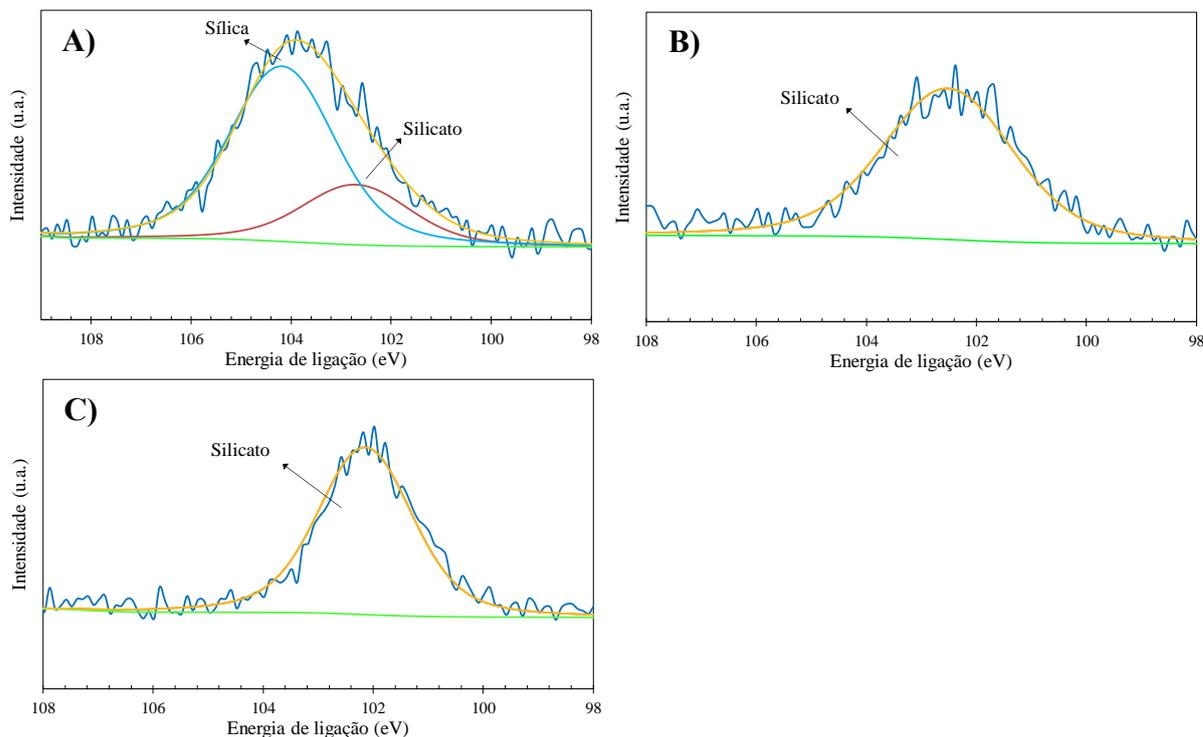
Elaboração própria.

Tabela 43 – Concentração atômica dos principais componentes na superfície das amostras anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de densidade de corrente constante. Resultados obtidos a partir dos espectros de XPS de ampla varredura (survey).

Condições	Mg1s	Na1s	O1s	Si2p
5 mA.cm <sup>-2</sup>	12,5	32,9	46,2	8,4
10 mA.cm <sup>-2</sup>	23,6	24,9	45,4	6,1
20 mA.cm <sup>-2</sup>	22,6	22,5	48,5	6,3

Elaboração própria.

Figura 77 – Espectros de alta resolução da região do Si2p para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e com diferentes valores de densidade de corrente: A) 5 mA.cm<sup>-2</sup>; B) 10 mA.cm<sup>-2</sup>; C) 20 mA.cm<sup>-2</sup>.



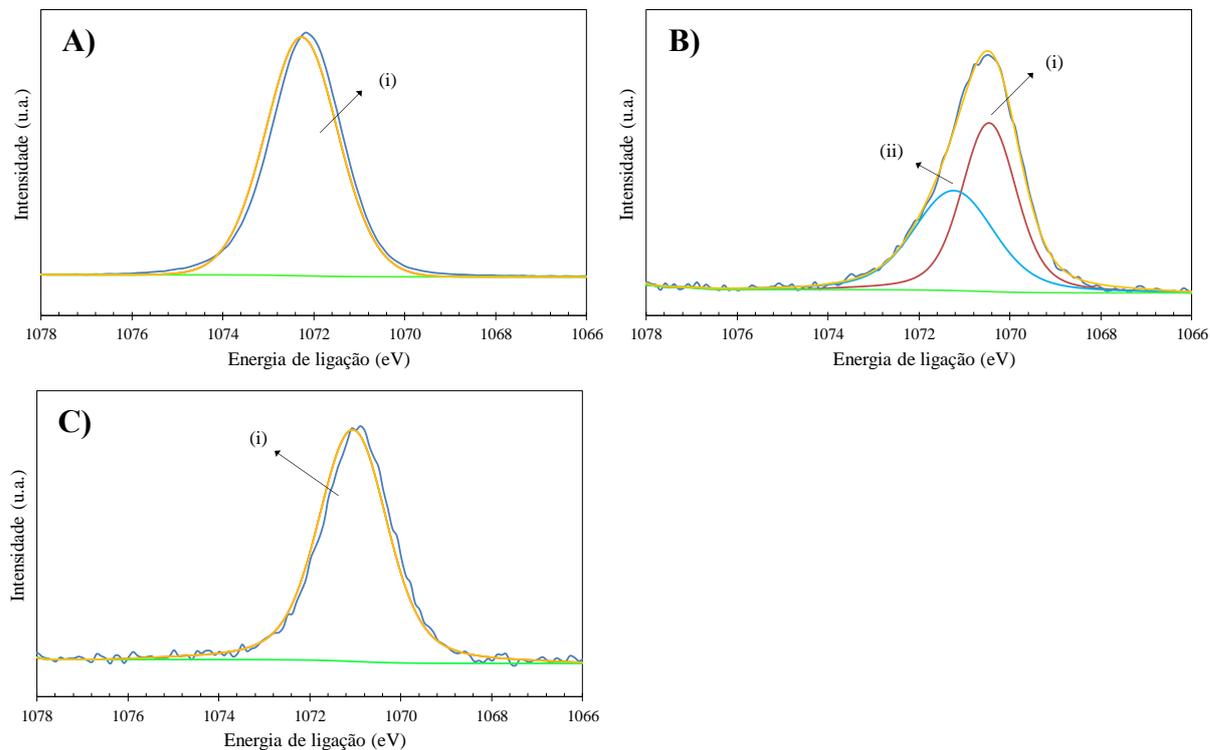
Elaboração própria.

Tabela 44 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Si2p. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de densidade de corrente.

Componente	5 mA.cm <sup>-2</sup>		10 mA.cm <sup>-2</sup>		20 mA.cm <sup>-2</sup>	
	Sílica	Silicato	Sílica	Silicato	Sílica	Silicato
EL (eV)	104,1	102,6	----	102,4	----	102,0
FWHM (eV)	2,49	2,57	----	2,81	----	2,04
at. %	73,9	26,1	----	100	----	100

Elaboração própria.

Figura 78 – Espectros de alta resolução da região do Na1s para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e com diferentes valores de densidade de corrente: A) 5 mA.cm<sup>-2</sup>; B) 10 mA.cm<sup>-2</sup>; C) 20 mA.cm<sup>-2</sup>.



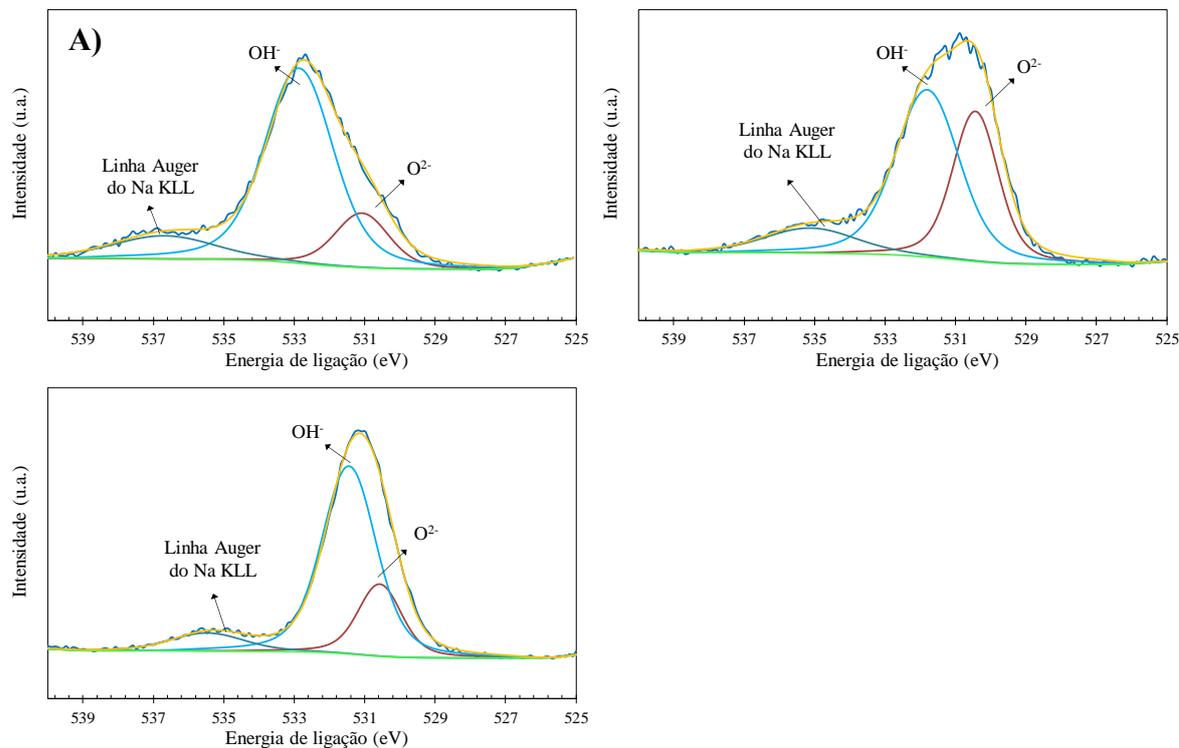
Elaboração própria.

Tabela 45 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Na1s. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de densidade de corrente.

	5 mA.cm <sup>-2</sup>		10 mA.cm <sup>-2</sup>		20 mA.cm <sup>-2</sup>	
Componente	(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
EL (eV)	1072,1	----	1070,4	1071,1	1071,0	----
FWHM (eV)	1,88	----	1,42	2,09	1,79	----
at. %	100	----	53,4	46,6	100	----

Elaboração própria.

Figura 79 – Espectros de alta resolução da região do O1s para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e com diferentes valores de densidade de corrente: A) 5 mA.cm<sup>-2</sup>; B) 10 mA.cm<sup>-2</sup>; C) 20 mA.cm<sup>-2</sup>.



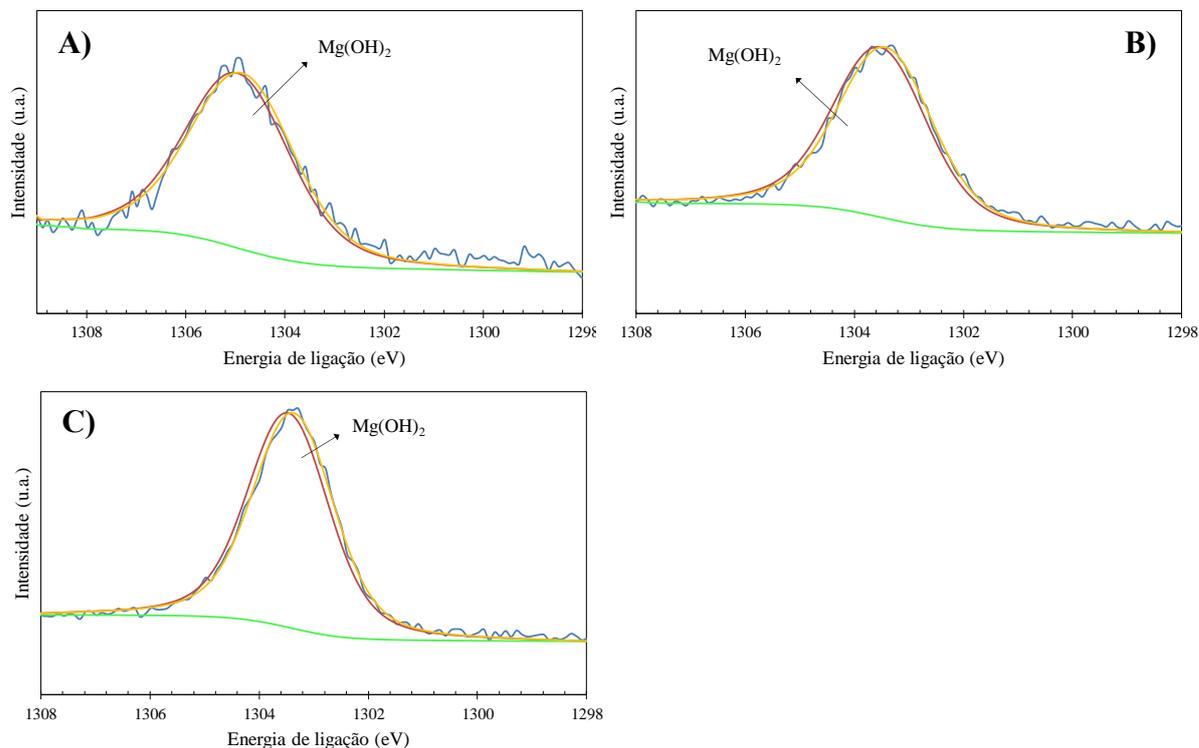
Elaboração própria.

Tabela 46 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do O1s. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de densidade de corrente.

Componente	5 mA.cm <sup>-2</sup>		10 mA.cm <sup>-2</sup>		20 mA.cm <sup>-2</sup>	
	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
EL (eV)	531,0	532,8	530,3	531,7	530,5	531,4
FWHM (eV)	1,81	2,30	1,53	2,16	1,46	1,83
at. %	18,1	81,9	38,9	68,1	23,4	76,6

Elaboração própria.

Figura 80 – Espectros de alta resolução da região do Mg1s para amostras da liga AZ31B anodizadas por 5 minutos em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e com diferentes valores de densidade de corrente: A) 5 mA.cm<sup>-2</sup>; B) 10 mA.cm<sup>-2</sup>; C) 20 mA.cm<sup>-2</sup>.



Elaboração própria.

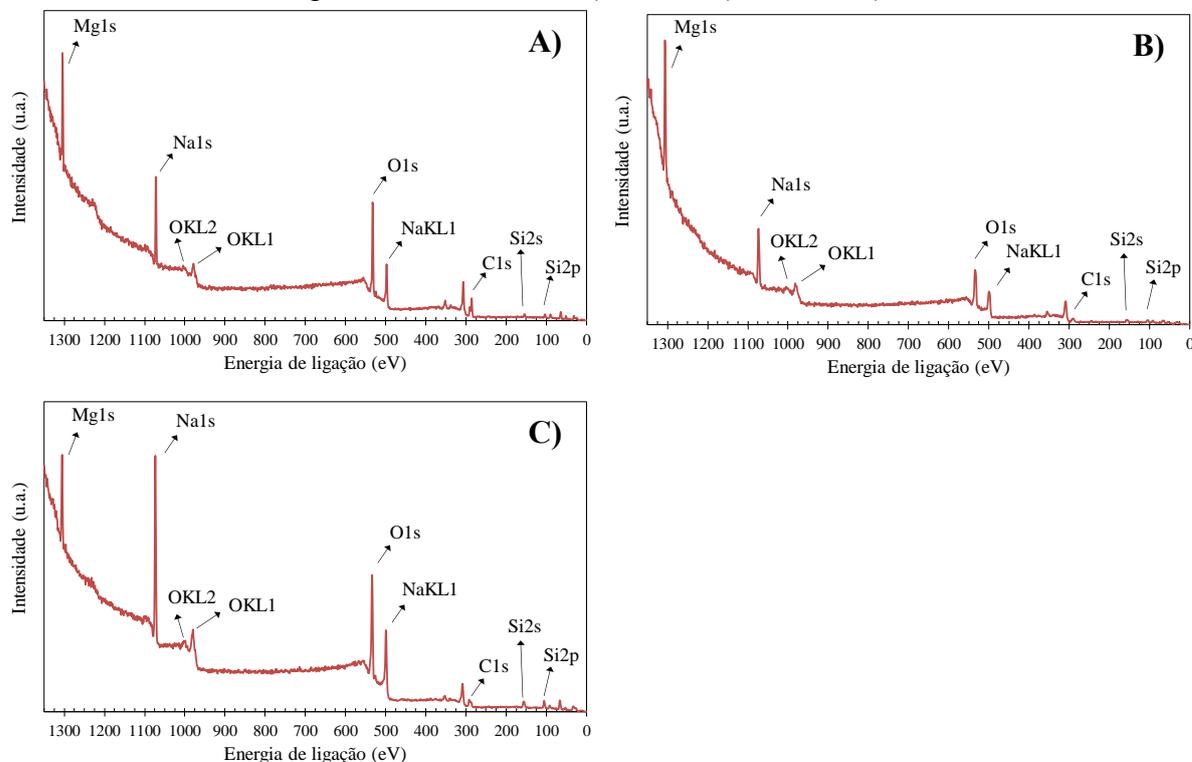
Tabela 47 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Mg1s. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com diferentes valores de densidade de corrente.

Componente	5 mA.cm <sup>-2</sup>		10 mA.cm <sup>-2</sup>		20 mA.cm <sup>-2</sup>	
	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>
EL (eV)	----	1304,9	----	1303,4	----	1303,4
FWHM (eV)	----	2,49	----	2,06	----	1,76
at.%	----	100	----	100	----	100

Elaboração própria.

## E – Espectros de XPS: densidade de corrente constante e o efeito do tempo

Figura 81 – Espectros de ampla varredura de amostras da liga AZ31B anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e com densidades de corrente constante de 20 mA.cm<sup>-2</sup> em períodos diferentes: A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min.



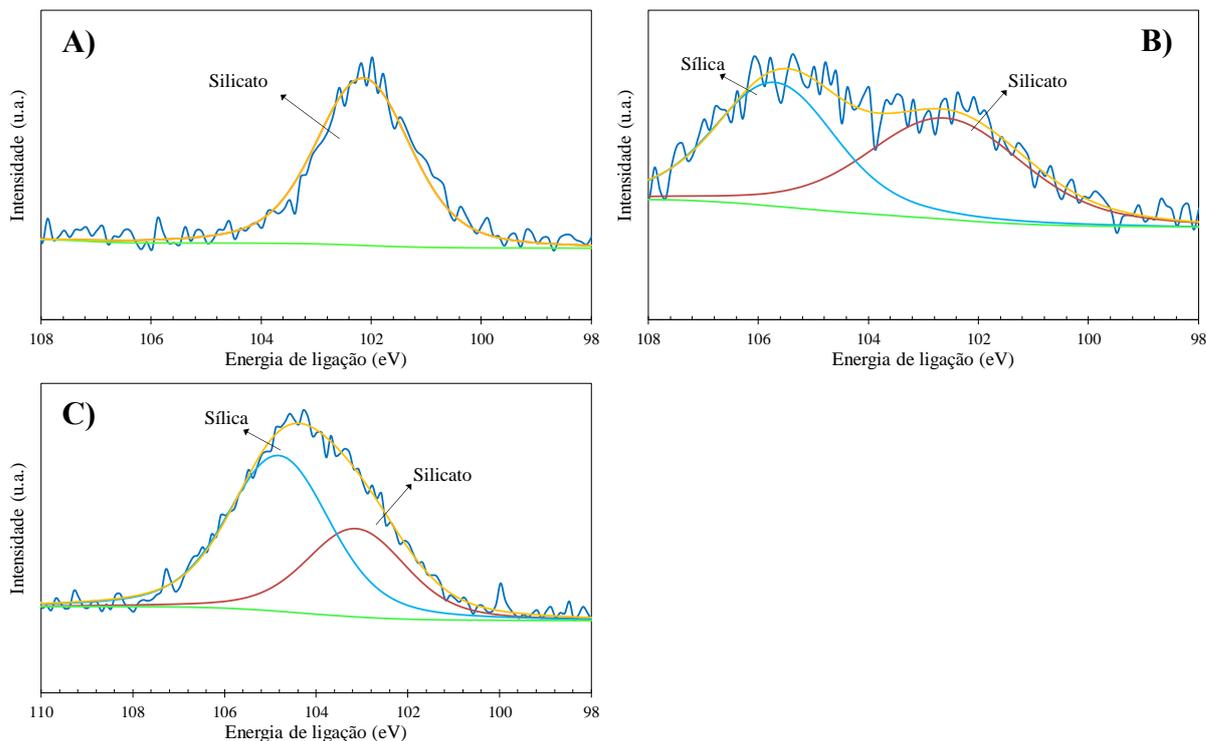
Elaboração própria.

Tabela 48 – Concentração atômica dos principais componentes na superfície das amostras anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> por 5 minutos com valor de densidade de corrente constante igual a 20 mA.cm<sup>-2</sup>. Resultados obtidos a partir dos espectros de XPS de ampla varredura (*survey*).

Condições	Mg1s	Na1s	O1s	Si2p
5 min	22,6	22,5	48,5	6,3
10 min	20,5	27,8	45,2	6,6
20 min	9,2	34,9	48,2	7,7

Elaboração própria.

Figura 82 – Espectros de alta resolução da região do Si2p para amostras da liga AZ31B anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com valor de densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes períodos: A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min.



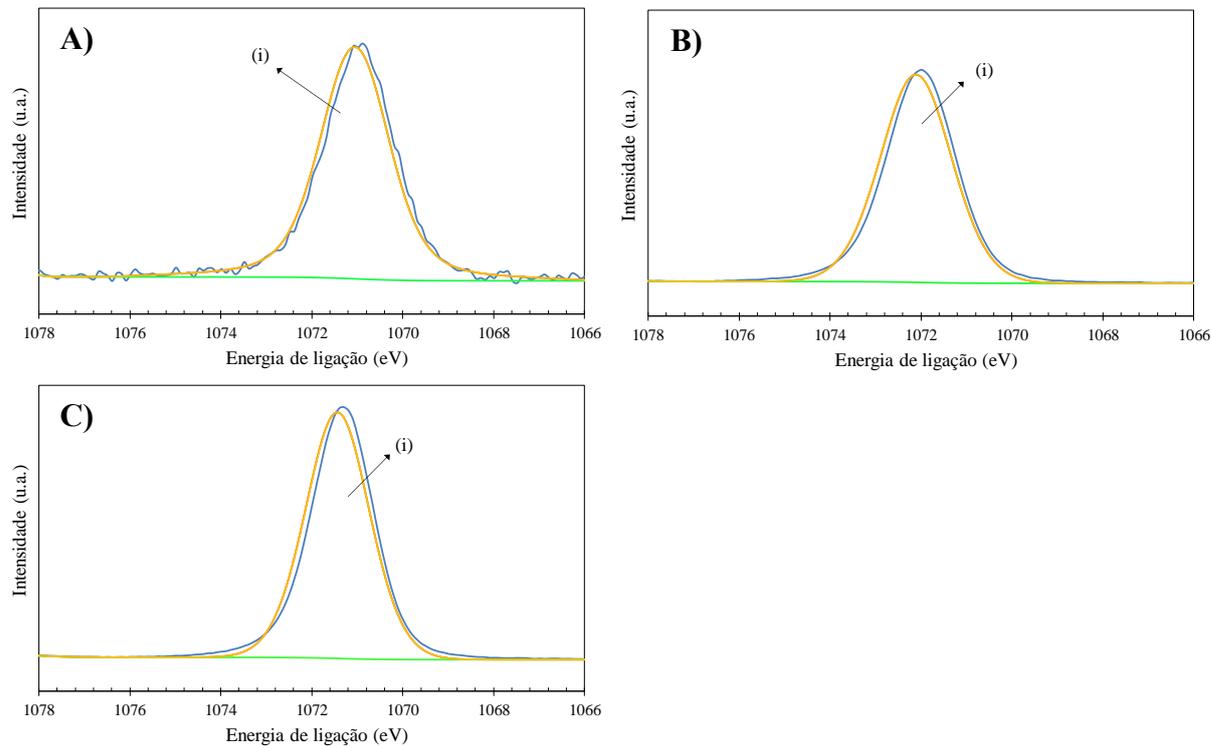
Elaboração própria.

Tabela 49 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Si2p. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes tempos.

Componente	5 min		10 min		20 min	
	Sílica	Silicato	Sílica	Silicato	Sílica	Silicato
EL (eV)	----	102,0	105,6	102,5	104,7	103,0
FWHM (eV)	----	2,04	2,60	3,37	2,64	2,56
at. %	----	100	48,8	51,2	64,4	35,6

Elaboração própria.

Figura 83 – Espectros de alta resolução da região do Na1s para amostras da liga AZ31B anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com valor de densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes períodos: A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min.



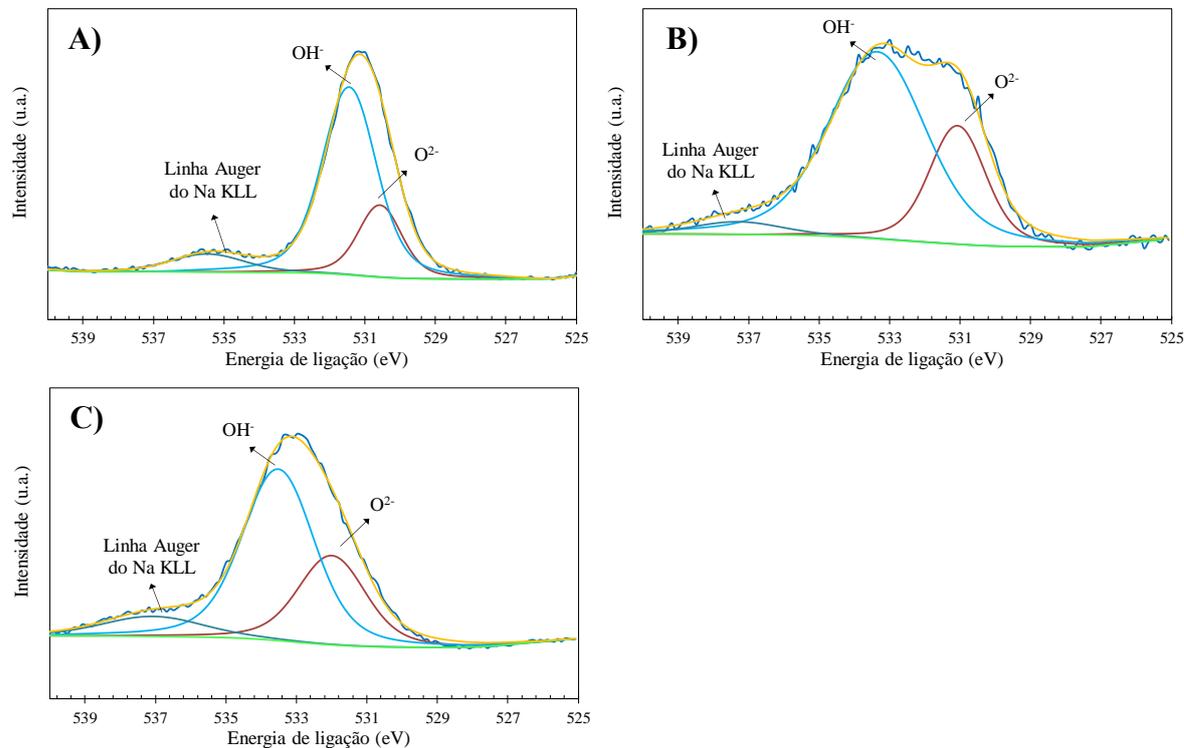
Elaboração própria.

Tabela 50 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Na1s. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes tempos.

Componente	5 min		10 min		20 min	
	(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
EL (eV)	1071,0	----	1072	----	1071,3	----
FWHM (eV)	1,79	----	1,84	----	1,66	----
at. %	100	----	100	----	100	----

Elaboração própria.

Figura 84 – Espectros de alta resolução da região do O1s para amostras da liga AZ31B anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com valor de densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes períodos: A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min.



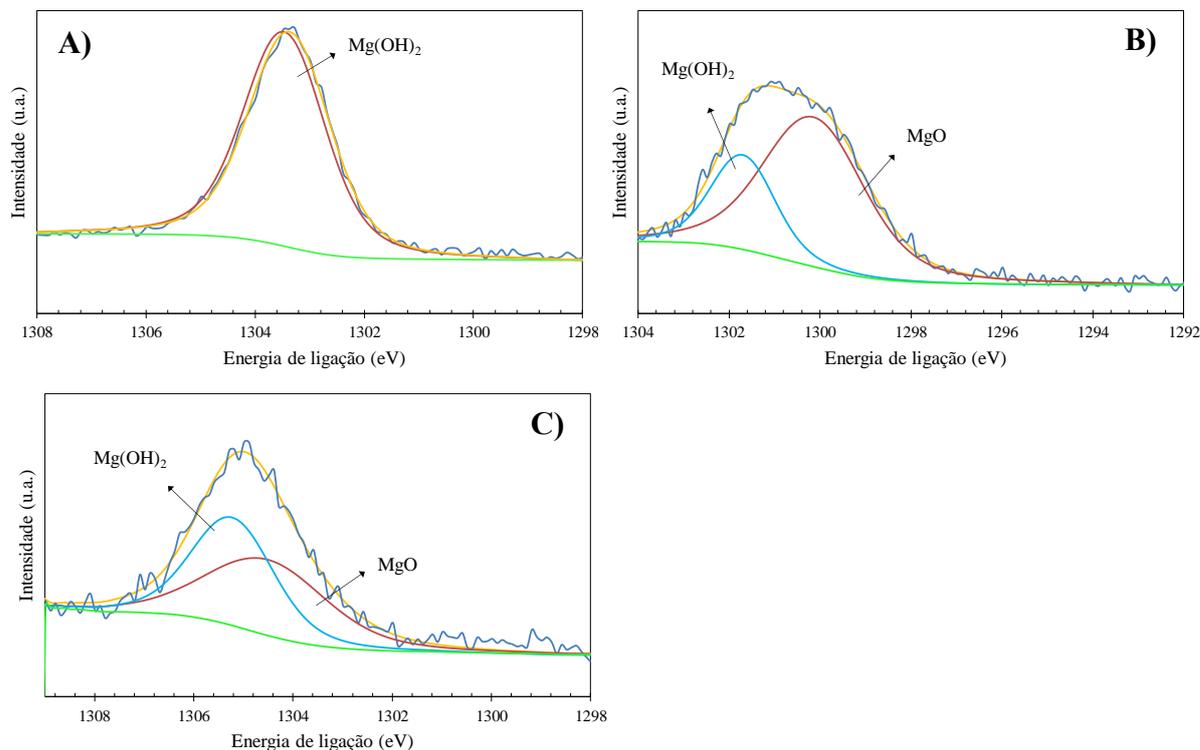
Elaboração própria.

Tabela 51 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do O1s. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes tempos.

	5 min		10 min		20 min	
Componente	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
EL (eV)	530,5	531,4	531,0	533,3	531,9	533,4
FWHM (eV)	1,46	1,83	1,90	3,28	2,27	2,41
at. %	23,4	76,6	26,4	73,6	32,7	67,3

Elaboração própria.

Figura 85 – Espectros de alta resolução da região do Mg1s para amostras da liga AZ31B anodizadas em solução de 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com valor de densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes períodos: A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min.



Elaboração própria.

Tabela 52 – Parâmetros de ajuste dos espectros de XPS para a região do Mg1s. Anodização em solução 1,0 M NaOH+0,5 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> com densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup> por diferentes tempos.

Componente	5 min		10 min		20 min	
	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>
EL (eV)	----	1303,4	1300,0	1301,6	1304,4	1305,1
FWHM (eV)	----	1,76	2,63	1,68	2,86	1,97
at. %	----	100	71,0	29,0	50,4	49,6

Elaboração própria.

## ANEXO

**A – Espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X**

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS) constitui-se como uma técnica de análise superficial baseada no efeito fotoelétrico. Cada átomo na superfície tem elétrons do núcleo com energia de ligação característica que, conceitualmente, é igual à energia de ionização desse elétron. Quando um feixe de raios X atinge diretamente a superfície da amostra a ser analisada, a energia do fóton do raio X é completamente absorvida pelo elétron do núcleo do átomo. Se a energia do fóton,  $h\nu$ , for suficientemente alta, o elétron do núcleo escapará do átomo e será ejetado da superfície. O elétron emitido, que tem energia cinética,  $E_k$ , é referido como um fotoelétron. A energia de ligação do elétron do núcleo,  $E_b$ , é dada pela relação de Einstein, Equação 20 (Embong, 2011; Lanje e Sharma, 2014):

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \quad (20)$$

Onde,  $h\nu$  é a energia do raio X do fóton ( $AlK\alpha$ ,  $h\nu = 1486,6$  eV),  $E_k$  é a energia cinética do fotoelétron, a qual é medida pelo equipamento,  $\phi$  é a função trabalho do analisador (em torno de 4 a 5 eV).

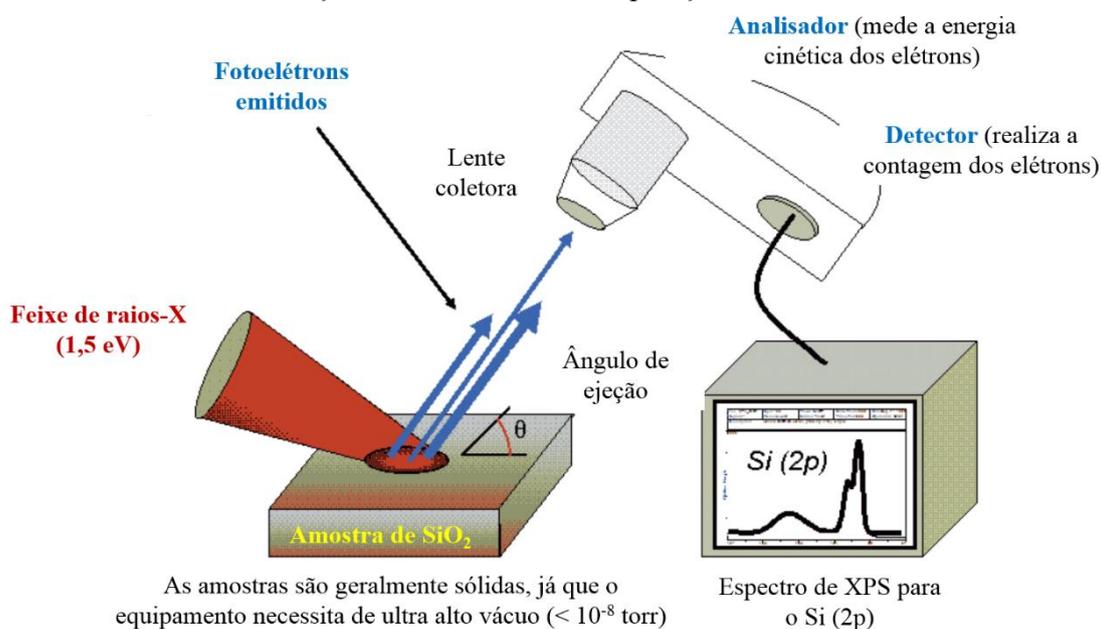
Ao analisar superfícies isolantes, os fotoelétrons quando emitidos da amostra geram zonas carregadas positivamente que se estabilizarão rapidamente. Como resultado, a superfície adquire um potencial positivo e a energia cinética dos elétrons do núcleo é reduzida por uma quantidade  $C$ , como mostra a Equação 21 (Lanje e Sharma, 2014):

$$E_b = h\nu - (E_k - C) \quad (21)$$

Esse fenômeno pode ser observado quando há o deslocamento dos picos para energias mais altas. Portanto, a energia de ligação deve ser calibrada em relação a um pico de referência. O pico do carbono, C 1s (284,8 eV), é comumente usado pois sempre há carbono “adventício” como ocorrência de contaminação da superfície. E, para neutralizar as cargas da superfície durante a aquisição de dados, é geralmente usado um canhão íons de argônio de baixa energia. Assim, os picos são corrigidos e deslocados para suas posições reais. A energia de ligação dos elétrons do núcleo é representativa e única para cada elemento e, praticamente todos elementos podem ser

identificados, excetuando-se o hidrogênio e o hélio. É importante ressaltar que a energia de ligação é muito sensível ao estado de oxidação de cada elemento, por exemplo, há variação da energia de ligação quando um átomo está ligado a diferentes espécies. Isso torna o XPS uma técnica poderosa no estudo da química e composição de superfície. Na Figura 86 é mostrado, de forma esquemática, a instrumentação e o funcionamento da técnica (Embong, 2011; Lanje e Sharma, 2014).

Figura 86 – Esquema representativo da instrumentação do XPS e seu sistema de detecção dos fotoelétrons e aquisição de dados.

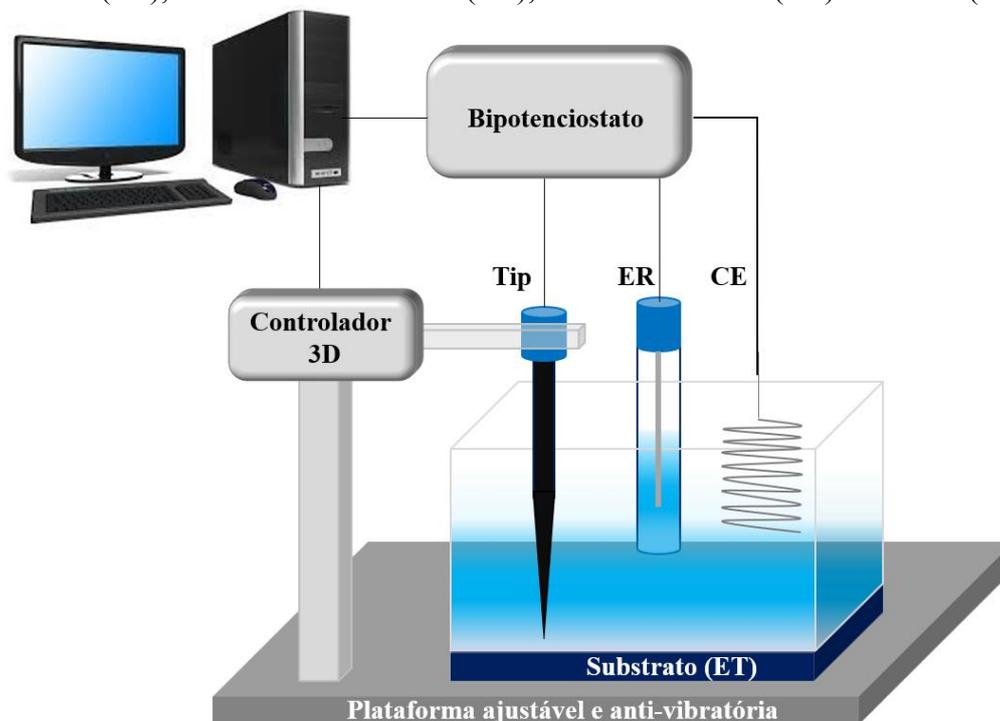


## B – Microscópio de Varredura Eletroquímica

A técnica de microscopia de varredura eletroquímica (*scanning electrochemical microscopy* – SECM) utiliza um ultra-micro-eletródo (UME) como um sensor para coletar informações eletroquímicas do substrato. O UME, que é um eletródo em forma de disco com diâmetro de 0,6 a 25  $\mu\text{m}$ , é mantido em curtas distâncias em relação ao substrato (aproximadamente de 5 a 10  $\mu\text{m}$ ) em um eletrólito e sua varredura é registrada como função de sua localização e reatividade química, permitindo assim a construção de mapas eletroquímicos tridimensionais. O UME é comumente chamado de “*tip*”. O substrato, que pode ser sólido de diferentes *tipos* ou até mesmo líquido, perturba a resposta eletroquímica da sonda e, dessa forma tem-se informações sobre a natureza e as propriedades do substrato. O substrato e a *tip* podem ser polarizados ou mantidos em circuito aberto e, ainda, fazem parte da célula eletroquímica os eletrodos de referência e

auxiliar (contra-eletrodo). A Figura 87 mostra esquematicamente a instrumentação do SECM (Bard, Fan e Mirkin, 1994; Edwards *et al.*, 2006).

Figura 87 – Esquema representativo da instrumentação de um SECM com o eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER), o contra-eletrodo (CE) e a UME (Tip).



Fonte: Adaptação de Souto (2013).

O uso de SECM permite a caracterização de superfícies com resolução em escalas micrométricas e permite a identificação de regiões ativas-passivas. Ainda, mostra-se muito efetiva no estudo de degradação localizada em metais revestidos, na avaliação de recobrimentos que se auto-reparam, e possibilitam informações de distribuição e medições da reatividade eletroquímica localmente (Edwards *et al.*, 2006; González *et al.*, 2011; Katemann *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2014; Thomas *et al.*, 2015).

Os dados eletroquímicos podem ser coletados em três principais modos: corrente, potencial e AC. Em operações amperométricas (corrente), dois tipos de aquisição pela *tip* são possíveis: feedback e gerador/coletor. Para funcionar no modo feedback é necessário usar um reagente de transferência de elétrons (mediador), enquanto no modo gerador/coletor (superfície gera e a *tip* coleta, comumente chamado de modo SG/TC) não é exigido o uso de mediadores. O modo AC, ainda que recentemente explorado, mostra-se efetivo para estudar domínios de isolamento e condução em superfícies, assim como mapeamento de atividade iônica do eletrólito na vizinhança de uma superfície em degradação. Assemelhando à técnica de espectroscopia de impedância

eletroquímica, o sinal AC em frequências mais altas é mais sensível a mudanças na resistência da solução e, quando em baixas frequências, a impedância tem contribuições da dupla camada elétrica bem como do comportamento capacitivo/resistivo da superfície (Edwards *et al.*, 2006; Katemann *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2014; Souto *et al.*, 2013; Thomas *et al.*, 2015).

### C – Técnica de varredura por sonda Kelvin

A técnica de microscopia de varredura por sonda Kelvin (*scanning Kelvin probe* – SKP) utiliza um microeletrodo como um sensor para mapear informações de potencial Volta do eletrodo de trabalho. A disposição da sonda Kelvin em relação à superfície do eletrodo de trabalho aproxima-se de uma configuração de um capacitor de placas paralelas, como pode ser observado na Figura 88. A capacitância  $C$  pode ser definida pela Equação (22) (Rossi *et al.*, 2008; Stratmann e Streckel, 1990):

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d} \quad (22)$$

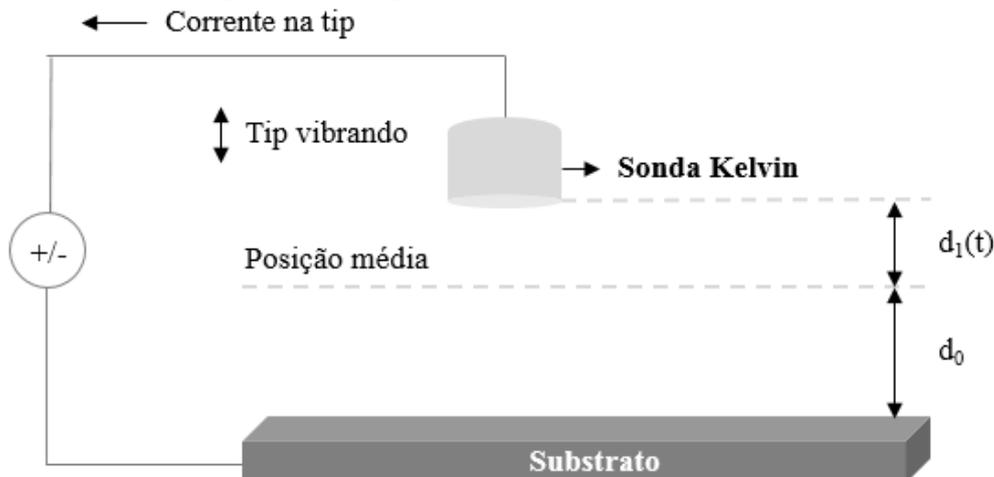
Onde  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica,  $\varepsilon$  é a permissividade dielétrica do gás entre as placas,  $A$  é a área da sonda Kelvin e  $d$  é a distância entre a *tip* e o eletrodo de trabalho.

A posição da sonda varia com o tempo e, como consequência, têm-se a Equação (23):

$$d(t) = d_0 + d_1 \sin(\omega t) \quad (23)$$

Onde  $d_0$  é a distância média entre a *tip* e a superfície da amostra,  $d_1$  é a amplitude da vibração e  $t$  é o tempo em segundos.

Figura 88 – Esquema representativo de um SKP.



Fonte: Adaptação de Rossi *et al.*, (2008)

A frequência na qual a sonda vibra é expressa em radianos. A corrente flui através do capacitor por um circuito externo quando existe uma diferença de potencial ( $\Delta E$ ) não-nula entre a *tip* e a amostra. Assim, assumindo que existe um campo elétrico constante entre as placas, a corrente ( $i$ ) pode ser definida como mostra a equação (24) (Rossi *et al.*, 2008):

$$i = \frac{dQ}{dt} = \Delta E \frac{dC}{dt} \quad (24)$$

Substituindo a equação (22) e (23) na equação (24), o sinal de corrente  $i(t)$ , pode ser apresentado em forma da equação (25):

$$i(t) = \varepsilon \varepsilon_0 A \Delta E \frac{d_1 \omega \cos(\omega t)}{[d_0 + d_1 \sin(\omega t)]^2} \quad (25)$$

Em praticamente todos os cenários possíveis existirá uma diferença de potencial não nula entre a *tip* e o eletrodo de trabalho, até mesmo quando são usados os mesmos materiais (entre sonda e amostra). A partir do potencial químico dos elétrons e do potencial de superfície associado a cada material, contribuições distintas existirão e, assim, haverá um potencial Volta diferente de zero. Comparativamente, a soma do potencial químico e o potencial de superfície (a função trabalho) para a Sonda Kelvin é muito maior do que para a amostra. Quando conectados em configuração de circuito elétrico, os elétrons fluem do material de menor função trabalho para aquele de maior função trabalho (do material de energia mais alta para o de energia mais baixa) até as respectivas energias de Fermi se equalizarem. A tensão requerida para reduzir o campo

elétrico é proporcional e de sinal oposto à diferença do potencial Volta ( $\Delta_S^{KP}$ ), e é dada pela equação (26) (Rossi *et al.*, 2008):

$$\Delta E = E_s + \Delta_S^{KP} \Psi \quad (26)$$

Onde  $E_s$  é o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho.

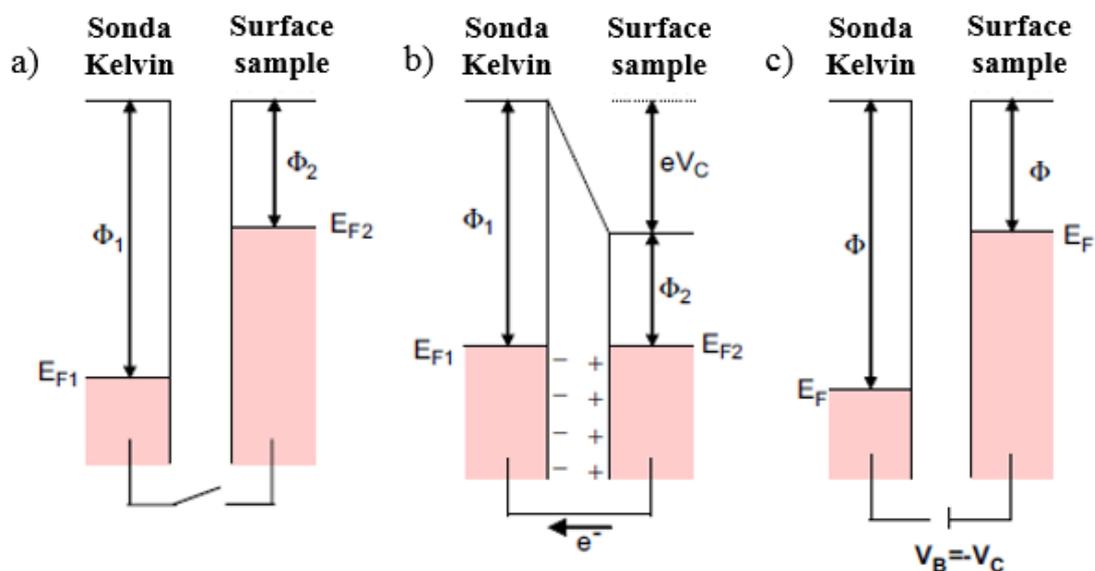
A Figura 89 ilustra três diagramas de energia que representam dois metais caracterizados pela função trabalho e energia de Fermi ( $\phi_1, E_1$ ) e ( $\phi_2, E_2$ ), respectivamente. Esses diagramas são úteis para facilitar o que acontece quando uma amostra condutora se conecta à sonda Kelvin. A Figura 89a apresenta ambos ainda sem contato elétrico. Destaca-se que os níveis de Fermi ainda são diferentes. Entretanto, quando conectados (Figura Anexo 89b), há o fluxo de cargas que permitem que haja o equilíbrio da energia de Fermi de ambos os metais e, assim, há o carregamento da superfície da amostra e surge uma diferença de potencial, a qual é associada à função trabalho pela equação (27) (Rossi *et al.*, 2008):

$$-eV_c = \phi_1 + \phi_2 \quad (27)$$

Onde  $e$  é a carga de elétrons.

A Figura 89c representa a configuração para a aplicação de um potencial externo,  $V_B$ , dessa forma é possível anular o carregamento da superfície até um ponto específico,  $V_B = -V_C$ . Para esse tipo de medida, o sistema utiliza a *tip* como um capacitor vibrando e, o potencial externo é variado automaticamente para garantir que, uma vez mantido o ponto nulo, a corrente seja nula e a função trabalho se equilibra entre a *tip* e a amostra (Rossi *et al.*, 2008; Stratmann e Streckel, 1990).

Figura 89 – Representação do nível da Energia de Fermi para três configurações: a) circuito aberto; b) circuito fechado; e c) amostra com carregamento externo.



Fonte: Adaptação de (Rossi *et al.*, 2008)

Com relação às medidas de SKP para a área da ciência de corrosão, a função trabalho pode ser calculada após o potencial de corrosão ser determinado. De acordo com Stratmann e Streckel (1990) a relação é dada pela equação (28):

$$E_{corr} = Cost + \left( \frac{\phi_1 + \phi_2}{e} \right) \quad (28)$$

Onde  $\phi_1 - \phi_2$  é a medida da diferença da função trabalho entre a sonda Kelvin e a amostra.  $Cost$  é uma constante.