

**A INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DO MAGNÉSIO PURO PROCESSADO POR HPT E
RECOZIDO**

DANIELLE PEREIRA FREITAS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito à obtenção do Grau de Mestre em Corrosão e Engenharia de Superfície.

2018

Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

**A INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DO MAGNÉSIO PURO PROCESSADO POR HPT E
RECOZIDO**

DANIELLE PEREIRA FREITAS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito à obtenção do Grau de Mestre em Corrosão e Engenharia de Superfície.

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria das Mercês Reis de Castro

Belo Horizonte

2018

Dedico este trabalho aos meus pais Márcio e Elciene, à minha irmã Camilla, à minha tia Clara Maria (in memoriam) e ao meu namorado Bruno pelo amor e apoio incondicionais.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela benção desta vida e a oportunidade misericordiosa de crescimento e aprendizado em todos os momentos, bem como à permissão Dele para conquistar essa vitória.

À minha orientadora Prof. Doutora Maria das Mercês, por seu apoio desde o início do processo até a defesa, além de sua dedicação, competência e especial atenção nas revisões e sugestões, fatores fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Á Prof. Doutora Vanessa Lins pelo apoio e incentivo desde o processo seletivo até a defesa, além de suas sugestões em todos as etapas do processo.

Ao Prof. Doutor Roberto Figueiredo pelo apoio importantíssimo para a finalização desse processo.

Á Doutora Renata Braga, pelos ensinamentos e acompanhamento no laboratório de corrosão, além de sua ajuda fundamental em todos os momentos.

Aos meus pais, Márcio e Elciene, pela educação base e sustentação em todos os momentos da minha vida, pelo apoio nos meus estudos e por me incentivarem sempre a trabalhar com afinco, dedicação, amor e fé, sem desistir, independente dos desafios. A vocês, todo meu amor e gratidão!

Á minha irmã Camilla por sua amizade, carinho, amor e apoio incondicionais nos momentos mais importantes deste processo.

À minha Tia Clara, tão querida, que com seu amor e coração bondoso sempre me aconselhou, apoiou e orou por mim, para que eu realizasse meus sonhos.

Ao meu namorado Bruno, pelo amor, apoio e força imprescindíveis nos momentos mais desafiadores.

A toda a minha família, avós, tios (as), primos (as) e meus afilhados Arthur e Geovanna, que sempre torceram e vibraram pelo meu sucesso em todos os momentos.

Ao Grupo Espírita Caminheiros de Jesus pelas orações e amparo incessante em todos os momentos de minha vida.

À minha amiga Débora, que esteve comigo em todos os momentos e sempre trouxe motivação e sorrisos sinceros cheios de carinho em meio às dificuldades.

Aos meus amigos de longa data que sempre me apoiaram e sustentaram durante todos os momentos, Vítor, Elaine, Renato, Tales, Marcelo, Larissa, Marcos André e Thaís.

Aos meus colegas de laboratório Daniel, Ricardo e Marcelo que me acolheram com tanto carinho, e me ensinaram e ajudaram em todos os momentos.

À pesquisadora Patrícia Azevedo pela realização das análises de MEV/EDS no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFMG pela possibilidade de realização deste trabalho e por oferecer toda sua infraestrutura.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

A todas as pessoas que direta o indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

***“Ama, trabalha, espera e perdoa”
(Livro Paulo e Estevão)***

RESUMO

O magnésio puro vem sendo estudado para implantes ósseos, porém sua baixa resistência à corrosão em ambientes fisiológicos é um fator limitante para essa aplicação. O estudo de parâmetros, tais como tamanho de grão e homogeneidade da superfície, é importante para melhor compreensão de como melhorar a resistência à corrosão do metal. O processamento do metal por HPT (*High Pressure Torsion*) permite a diminuição do tamanho de grão da superfície metálica em escalas micrométricas. Além disso, a aplicação do tratamento térmico de recozimento, após o HPT, em diferentes temperaturas, pode aumentar gradualmente o tamanho do grão do material. O objetivo deste trabalho é avaliar a influência do tamanho de grão na resistência à corrosão do magnésio puro processado por HPT e recozido. Para isso, amostras de magnésio puro (99,7%) foram processadas por HPT, a uma pressão de 6 GPa, com número de voltas igual a 10 e velocidade de rotação de 2 rpm, à temperatura ambiente, e recozidas nas temperaturas de 100° C, 150° C, 200° C, 300° C e 400° C para obter amostras com diferentes tamanhos de grão. Para avaliar o efeito do tamanho de grão na resistência à corrosão das amostras de magnésio puro, testes eletroquímicos de corrosão foram realizados, como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e evolução de hidrogênio, ambos em uma solução de Hank's. A caracterização morfológica da superfície das amostras foi realizada pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva em energia de raios-X (EDS). Verificou-se que o magnésio puro processado por HPT apresentou maior resistência à corrosão quando recozido à temperatura de 200° C, sugerindo que um tratamento em função do tamanho de grãos em uma superfície mais homogênea nas condições estudadas é significativo.

Palavras-chave: Tamanho de grão. Testes eletroquímicos de corrosão. Evolução de hidrogênio. Espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

Pure magnesium has been studied for bone implants, but its low corrosion resistance in physiological environments is a limiting factor for many applications. The study of significant parameters such as grain size and surface homogeneity is important in order to better understanding of how to improve the metal's corrosion resistance. HPT (*High Pressure Torsion*) processing of metal allows the reduction of the grain size of the material surface in micrometric scales. Also, the application of annealing heat treatment, after the HPT processing, in different temperatures, can gradually increase the material grain size. The aim of this work is to evaluate the grain size influence on the corrosion resistance of pure magnesium processed by HPT and anneal. For this, 99.7% pure magnesium samples were processed by HPT at a 6 GPa applied pressure, with number of turns equal to 10 and rotation speed of 2 rpm, at room temperature, and submitted to annealing treatments at temperatures of 100 ° C, 150 ° C, 200 ° C, 300 ° C and 400 ° C to obtain samples with different grain sizes. To evaluate the effect of grain size on the corrosion resistance of pure magnesium samples, electrochemical corrosion tests were performed, such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and hydrogen evolution, both in a Hank's solution. Samples surface morphology characterization was carried out by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis. It was found that the pure magnesium processed by HPT showed higher resistance to corrosion when annealed at 200° C, suggesting that a grain size treatment on a more homogeneous surface under the studied conditions is significant.

Keywords: Grain size. Electrochemical corrosion tests. Hydrogen evolution tests. Electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático do efeito do refinamento dos grãos. _____	25
Figura 2 – Visão esquemática típica da configuração de processamento HPT. _____	28
Figura 3 – Variação do tamanho médio de grão com números de voltas e temperatura no centro do disco, meio raio e borda, após o processamento HPT _____	30
Figura 4 – Representação Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo. _____	34
Figura 5 – Representação de Bode _____	35
Figura 6 – Representação de Bode. _____	35
Figura 7 – Representação do teste de evolução de hidrogênio. _____	38
Figura 8 – Amostra como recebida. _____	39
Figura 9 – Potenciostato/galvanostato, célula eletroquímica e cachimbo utilizado no teste de impedância. _____	42
Figura 10 – Medida da evolução de hidrogênio. _____	43
Figura 11 – Microestrutura das amostras recozidas nas temperaturas durante 1 hora. _____	46
Figura 12 – Representação Nyquist do teste de impedância das amostras de Mg HPT recozidas. _____	47
Figura 13 – Circuitos representativos das curvas de impedância das amostras. _____	48
Figura 14 – Resistências obtidas nos circuitos equivalentes e as interfaces correspondentes. _____	49
Figura 15 – Resistência à polarização em função da temperatura de recozimento. _____	51
Figura 16 – Volume de hidrogênio em 30 dias de imersão. _____	52
Figura 17 – (a) Visão geral da amostra Mg HPT (100° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio e (b) imagem MEV da amostra Mg HPT (100° C - 1h) após o teste de evolução de hidrogênio. _____	53
Figura 18 – (a) Imagem MEV amostra Mg HPT (100° C - 1h) com os pontos 1, 2 e 3 e (b) EDS área 1, (c) EDS área 2 e (d) EDS área 3. _____	54

- Figura 19** – (a) Visão geral da amostra Mg HPT (150° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio e (b) imagem MEV da amostra Mg HPT (150° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio. _____ 55
- Figura 20** – (a) EDS borda do furo (área 1) e (b) EDS fora do furo (área 2). 55
- Figura 21** – (a) Visão geral da amostra Mg HPT (200° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio e (b) imagem MEV da amostra Mg HPT (200° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio. _____ 56
- Figura 22** – (a) Imagem MEV amostra Mg HPT (200° C - 1h) com os pontos 1, 2 e 3, (b) EDS área 1, (c) EDS área 2 e (d) EDS área 3. _____ 57
- Figura 23** – (a) Visão geral da amostra Mg HPT (300° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio (b) imagem MEV da amostra Mg HPT (300° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio, (c) imagem MEV aproximada do centro da amostra após teste de evolução de hidrogênio e (d) ataque localizado marcado na figura c. _____ 58
- Figura 24** – (a) Imagem MEV amostra Mg HPT (300° C - 1h) com os pontos 1, 2 e 3, (b) EDS área 1, (c) EDS área 2 e (d) EDS área 3. _____ 59
- Figura 25** – (a) Visão geral da amostra Mg HPT (400° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio e (b) imagem MEV da amostra Mg HPT (400° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio. _____ 60
- Figura 26** – (a) Imagem MEV amostra Mg HPT (400° C - 1h) com os pontos 1, 2 e 3, (b) EDS área 1, (c) EDS área 2 e (d) EDS área 3. _____ 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fatores que influenciam na corrosão e/ou degradação do magnésio.	22
Tabela 2 – Diâmetro médio com desvio padrão das amostras.	40
Tabela 3 – Tamanho de grão das amostras.	45
Tabela 4 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste das curvas de impedância utilizando os circuitos acima.	50

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

CE – Contra eletrodo

C_{dc} – Capacitância da dupla camada elétrica

ECAP – Equal channel angular pressing

EDS – Energy Dispersive Spectrometry

ET – Eletrodo de trabalho

ER – Eletrodo de referência

ϵ_{eq} – Deformação equivalente de Von Mises

HPT – High pressure torsion

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OCP – Potencial de circuito aberto (Open Circuit Potential)

Re – Resistência do eletrólito

Rp – Resistência à polarização

SCE – Eletrodo de calomelano saturado

ω – Frequência angular

Z_r – Impedância real

Z_i – Impedância imaginária

|Z| – Módulo de impedância

Z – Impedância

ϕ – Ângulo de fase

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Magnésio	18
3.1.1	Descrição e relevância	18
3.1.2	História	19
3.1.3	Propriedades e aplicações	20
3.1.4	Corrosão do magnésio	21
3.1.5	Efeitos do tamanho de grão na corrosão do magnésio	23
3.1.6	Efeitos de modificações da microestrutura do metal na corrosão do magnésio	25
3.2	Deformação plástica severa	26
3.2.1	HPT	27
3.3	Recozimento de materiais metálicos	30
3.4	Testes de corrosão	32
3.4.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	32
3.4.2	Evolução de Hidrogênio	36
4	METODOLOGIA	39
4.1	Materiais	39
4.2	Métodos	40
4.3	HPT e recozimento	40
4.4	Caracterização metalográfica	41
4.5	Testes de corrosão	41
4.5.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	41
4.5.2	Teste de Evolução de Hidrogênio	43
4.6	Caracterização das superfícies	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Caracterização Metalográfica	48
5.2	Testes de corrosão	47
5.2.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	47
5.2.2	Teste de Evolução de Hidrogênio	51
5.3	Caracterização das superfícies	52
6	CONCLUSÕES	62
7	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	63
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1 INTRODUÇÃO

Metais classificados como biodegradáveis, devido às suas propriedades apropriadas para completar a regeneração óssea, têm sido estudados e utilizados nos últimos anos em cirurgias ortopédicas, gerais e cardiovasculares (POGORIELOV *et al.*, 2017).

O ferro é um candidato interessante para ser usado nessas aplicações cirúrgicas devido às suas propriedades mecânicas, porém apresenta limitações consideráveis, como a lenta taxa de degradação (0,16 mm/ano) e sua natureza ferromagnética. Essas características podem causar problemas quando o ferro é utilizado como dispositivo implantável. As ligas a base de zinco também se apresentaram promissoras, todavia possuem baixas resistência mecânica e plasticidade (POGORIELOV *et al.*, 2017).

Outros candidatos para implantes utilizados atualmente, como ligas de aço inoxidável, titânio, cromo-cobalto e zircônio, apresentam limitações pela possível liberação de íons tóxicos durante os processos de corrosão e desgaste, além da não conformidade com o módulo elástico ósseo. Esses fatores podem levar a possíveis complicações e a um aumento do custo do tratamento (POGORIELOV *et al.*, 2017).

O magnésio é considerado o metal de engenharia mais leve, possuindo densidade de $1,7 \text{ g/cm}^3$, considerada muito próxima a do osso natural, bem como seu módulo de elasticidade é similar ao do osso humano. Além disso, possui diversas aplicações na área da indústria, com alto potencial nos campos aeroespaciais, automotivos e eletrônicos, nos quais os sistemas de engenharia leves utilizados são críticos para reduzir o consumo de energia (LIU *et al.*, 2018).

Um aspecto atual muito importante é o estudo do magnésio puro e suas ligas como material biodegradável. Esse material está envolvido em diversas reações metabólicas e mecanismos fisiológicos com ingestão diária estabelecida entre 300-400 mg/dia. Por ser um material bioabsorvível é

considerado um forte candidato para aplicações clínicas (AHMADKHANIHA *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2018).

A aplicação médica do magnésio e suas ligas ainda devem ser estudadas, pois sua alta taxa de degradação no ambiente fisiológico não foi considerada adequada para esse fim. Dessa forma, ainda não se sabe o melhor caminho para se produzir uma liga de magnésio que possa ser utilizada nas áreas ortopédicas e cirúrgicas, sem causar complicações médicas (POGORIELOV *et al.*, 2017).

Diversos métodos têm sido investigados e propostos para melhorar a resistência à corrosão do magnésio em ambiente fisiológico, como purificação do magnésio, modificações de superfície, revestimentos e ligas com outros elementos. Nessa linha, processos envolvendo a modificação das propriedades mecânicas do material pelo refinamento dos grãos têm apresentado resultados significativos de aumento da resistência mecânica, modificação de textura e tensões residuais e a redução da taxa de corrosão (AHMADKHANIHA *et al.*, 2016).

A deformação plástica severa é um processo que modifica as propriedades mecânicas do material e possibilita preparar os metais com uma estrutura de grão ultrafino e produzir deformações significativas sem grande alteração de forma e tamanho. A torção sob alta pressão (*High pressure torsion* - HPT) tem sido considerada uma das melhores técnicas de deformação, pois, durante o processo, as amostras são afetadas pelo molde e a deformação de cisalhamento, que ocorre sob pressão semelhante à hidrostática, consegue-se alcançar um alto grau de deformação à temperatura ambiente, sem fratura (ZHANG *et al.*, 2017).

Estudos realizados com ligas de magnésio, os quais combinou-se o processamento por HPT com tratamento térmico de recozimento, demonstraram a obtenção de uma microestrutura de grão ultrafino com alta estabilidade térmica. O recozimento diminuiu a taxa de corrosão do metal quando a distribuição das partículas precipitadas é uniforme, satisfazendo aos

requisitos iniciais para produção de materiais de bioimplantes de placa óssea e/ou *stents* vasculares (CHOI e KIM, 2015).

A morfologia da corrosão do magnésio depende tanto da composição do material, no caso de uma liga, quanto das condições ambientais, mas principalmente do refinamento do grão. Uma característica importante no estudo da melhoria da resistência à corrosão do magnésio em ambiente fisiológico é a estrutura do grão. Sabe-se que a camada do produto de corrosão formado em uma superfície de estrutura fina é mais compacta, e, conseqüentemente protege melhor a superfície do metal (AHMADKHANIHA *et al.*, 2016).

Desta maneira, é importante investigar melhor a influência de diferentes tamanhos de grão na resistência à corrosão e nas propriedades do magnésio puro processado por HPT e recozido. Da mesma forma, é também relevante avaliar se há uma temperatura de recozimento na qual se possa alcançar um tamanho de grão no qual se obtenha melhora da resistência do metal à corrosão. Todos esses fatores devem ser considerados para se obter componentes biodegradáveis à base de magnésio, que possuam alta resistência à corrosão, alta adaptação no ambiente fisiológico e um projeto adequado a cada procedimento médico nas aplicações clínicas.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência de diferentes tamanhos de grão na resistência à corrosão do magnésio puro processado por HPT e recozido.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a microestrutura do metal puro após o processamento por HPT e recozimento, pela realização de uma análise metalográfica;
- Avaliar a resistência à corrosão do magnésio puro processado por HPT e a influência das diferentes temperaturas de recozimento (100°C, 150°C, 200°C, 300°C e 400°C) pela realização dos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica e evolução de hidrogênio;
- Avaliar se existe uma relação entre a melhora da resistência à corrosão do magnésio e as diferentes temperaturas de recozimento, ou se existe uma temperatura ótima de recozimento, pelos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica e evolução de hidrogênio;
- Caracterizar as amostras de magnésio puro após o teste eletroquímico de evolução de hidrogênio, e observar as formas de corrosão na superfície do metal pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e analisar os produtos de corrosão obtidos nas superfícies das amostras pela espectroscopia dispersiva em energia (EDS).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Magnésio

3.1.1 Descrição e relevância

O magnésio (Mg) pertence a família dos metais alcalinos terrosos ou grupo 2. Possui número atômico 12, massa molar de aproximadamente 24 g/mol, e temperaturas de fusão e ebulição de 651°C e 1107° C, respectivamente (PEIXOTO, 2000).

A metalurgia do pó de magnésio e suas ligas são consideradas uma das tecnologias mais estudadas, devido ao seu enorme potencial de produção de novos materiais, como na indústria aeroespacial. As ligas de magnésio também são utilizadas na fabricação de pernas artificiais, aspiradores de pó, bombas incendiárias, sinalizadores luminosos, entre outros (BREZINA *et al.*, 2017; PEIXOTO, 2000).

Os produtos de magnésio mais conhecidos são: leite de magnésia, hidróxido de magnésio em suspensão aquosa, muito utilizado como antiácido ou laxante; remédios efervescentes (citrato de magnésio - $C_6H_6MgO_7$); materiais refratários e isolantes (óxido de magnésio – MgO, carbonato de magnésio – $MgCO_3$) e o silicato de magnésio, utilizado na fabricação de talcos, cosméticos e outros medicamentos, entre outros (PEIXOTO, 2000).

O metal magnésio era muito empregado nos *flashes* das câmeras fotográficas, também está presente na clorofila, substância essencial para a realização da fotossíntese e, pode-se dizer então que, nas plantas, o seu papel é correspondente ao do ferro na hemoglobina. O magnésio é considerado um elemento essencial à vida animal em geral, uma vez que participa de uma série de reações enzimáticas, principalmente, no metabolismo de açúcares. Além de estar presente em todas as células, fluidos e também nos ossos e músculos do corpo humano (PEIXOTO, 2000).

3.1.2 História

O nome magnésio vem da expressão latina *magnésia alba* (magnésia branca), todavia, a real origem pode ter sido da Grécia antiga em um distrito de Tessália, chamado Magnésia. A primeira referência ao metal aconteceu através de um fato curioso em Epsom, na Inglaterra, em 1618, no qual se investigou uma fazenda em que havia um buraco com muita água que permanecia intacta, pois o gado se recusava a beber. Descobriu-se então que o gosto da água estava amargo devido a presença de cristais de $MgSO_4$ dissolvidos na água. Tais cristais foram denominados de sais de Epsom e, apesar de sua composição química ser desconhecida na época, foram usados como medicamentos (CALDEIRA, 2011; PEIXOTO, 2000).

Porém, somente em 1808, Humphry Davy preparou o magnésio pela primeira vez através de um procedimento de eletrólise de óxido de magnésio e óxido de mercúrio. Davy sugeriu o nome em inglês “magnium” (PEIXOTO, 2000).

Em 1831, o francês Bussy, através da redução de cloreto de magnésio fundido com potássio metálico, conseguiu produzir uma quantidade de magnésio suficiente para avaliar e descobrir as propriedades desse elemento e, em 1833, o magnésio foi extraído pela primeira vez por Michael Faraday, através de uma eletrólise (CALDEIRA, 2011).

Um dos eventos catastróficos mais marcantes do uso do magnésio foi durante a Primeira e a Segunda Guerra Mundial, com o lançamento de bombas incendiárias a base de magnésio, na cidade de Londres (MORDIKE, EBERT, 2001).

As primeiras aplicações médicas do magnésio foram relatadas em 1878 por Huse, que utilizou um fio como ligadura para parar o sangramento de uma artéria radial e durante a operação para varicocele. Entretanto, o pioneiro da aplicação médica do magnésio, que realizou testes animais e humanos, foi Erwin Payr (POGORIELOV *et al.*, 2017).

3.1.3 Propriedades e aplicações

O metal magnésio é muito leve, possui densidade baixa e tem propriedades pirofóricas e pode ser usado em fogos de artifício. É um elemento muito eletronegativo e termodinamicamente ativo, o que o torna pouco resistente à corrosão, principalmente, corrosão galvânica. Apresenta baixa ductilidade e resistência mecânica (dureza, fadiga, fluência) (FERREIRA, 2012).

O magnésio é o oitavo elemento mais abundante na Terra e o terceiro metal estrutural após o alumínio e o ferro. Além disso, possui a menor densidade de todos os materiais metálicos de construção, alta capacidade de reciclagem, é considerado adequado para moldagem de alta pressão e apresenta boa soldabilidade sob atmosfera controlada (MORDIKE e EBERT, 2001; TURAN *et al.*, 2017):

E comparado a materiais poliméricos possui melhores propriedades mecânicas, maior resistência ao envelhecimento, melhor condutividade térmica e elétrica. Todavia, o magnésio também apresenta limitações como módulo de elasticidade reduzido, alto grau de envelhecimento na solidificação e alta reatividade química (MORDIKE e EBERT, 2001).

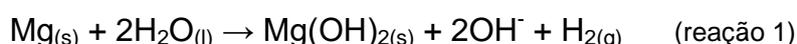
As indústrias automotivas e aeroespaciais demonstram grande interesse em estudos sobre as possíveis aplicações do magnésio puro e suas ligas, como também sua resistência mecânica e estrutural (HUANG *et al.*, 2012).

O magnésio também tem a possibilidade de ser utilizado nas áreas clínicas, que ainda demandam estudos, ao passo que, ao mesmo tempo apresenta-se promissora para a fabricação de implantes biodegradáveis. Bem como, a possibilidade de ajuste da taxa de degradação do magnésio é essencial para amplas aplicações futuras (CHOI e KIM, 2015).

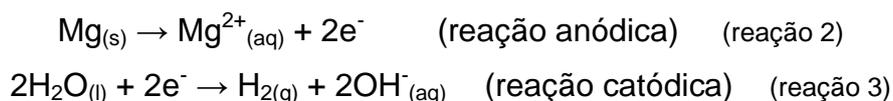
3.1.4 Corrosão do magnésio

O magnésio, considerado um metal leve com alta atividade química, apresenta propriedades mecânicas significativas, e, por isso, tem grande utilização em aplicações científicas e de engenharia (KING, BIRBILIS, SCULLY, 2014).

A corrosão do magnésio puro em ambiente aquoso pode ser observada na reação geral 1, na qual se tem a formação de hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) insolúvel (ZHENG *et al.*, 2017):



Nas reações (2-3) têm-se as reações anódica e catódica, respectivamente (LIU *et al.*, 2017):



O metal magnésio é incapaz de formar uma camada passiva de óxido em sua superfície em ambientes aquosos ou úmidos com $pH < 11$, portanto, a corrosão do magnésio ocorre em faixas de pH entre 2 e 10,5. Outro dado importante consiste no fato de que, sob polarização anódica, a taxa de reação catódica parcial aumenta consideravelmente com o crescimento do potencial anódico, fenômeno esse conhecido como efeito de diferença negativa (LIU *et al.*, 2018).

O comportamento do magnésio e suas ligas dependem principalmente da estabilidade do seu óxido passivante, e, no caso da quebra do óxido em soluções que contém íons agressivos como o cloreto, por exemplo, o metal sofre de corrosão localizada por pite. Este tipo de corrosão é sempre acompanhado de desprendimento de hidrogênio, e no caso do magnésio, esse desprendimento acontece tanto dentro dos pites, como na superfície passiva, o que demonstra a baixa resistência à corrosão do metal (THOMAZ *et al.*, 2001).

No caso do estudo do magnésio e suas ligas para aplicações médicas, a corrosão e/ou degradação do material tem sido um fator desafiador para sua implementação concreta. A rápida reabsorção pode causar uma instabilidade mecânica antes da cicatrização completa do osso ou a evolução de hidrogênio pode acontecer rápida o suficiente para causar bolhas subcutâneas críticas, enquanto que uma reabsorção muito lenta pode levar a uma resposta inadequada do hospedeiro (CHOI e KIM, 2015; POGORIELOV *et al.*, 2017).

A taxa de degradação do magnésio depende de diversos fatores que podem ser observados na tabela 1, tanto para degradação *in vitro*, que incluem testes eletroquímicos de corrosão, evolução de hidrogênio e perda de massa quanto o volume após o teste de imersão, quanto testes *in vivo* (SANCHEZ *et al.*, 2015).

Fatores de liga	Fatores in-vitro	Fatores in-vivo
Tipo de material (vareta, placa, etc);	Dinâmica/estática;	pH do tecido;
Tamanho de grão e textura;	pH da solução;	Vascularização da zona peri-implantar;
Elementos de liga (tipo, quantidade, etc);	Temperatura da solução;	Nível de cloro;
Método de fundição do material;	Meio de degradação;	Tipo de animal;
Pureza do metal.	Método de degradação.	Local de implantação.

Tabela 1 – Fatores que influenciam na corrosão e/ou degradação do magnésio (POGORIELOV *et al.*, 2017).

Os fatores macroestruturais como tamanho de grão e textura têm sido muito estudados nos testes *in vitro* por influenciarem de forma significativa o comportamento do magnésio e suas ligas. Para testes *in vitro* outro ponto crucial é escolher o meio adequado pelo uso de uma solução que tenha composição similar a do organismo humano e possa fornecer resultados valiosos e mais próximos da realidade para o estudo do magnésio e sua utilização em implantes ortopédicos e cirúrgicos (LIU *et al.*, 2018; POGORIELOV *et al.*, 2017).

Essa baixa resistência à corrosão se faz devido à alta reatividade química de sua superfície em presença de umidade ou solução. O estudo e a determinação de taxas de corrosão para o elemento puro e suas ligas têm sido considerados extremamente importantes, já que, avaliar a taxa de corrosão do metal é essencial para garantir que o mesmo não corra em taxas muito rápidas ou muito lentas e, dessa forma, possa ser utilizado em aplicações médicas (KING, BIRBILIS, SCULLY, 2014; ZHANG *et al.*, 2008).

3.1.5 Efeitos do tamanho de grão na corrosão do magnésio

O refinamento dos grãos pode ser obtido por vários tipos de processamento, tais como extrusão, métodos de deformação plástica severa, eletrodeposição, moagens e operações de pressão. Esse refinamento tem por finalidade melhorar as propriedades mecânicas do metal, reduzir o desgaste e aumentar a ductilidade, sem alterar quimicamente a liga de base (RALSTON e BIRBILIS, 2010).

Entretanto, o estudo dos contornos de grão e sua consequente relação com o comportamento eletroquímico ainda não apresentou uma relação conclusiva entre o tamanho de grão e a taxa de corrosão. Isso aconteceu, principalmente, devido ao fato que, ao realizar esses estudos, a adição de elementos de liga como zinco, cálcio, manganês, estanho, prata, entre outros e/ou o tipo de processamento usado para alcançar o refinamento do grão podem modificar o material química ou fisicamente (LIU *et al.*, 2015; RALSTON e BIRBILIS, DAVIES, 2010).

Assim, estudos foram realizados com magnésio de alta pureza em vez de ligas de magnésio, para evitar que a adição de elementos de liga influenciasse na investigação de resistência à corrosão do metal. Resultados mostraram que o refinamento do grão pode produzir um filme mais uniforme, que, conseqüentemente, aumenta a resistência à corrosão do magnésio puro (LIU *et al.*, 2015; TURAN *et al.*, 2017).

Parte desses estudos que avalia a relação entre tamanho de grão e taxa de corrosão considera que, à medida que o tamanho de grão diminui, a taxa de corrosão também diminui, isto é, a resistência à corrosão melhora. Com relação ao comportamento eletroquímico do magnésio, essa consideração se justifica, uma vez que, o refinamento do grão resulta em um filme passivo mais estável, e, portanto, mais protetor, o que diminui a reatividade da superfície do metal com o ambiente (RALSTON e BIRBILIS, 2010).

Mas há também estudos que publicaram o inverso sobre essa relação entre tamanho de grão e taxa de corrosão do magnésio. Essa contradição acontece, uma vez que as rotas de processamento alteram não só a microestrutura do grão, mas como também as tensões internas, a textura e homogeneização do material (AHMADKHANIHA *et al.*, 2016).

Esse fato mostra que ainda não se pode afirmar essa relação concreta entre tamanho de grão e taxa de corrosão, devido à ocorrência de outras mudanças microestruturais, que podem ter influência significativa frente à corrosão, durante o processo mecânico aplicado (AHMADKHANIHA *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2015).

O magnésio normalmente apresenta corrosão localizada, porém, através da realização de testes de corrosão em amostras de magnésio puro, se estabeleceu que o processamento HPT pode homogeneizar a superfície do metal e diminuir consideravelmente o tamanho de grão, o que o torna mais resistente a ataques localizados, como os pites. Ao passo que, uma superfície heterogênea é muito suscetível à ocorrência de pites, que afetam pequenas partes da superfície metálica e podem causar perfurações, pontos de concentrações de tensões e, conseqüentemente, diminuir a resistência mecânica do material (LIU *et al.*, 2018; GENTIL, 2011).

O esquema da figura 1 mostra como redução do tamanho de grão após o processamento indicou que os contornos de grão atuaram como uma barreira à propagação dos pites, e, conseqüentemente, o metal passa a apresentar uma corrosão mais uniforme (AHMADKHANIHA *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2017).

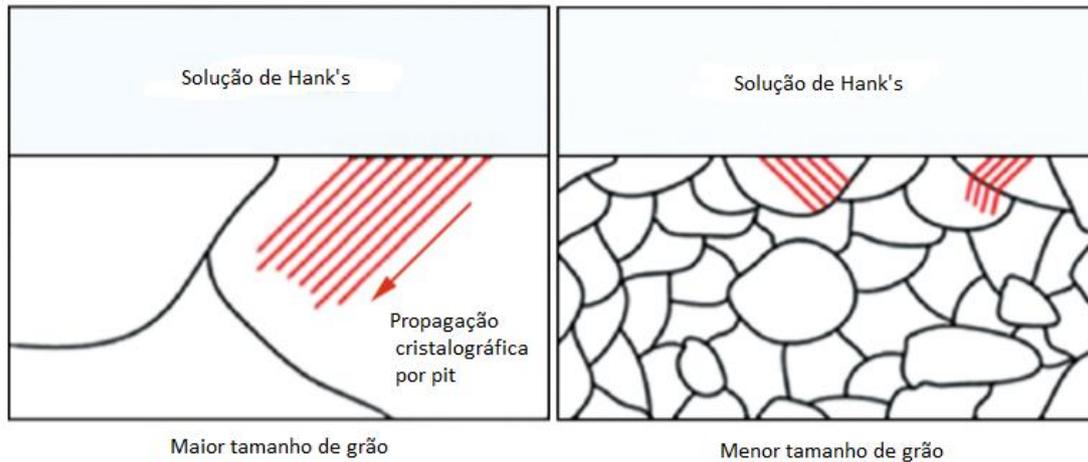


Figura 1 – Diagrama esquemático do efeito do refinamento dos grãos.

Fonte: AHMADKHANIHA *et al.*, 2016.

Portanto, se pode inferir que a melhora da resistência do magnésio à corrosão pode acontecer pelo refinamento estrutural homogeneizado, que acelera a formação das duas camadas de óxido e hidróxido de magnésio ($MgO + MgOH_2$). E a corrosão por pite também pode ser reduzida, obtendo assim uma corrosão de forma mais uniforme (AHMADKHANIHA *et al.*, 2016).

3.1.6 Efeitos de modificações da microestrutura do metal na corrosão do magnésio

Sabe-se que planos cristalográficos mais compactos possuem maior densidade atômica e, conseqüentemente, maior energia de ligação, o que inibe os íons metálicos de reagirem com a solução. Portanto, pode-se inferir que a menor taxa de dissolução eletroquímica do magnésio está associada à formação de uma orientação cristalográfica preferencialmente compacta (LIU *et al.*, 2018; CHOE *et al.*, 2015).

As taxas de dissolução eletroquímica dos planos basal e prismático podem ser calculadas pela equação 1 (AHMADKHANIHA *et al.*, 2016):

$$I = nFk \exp\left(\frac{Q + \alpha nFE}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, k é uma constante de reação, α é um coeficiente de transferência de elétron, F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, E é o potencial de eletrodo e Q é a energia de ativação para que um íon metálico escape da rede metálica e se dissolva na solução eletrolítica, que por sua vez, é mais alta para as superfícies densamente compactadas do que para as de baixa densidade (AHMADKHANIHA *et al.*, 2016).

Estudos mostraram que a textura basal em relação à textura prismática, apresenta maior resistência a ambientes corrosivos, com menor tendência a desenvolvimento de pites e menor taxa de dissolução. Logo, é importante escolher um tipo de processamento mecânico que possibilite a obtenção da textura basal (AHMADKHANIHA *et al.*, 2016).

3.2 Deformação plástica severa

Em sua maioria, as pesquisas sobre magnésio e suas ligas têm sido focadas no desenvolvimento de produtos de fundição devido ao seu baixo custo. Entretanto, a heteroestrutura microestrutural e o tamanho de grão grosseiro dos materiais obtidos por essas técnicas de fundição resultam em materiais de baixa resistência (BREZINA *et al.*, 2017; PÉREZ, GARCÉS, ADEVA, 2007).

A baixa ductilidade do magnésio devido a sua estrutura hexagonal não oferece planos de deslizamento suficientes para a deformação à temperatura ambiente. Logo, para melhorar as propriedades mecânicas, a resistência dos materiais metálicos e refinar a estrutura dos grãos, técnicas de deformação plástica severa têm sido amplamente utilizadas (FIGUEIREDO *et al.*, 2016; PÉREZ, GARCÉS, ADEVA, 2007).

Os processos de deformação plástica severa possibilitam refinamento microestrutural, com tamanho de grão que pode variar entre nanométrico e ultrafino e contornos de grão de alto ângulo, o que pode melhorar as propriedades mecânicas do material. Estudos mostram também que movimentos de deslocação, precipitados finos e tratamentos térmicos após o

processo de deformação plástica severa possuem alta contribuição para essa melhora das propriedades mecânicas (DAS *et al.*, 2012).

Dentre as técnicas de deformação plástica severa, as mais utilizadas são o processamento por pressão angular de canal igual (*Equal channel angular pressing* - ECAP), geralmente realizado a temperaturas altas, na média de 473 K, devido à ductilidade dos materiais metálicos a baixas temperaturas. E, o processo de HPT permite processar metais e suas ligas a temperaturas mais baixas, por causa da imposição de uma pressão semelhante à pressão hidrostática, o que tornou este processo uma importante ferramenta de pesquisa (HUANG *et al.*, 2012).

3.2.1 HPT

Para o processamento HPT, submete-se a amostra, na forma de disco, à aplicação de uma alta pressão, simultânea ao esforço torsional, com o objetivo de provocar uma deformação severa dos grãos submicrométricos ou até mesmo grãos nanométricos dentro da amostra de metal (KAWASAKI *et al.*, 2014).

Como mostra a figura 2, no processo de HPT, uma amostra em forma de disco, de diâmetro entre 10 e 15 mm e espessura de 1 mm, é mantida entre dois suportes maciços e sofre uma torção sob uma pressão aplicada compressiva (P). Os suportes, inferior e superior, giram um em relação ao outro e as forças de atrito da superfície deformam o disco por cisalhamento (DAS *et al.*, 2012; ZHILYAEVE *et al.*, 2003).

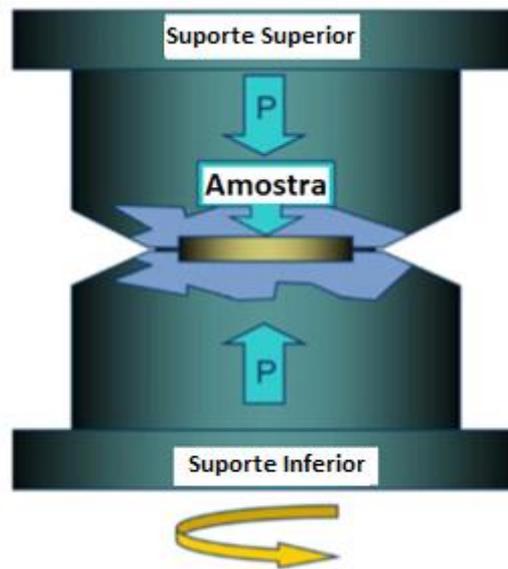


Figura 2 – Visão esquemática típica da configuração de processamento HPT.

Fonte: DAS *et al.*, 2012.

O processo de HPT pode alcançar uma grande tensão acumulada e o refinamento dos grãos, uma vez que, a pressão hidrostática aplicada evita o início da fissura na amostra durante o processo. Além disso, o processo aumenta consideravelmente a resistência mecânica e a dureza de quase todos os metais e suas ligas. A torção sob alta pressão também impõe sobre o metal uma alta tensão de cisalhamento, o que aumenta a micro dureza dos metais e causa o refinamento das microestruturas (QIAO *et al.*, 2014).

Os princípios essenciais no processamento HPT são que a tensão introduzida na amostra do disco HPT não é homogênea, assim, a deformação equivalente, pelo critério de Von Mises (ϵ_{eq}), é dada pela equação 2 (KAWASAKI *et al.*, 2014):

$$\epsilon_{eq} = \frac{2\pi Nr}{h\sqrt{3}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Na qual, **N** é o número de revoluções HPT, **r** e **h** são raio e altura (espessura) do disco, respectivamente. Aparentemente, é evidente que o esforço de torção imposto dentro da amostra de disco depende da distância do centro do disco,

onde $r=0$, o que, teoricamente demonstra não haver homogeneidade tanto em microestruturas, quanto em dureza nas amostras (KAWASAKI *et al.*, 2014).

Estudos da taxa de corrosão de uma liga de magnésio processada por HPT mostraram que após o processamento, a liga degradou de forma uniforme em ambiente fisiológico. Como o tamanho da amostra preparada por HPT é geralmente pequeno, a mesma pode ser transformada em implantes de uma placa óssea em miniatura, ideal para tratamentos clínicos do crânio, falange, etc (ZHANG *et al.*, 2017).

Na utilização do processo de HPT no magnésio para aplicações clínicas, as amostras precisam de excelente estabilidade microestrutural. O processo HPT consegue realizar o refinamento dos grãos, porém os resultados são diferentes para cada tipo de metal e/ou liga, logo, são necessários estudos específicos para melhor investigar as vantagens desse processo e como ele pode ser mais bem aplicado (KAWASAKI *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2017).

Efeitos da temperatura na microestrutura no processo HPT

O uso de temperaturas mais baixas durante o processo de HPT em magnésio e suas ligas é possível devido à imposição de uma alta pressão hidrostática, fato considerado como uma vantagem importante na realização desse processamento (GLEZER, SUNDEV, 2014).

A figura 4 mostra estudos nos quais há variações do tamanho de grão de acordo com a temperatura utilizada no processo de torção sob alta pressão, de forma que os materiais metálicos processados entre 296 e 373 K adquiriram tamanhos de grão finos, enquanto que os materiais que foram processados a 473 K obtêm grãos muito mais grosseiros e os tamanhos aumentam ainda mais com esforço adicional de torção. Portanto, o processo de torção sob alta pressão, realizado a uma temperatura inferior a no mínimo 400 K, pode ser mais vantajoso (HUANG *et al.*, 2012).

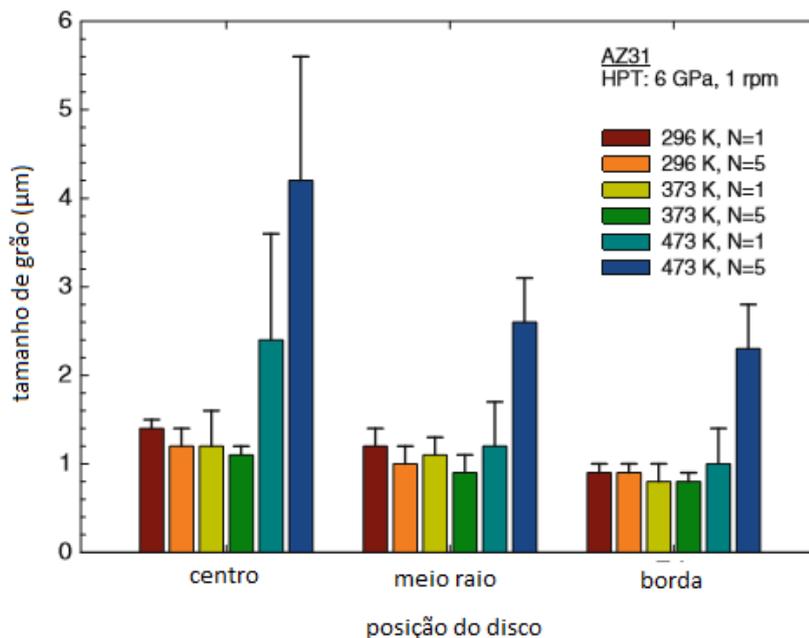


Figura 4 – Variação do tamanho médio de grão com números de voltas e temperatura no centro do disco, meio raio e borda, após processamento por HPT.

Fonte: HUANG *et al.*, 2012.

É possível perceber, também, que o tamanho do grão cresce mais após 5 voltas durante o processamento, e, por essa razão, 1 volta pode ser considerada mais adequada. Portanto, a temperatura do processo é um importante fator a ser considerado para garantir melhores resultados no processo HPT (HUANG *et al.*, 2012).

3.3 Recozimento de materiais metálicos

Processos de deformação mecânica levam o material metálico a um estado denominado encruamento. Quando se deforma plasticamente um material metálico, a maior parte do trabalho gasto é dissipada na forma de calor, e, somente uma parcela menor da energia utilizada durante a deformação é armazenada no material na forma de defeitos. Dessa forma, a deformação plástica do material promove o aumento dos defeitos cristalinos sob a forma de discordâncias ou deslocações, e, isso acontece pelo aumento da energia interna do material durante o processo de deformação (KAPOOR e NASSER, 1998).

A forma como os defeitos cristalinos se distribuem na superfície metálica deformada dependem de fatores importantes como a energia de defeito de empilhamento, a presença de átomos de soluto, a temperatura e a velocidade de deformação. A mobilidade das discordâncias aumenta quando o processo de deformação é realizado em temperaturas elevadas, com alta energia de defeito de empilhamento e taxas de deformação mais baixas tendem a promover uma célula de discordâncias. Ao passo que, quando se diminui a mobilidade das discordâncias, a tendência é obter uma distribuição mais homogênea desses defeitos (PADILHA e JUNIOR, 2005).

O tratamento térmico de recozimento é normalmente realizado com o objetivo de reduzir ou eliminar os efeitos da deformação plástica sobre a estrutura de um material metálico. O processo de recozimento normalmente envolve três etapas: recuperação, recristalização (nucleação) e crescimento do grão (McQUEEN e JONAS, 1975).

A recuperação consiste na restauração parcial das propriedades mecânicas de um material deformado e a diminuição da densidade de discordâncias durante o processo, na qual, pode acontecer a aniquilação de algumas das discordâncias, e, em seguida, a formação de estruturas de defeitos mais estáveis (PADILHA e JUNIOR, 2005; SOUZA, 2018).

A recristalização é responsável pela restauração das propriedades mecânicas do material pela formação de novos grãos menores, equiaxiais e com menor concentração de defeitos cristalinos em ordem de grandeza se comparado com o estado encruado. Portanto, tem-se primeiramente a nucleação dos primeiros grãos dentro do material encruado e posteriormente o crescimento destes novos grãos até a formação de uma microestrutura de grãos isentos da deformação (PADILHA e JUNIOR, 2005).

Com a formação dos núcleos recristalizados, acontece a migração dos contornos de alto ângulo que varrem a microestrutura e eliminam os defeitos cristalinos (SOUZA, 2018).

3.4 Testes eletroquímicos

3.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é um método que permite identificar e determinar parâmetros de um modelo elaborado com base na resposta de uma frequência do sistema eletroquímico em estudo, a partir da análise dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica (CAPELA, MAGNANI, 2003).

Há basicamente duas abordagens diferentes para adquirir dados de impedância, e essas diferem em relação ao sinal de excitação. A primeira técnica consiste em medir a impedância no domínio da frequência aplicando uma única tensão sinusoidal de pequena amplitude com uma frequência definida para o sistema e gravar a corrente correspondente. Assim, ao aplicar um conjunto discreto de frequências diferentes, é possível obter um espectro de frequência da impedância do sistema (JANSHOFT, GALLA, STEINEM, 2004).

Já a segunda abordagem faz uso de um sinal de excitação transiente que é aplicado ao sistema eletroquímico, e a resposta do sistema é monitorada no domínio do tempo e posteriormente fornece a frequência dependente da impedância do sistema (JANSHOFT, GALLA, STEINEM, 2004).

Este método apresenta algumas vantagens importantes que devem ser consideradas, como a utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo, a possibilidade de estudar a corrosão e estimar taxas de corrosão em meios de baixa condutividade e a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada que podem ser determinadas numa mesma medida (WOLYNEC, 2003).

Em contrapartida, uma das limitações desse método é que ele pode determinar somente a resistência à polarização e os declives de Tafel têm que ser calculados por outro método (WOLYNEC, 2003).

A técnica utiliza um analisador de resposta de frequência, acoplado a uma interface eletroquímica, o qual mede a resposta na corrente do sistema à medida que se altera a amplitude do sinal, em uma relação entre o potencial e a corrente, tem-se a impedância (Z) (CAPELA, MAGNANI, 2003; WOLYNEC, 2003).

$$E(t) = ZI(t) \quad (\text{Eq. 3})$$

Pela utilização de uma identidade matemática pode-se exprimir a impedância por meio de uma relação:

$$Z = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{Eq. 4})$$

Ou

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (\text{Eq. 5})$$

Nas quais, $|Z|$, Z_r e Z_i representam, respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z (WOLYNEC, 2003).

Na técnica de impedância eletroquímica, é possível ter uma melhor visualização e análise dos resultados experimentais através de representações gráficas, tais como as representações de Nyquist e de Bode, que são as mais utilizadas (FERREIRA, 2016).

A representação de Nyquist, também conhecida como representação de Argand ou Cole-Cole, utiliza a representação direta dos valores experimentais da impedância real (Z_r) e imaginária (Z_i) em um gráfico, como mostra a Figura 6, para um processo corrosivo que satisfaz o circuito equivalente. Verifica-se, assim, que esta representação é um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em $R_e + 0,5R_p$, e, no lado direito do semicírculo estão situados os pontos correspondentes aos baixos valores de frequência (ω), sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo Z_r e é igual a $R_e + R_p$. À medida que

ω cresce, os pontos se deslocam para esquerda, passam pelo ponto indicado por $\omega_{\text{máx}}$ e, para valores tendendo ao infinito, voltam a se aproximar do eixo Z_r no ponto indicado por R_e (FERREIRA, 2016; WOLYNEC, 2003).

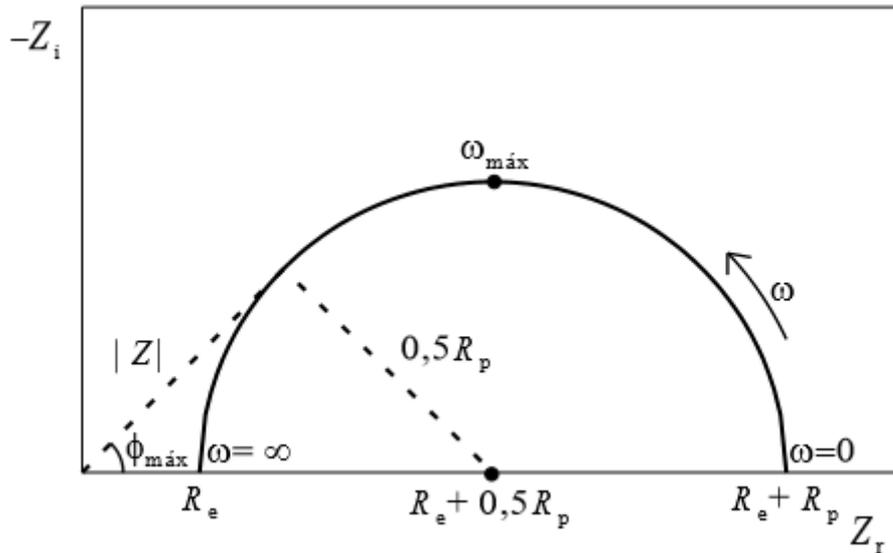


Figura 4 – Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo.

Fonte: WOLYNEC, 2003.

A partir desta representação, podem-se determinar os valores de R_e , R_p e C_{dc} , desde que se investigue uma determinada faixa de frequência, através da Equação 6 (WOLYNEC, 2003).

$$\omega_{\text{máx}} = \frac{1}{C_{dc} R_p} \quad (\text{Eq. 6})$$

Já a representação gráfica de Bode, consiste no diagrama de $\log |Z|$ vs. $\log \omega$ e de $\log -\phi$ vs. $\log \omega$, resultando nas figuras 5 e 6, respectivamente (FERREIRA, 2016; WOLYNEC, 2003).

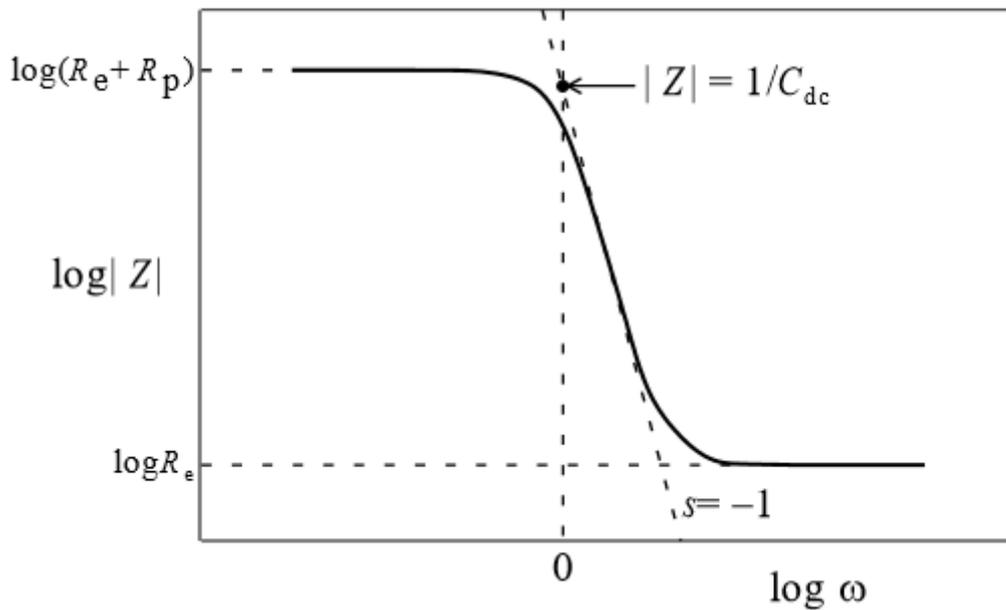


Figura 5 – Representação de Bode

Fonte: WOLYNEC, 2003.

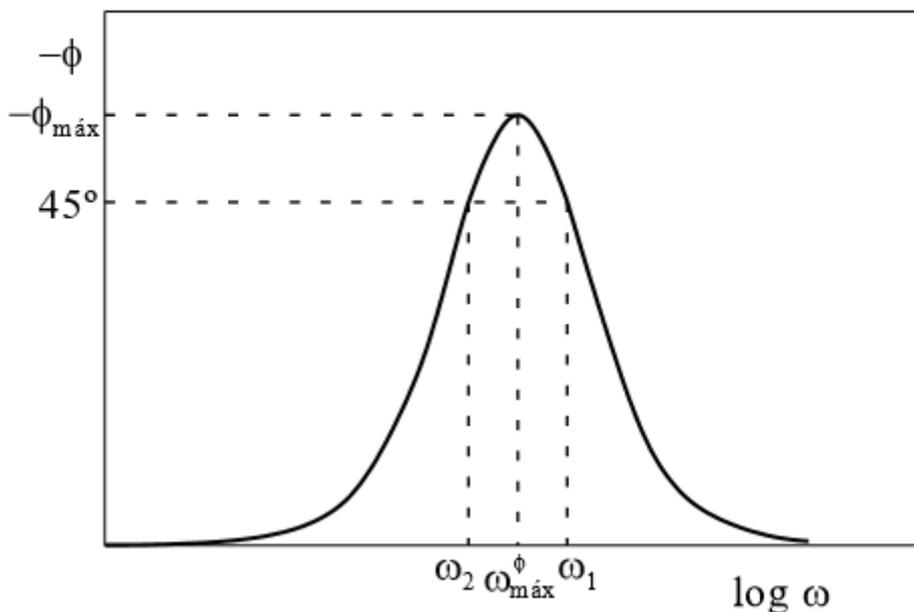


Figura 6 – Representação de Bode

Fonte: WOLYNEC, 2003.

A representação de Bode mostra que tanto para baixas, quanto para altas frequências, o valor de $|Z|$ independe de ω , e, portanto, os valores de R_e e R_p podem ser determinados pelos patamares horizontais da figura 9. Para frequências intermediárias, $|Z|$ é inversamente proporcional a ω e, assim, obtém-se, uma reta com declive $s = -1$ na região de transição entre os patamares da Figura 5. Além disso, pode-se determinar o valor de C_{dc} por

meio da extrapolação dessa reta para $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$), pois é possível provar que neste caso $|Z| = 1/C_{dc}$ (FERREIRA, 2016; WOLYNEC, 2003).

3.4.2 Evolução de hidrogênio

O magnésio possui potencial padrão de redução de -2,37 V em relação ao hidrogênio, considerado o menor entre os metais de engenharia industrial, e possui alta densidade de energia teórica, que, associada à sua natureza divalente, o torna um candidato interessante para baterias. Além disso, o metal possui alta resistência específica, o que o torna um material atraente para a redução de peso de transportes futuros (THOMAS *et al.*, 2014).

A reação de evolução de hidrogênio ocorre em altas taxas de dissolução de Mg, uma vez que o potencial de redução do magnésio é negativo e menor que o potencial do hidrogênio, portanto o metal também tem sido pesquisado como fonte de demanda para geração de hidrogênio. Assim, pode-se dizer, que o ponto principal que limitou a implementação do magnésio de forma abrangente seja a sua alta taxa de dissolução em ambientes aquosos (THOMAS *et al.*, 2014).

Ao realizar o teste de evolução de hidrogênio, a curva de evolução de hidrogênio obtida pela imersão da amostra de magnésio, pode refletir tanto a taxa média de corrosão quanto a taxa de corrosão instantânea. A reação balanceada 4 apresenta que a evolução de uma molécula de hidrogênio gasoso corresponde à corrosão de um átomo de magnésio, portanto a taxa de evolução de hidrogênio reflete diretamente o grau de corrosão do magnésio (ZHENG, HU, YANG, 2017):



Sendo que, a taxa média de corrosão da amostra de magnésio pode ser calculada pela equação 7 (ZHENG, HU, YANG, 2017):

$$v_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{st} \quad (\text{Eq.7})$$

Onde H_2 representa a taxa média de evolução de hidrogênio em mL.cm⁻².h⁻¹, V_{H_2} representa o volume total de evolução de hidrogênio em mL, s é a área superficial da amostra em cm² e t é o tempo de imersão em horas (ZHENG, HU, YANG, 2017).

Dessa forma, pode-se inferir que o magnésio e suas ligas são suscetíveis a altas taxas de corrosão em meios aquosos, e formam uma camada de hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂) com micro-poros e microfissuras que se tornam vias condutoras dos eletrólitos corrosivos (THOMAS *et al.*, 2014).



As reações 5-6 são semi-reações eletroquímicas, a reação 7 é química e a reação global 8 pode tanto ser a reação geral das etapas elementares 5-7, quanto pode ocorrer através de uma conversão direta. Esta conversão direta se dá pelo aumento do potencial anódico e a consequente ocorrência da evolução de hidrogênio, no qual a película protetora de Mg(OH)₂ é quebrada, expondo o Mg, que reage com a água e o oxigênio, sendo assim denominada de reação invisível. Quando a reação invisível acontece, pode-se reconhecer esse processo como Efeito de diferença negativa (NDE) (THOMAS *et al.*, 2014).

Na figura 7 está representado o desenvolvimento do teste de evolução de hidrogênio.

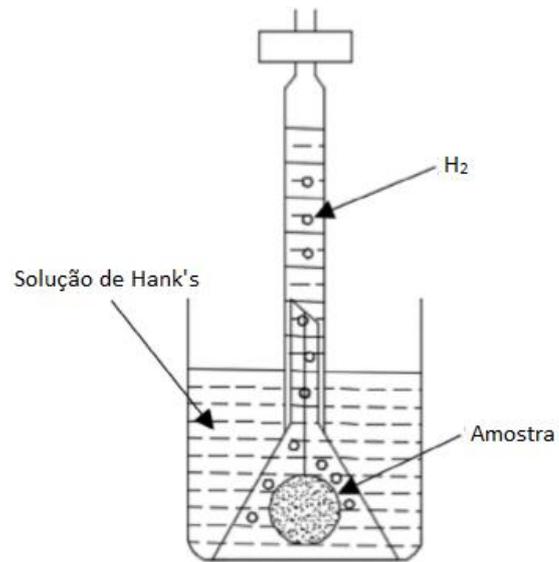


Figura 7 – Representação do teste de evolução de hidrogênio.

Fonte: ZHENG, HU, YANG, 2017.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Neste trabalho, foram utilizadas amostras de magnésio comercialmente puro (99,7% de pureza). Essas amostras foram submetidas, inicialmente, ao processo de deformação plástica severa utilizando-se a técnica HPT. Após o processamento por HPT, as amostras foram tratadas termicamente através de recozimento, em cinco temperaturas diferentes, 100°C, 150°C, 200°C, 300°C e 400°C. A figura 8 mostra uma amostra processada por HPT e recozida.



Figura 8 – Amostra como recebida.

Foram medidos o diâmetro e a espessura de todas as amostras com um paquímetro digital MARBERG. São apresentados na tabela 2 os valores médios de diâmetro, desvio padrão e raio das amostras.

Amostras	Diâmetro (mm)	Diâmetro (mm)	Diâmetro (mm)	Média diâmetro (mm)	Raio (mm)	Desvio Padrão
Mg HPT (100°C – 1 h)	10,38	10,39	10,46	10,41	5,21	0,04
Mg HPT (150°C – 1 h)	10,38	10,31	10,11	10,27	5,13	0,14
Mg HPT (200°C – 1 h)	10,49	10,57	10,56	10,54	5,27	0,04
Mg HPT (300°C – 1 h)	10,53	10,57	10,54	10,55	5,27	0,02
Mg HPT (400°C – 1 h)	10,25	10,35	10,39	10,33	5,17	0,07

Tabela 2 – Diâmetro médio com desvio padrão das amostras.

4.2 Métodos

Para avaliar a evolução da microestrutura do magnésio puro, foi realizada uma análise metalográfica e as imagens de superfície foram feitas utilizando microscópio óptico. A fim de se verificar a resistência à corrosão das amostras de magnésio processada por HPT e recozidas em diferentes temperaturas, e a influência do tamanho de grão na resistência à corrosão do magnésio puro, foram realizados os seguintes testes eletroquímicos em solução de Hank's: espectroscopia de impedância eletroquímica e evolução de hidrogênio.

4.3 HPT e recozimento

As amostras de magnésio puro foram processadas por HPT a uma pressão aplicada de 6 GPa, com número de voltas igual a 10 e velocidade de rotação de 2 rpm, à temperatura ambiente. O recozimento das amostras foi realizado em um forno pré-aquecido na temperatura desejada. As amostras foram retiradas do forno após 1 hora, para serem resfriadas à temperatura ambiente, para evitar o crescimento adicional de grãos. Foram obtidas amostras de magnésio puro processadas por HPT e recozidas em cinco temperaturas diferentes, 100°C, 150°C, 200°C, 300°C e 400°C.

4.4 Caracterização metalográfica

A caracterização metalográfica das amostras de magnésio já processadas por HPT e recozidas em todas as temperaturas (100°C, 150°C, 200°C, 300°C e 400°C), foi realizada para avaliar a microestrutura do material e o tamanho de grão em cada condição.

A superfície das amostras foi lixada com folhas de carbetto de silício de granulometria até 4000 mesh, polidas com pasta de diamante de 3 µm e, em seguida, de 1 µm, e, por fim, polidas com sílica coloidal.

Para a obtenção das imagens por microscopia ótica, as amostras foram imersas em solução de ácido acético, ácido pícrico, água e etanol por 30 segundos e foram observadas em microscópio ótico. As imagens coloridas foram obtidas com luz polarizada, com exceção das amostras com recozimento a 100°C e 150°C que foram observadas sem luz polarizada.

O tamanho médio de grão foi determinado pelo método da média do intercepto linear, no qual, linhas de comprimentos conhecidos são feitas sobre a imagem e o número de interceptos com contornos de grão é determinado, sendo 4 linhas por amostra. E o tamanho de grão foi considerado como a média da razão entre o comprimento da linha e o número de interceptos.

4.5 Testes de corrosão

4.5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os testes de Espectroscopia Impedância Eletroquímica foram realizados em triplicatas para todas as amostras de magnésio processadas por HPT e recozidas. Para cada teste, a superfície das amostras recebeu acabamento superficial com lixas de carbetto de silício de granulometria 600, 800 e 1200, respectivamente.

Os testes eletroquímicos foram realizados com potencial de circuito aberto (OCP) de 1 hora, com amplitude de 10 mV e faixa de frequência de 10^4 Hz a 10^{-3} Hz, em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 100N acoplado a um computador com o software Nova 2.1, para controle e computação dos dados.

A célula eletroquímica utilizada foi um béquer de 100 mL, no qual o contato elétrico na amostra foi feito através de um porta amostra (tipo cachimbo). Foram utilizados, nesta montagem, um eletrodo de referência de calomelano (SCE), um contra eletrodo de platina (Pt) e, como eletrólito, solução de Hank's ajustada em pH 7,2. O equipamento e montagem da célula podem ser observados na Figura 9.



Figura 9 – Potenciostato/galvanostato, célula eletroquímica e cachimbo utilizado no teste de impedância.

4.5.2 Teste de evolução de hidrogênio

Para os testes de evolução de hidrogênio, as faces das amostras de magnésio puro foram lixadas com folhas de carbetto de silício de granulometria 600, 800 e 1200 mesh e, posteriormente, imersas em um béquer com 250 mL de solução de Hank's à temperatura ambiente.

As amostras foram observadas durante 30 dias, em intervalos de 24 horas, nos quais foram medidos os volumes de hidrogênio gasoso gerado. Para tal, as amostras foram cobertas por um funil invertido, sobre o qual foi colocada uma proveta graduada com solução de Hank's para permitir a medida do volume de hidrogênio como mostra a Figura 10.



Figura 10 – Medida da evolução de hidrogênio.

4.6 Caracterização das superfícies

Para a caracterização das superfícies das amostras, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (FEI – Inspect S50). Foram obtidas imagens das amostras de magnésio puro em todas as temperaturas de recozimento após os testes de evolução de hidrogênio e, dessa forma, foi possível caracterizar e observar as formas de corrosão na superfície. A utilização do espectrômetro

dispersivo em energia de raios-x (EDAX - Gênesis), acoplado ao microscópio, possibilitou a análise da composição química (análise semi-quantitativa).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização metalográfica

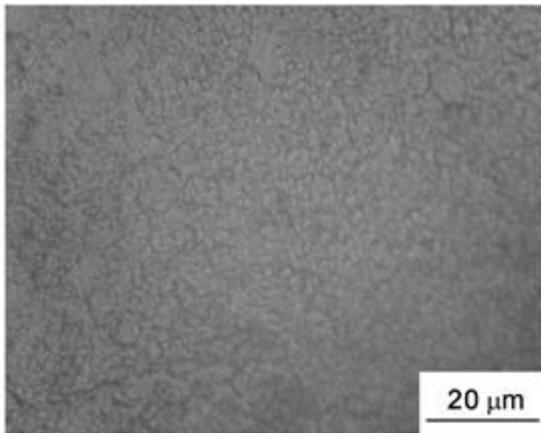
Na Figura 11 são apresentadas as imagens das amostras de magnésio puro processadas por HPT e recozidas, Mg HPT 100 °C - 1 h, Mg HPT 150° C - 1 h, Mg HPT 200° C - 1 h, Mg HPT 300° C - 1 h e Mg HPT 400°C - 1 h. Pelo método da média do intercepto linear, foram obtidos os seguintes tamanhos de grão em micrômetros (Tabela 3):

Amostras	Tamanho de grão (µm)
Mg HPT (100°C - 1 h)	1,0
Mg HPT (150°C - 1 h)	3,8
Mg HPT (200°C - 1 h)	6,4
Mg HPT (300°C - 1 h)	8,1
Mg HPT (400°C - 1 h)	64,0

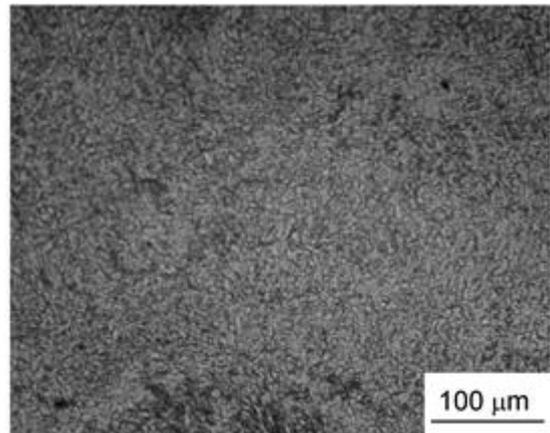
Tabela 3 – Tamanho de grãos das amostras.

As amostras de magnésio processadas por HPT e recozidas têm tamanho de grão aumentando em ordem crescente de temperatura. Com o aumento da temperatura de recozimento se observou a diminuição dos contornos de grão e o conseqüente aumento do tamanho de grão.

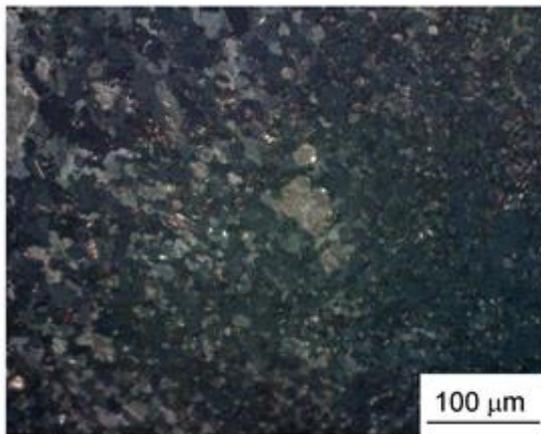
Pelas imagens de cada amostra, se observa homogeneidade das superfícies de todas as amostras, com exceção da amostra Mg HPT (400° C - 1h), na qual já se observa uma heterogeneidade em sua superfície com tamanhos de grãos muito maiores e outros menores.



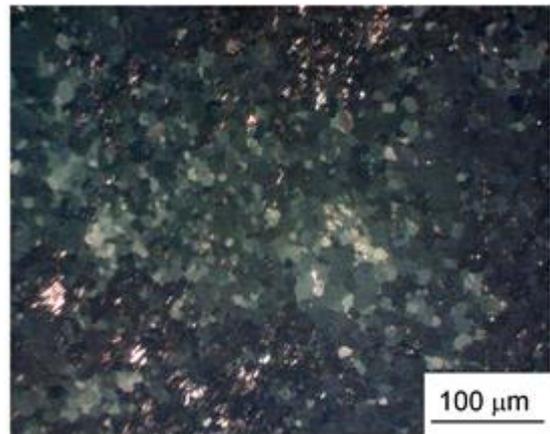
Recozimento: Mg HPT (100° C - 1 h)



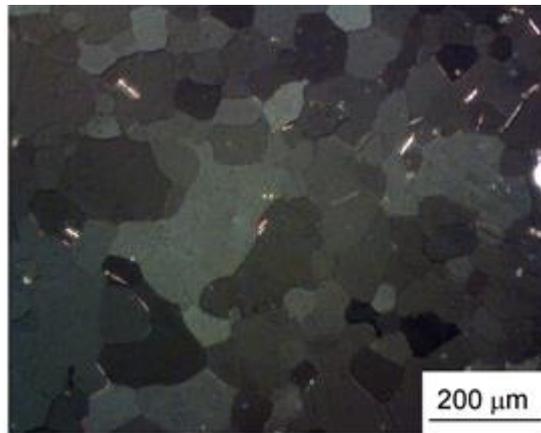
Recozimento: Mg HPT (150° C - 1 h)



Recozimento: Mg HPT (200° C - 1 h)



Recozimento: Mg HPT (300° C - 1 h)



Recozimento: Mg HPT (400° C - 1 h)

Figura 11 – Microestrutura das amostras recozidas nas temperaturas durante 1 hora.

5.2 Testes de corrosão

5.2.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Pela representação de Nyquist, mostrada na figura 12, se inferiu que entre as amostras processadas por HPT e recozidas, o magnésio recozido à temperatura de 200° C (Mg HPT 200° C - 1h) apresentou maior resistência à transferência de carga em baixas frequências, seguido das amostras Mg HPT 150° C - 1h e Mg HPT 100° C - 1h. E as amostras Mg HPT 300° C - 1h e Mg HPT 400° C - 1h apresentaram resistência à corrosão muito mais baixa em relação às anteriores.

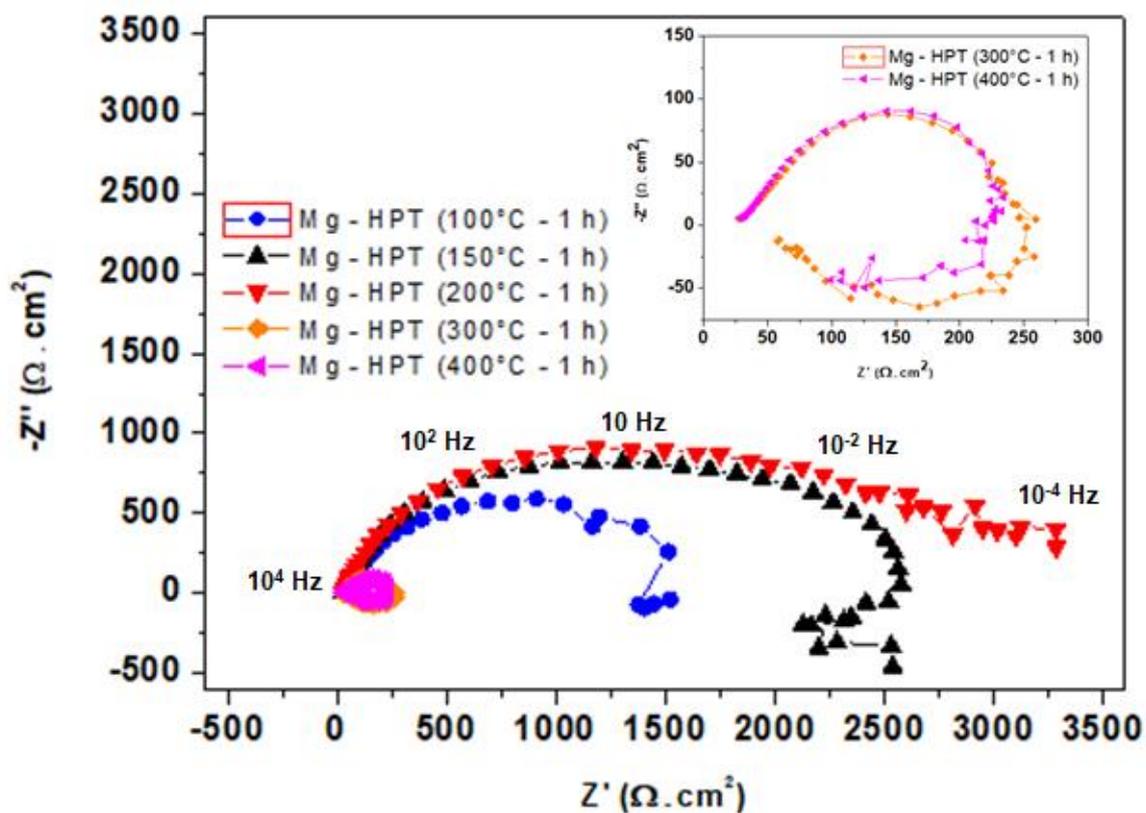


Figura 12 – Representação Nyquist do teste de impedância das amostras de Mg HPT recozidas.

A amostra Mg HPT (200° C - 1 h), obteve a maior resistência à corrosão e foi a única que não apresentou arco indutivo na representação Nyquist, e a amostra

Mg HPT (150° C - 1 h) apresentou comportamento próximo ao da amostra recozida a 200° C.

Já as outras amostras que apresentaram arcos indutivos foram menos resistentes à corrosão, o que pode ser associado à presença de espécies adsorvidas na superfície. Além disso, as indutâncias das amostras Mg HPT 300° C - 1h e Mg HPT 400°C - 1h foram maiores em relação à de todas as outras, o que pode representar uma maior quantidade de íons adsorvidos na superfície que se acumularam ao longo do tempo e, este comportamento pode ser associado à formação de pits (FARIAS, 2011; METIKOS-HUKOVIC, *et al* 1993).

Além disso, as amostras Mg HPT 300° C - 1h e Mg HPT 400°C - 1h apresentaram superfície heterogênea nas imagens mostradas na figura 15, o que também pode ter contribuído para diminuição da resistência à corrosão do material nessas temperaturas de 300° C e 400°C, uma vez que, uma superfície heterogênea, com tamanhos de grão diferentes, pode gerar pilhas de tensão (GENTIL, 2011).

Os dados obtidos pelo teste de impedância foram tratados no software Zview para gerar a representação da superfície estudada na forma de circuitos equivalentes. A figura 13 mostra os circuitos que apresentaram as melhores representações dos dados de impedância, isto é, os menores valores de qui-quadrados, e dessa forma foram utilizados para ajuste das curvas de impedância com e sem arco indutivo. Circuito 13 (a) corresponde à amostra Mg HPT 200° C - 1h e o circuito 13 (b) corresponde às outras amostras.

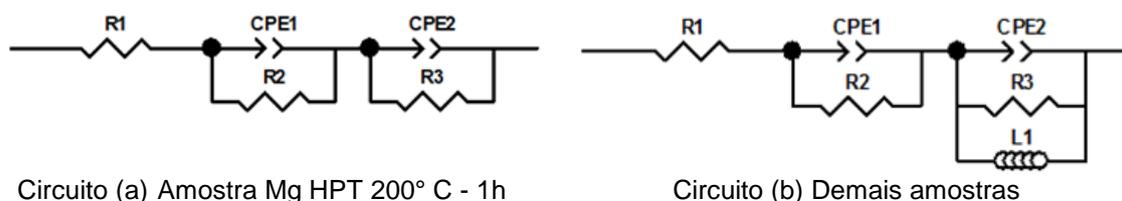


Figura 13 – Circuitos representativos das curvas de impedância das amostras.

Os parâmetros dos circuitos equivalentes propostos são interpretados como: R1 representando a resistência da solução à transferência de carga, a primeira interface composta pelos elementos CPE1 e R2 está associada à camada protetora de óxido-hidróxido de magnésio ($MgO/Mg(OH)_2$) e a segunda interface composta pelos elementos CPE2, R3 e L1 corresponde à interface de óxido-hidróxido de magnésio ($MgO/Mg(OH)_2$) e magnésio metálico (Mg).

Sendo CPE1 a capacitância correspondente à R2 e este representando a resistência do filme, CPE2 a capacitância correspondente à R3 e este representando a resistência à transferência de carga da superfície metálica e L1 correspondente ao arco indutivo.

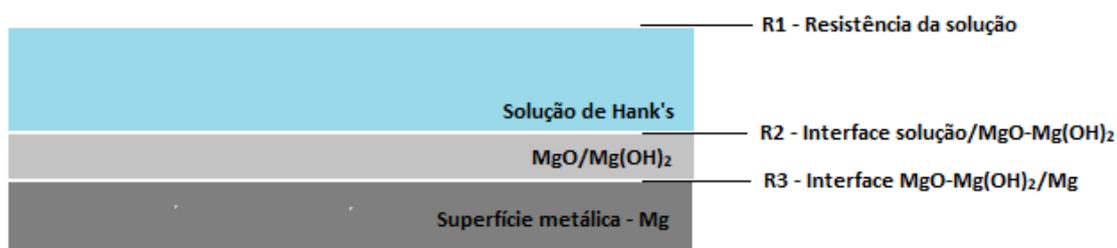


Figura 14 – Resistências obtidas nos circuitos equivalentes e as interfaces correspondentes.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos podem ser vistos na tabela 4, na qual se observa que a amostra Mg HPT ($200^{\circ}C - 1h$) apresentou maior resistência à polarização (R_p), acima de $3500 \Omega \cdot cm^2$, e a amostra com resultado mais próximo, Mg HPT ($150^{\circ}C - 1h$), apresentou resistência à polarização acima de $3100 \Omega \cdot cm^2$. Para as amostras Mg HPT ($300^{\circ}C - 1h$) e Mg HPT ($400^{\circ}C - 1h$), os resultados obtidos para as resistências à polarização foram muito inferiores, na faixa de 200 a $300 \Omega \cdot cm^2$, sendo uma ordem de grandeza menor.

	Mg HPT (100° C -1 h)	Mg HPT (150° C -1 h)	Mg HPT (200° C -1 h)	Mg HPT (300° C -1 h)	Mg HPT (400° C -1 h)
R1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	28,0	27,2	24,7	22,7	25,5
R2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	500	2191	1918	87,7	153,9
CPE1 (F. $\text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	3,62E-4	2,68E-4	5,734E-4	1,28E-3	3,96E-5
n	0,61	0,65	0,58	0,44	1,14
R3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1080	972,8	1656,8	148,2	142
CPE2 (F. $\text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	6,27E-5	5,08E-5	4,36E-6	1,06E-4	5,33E-4
n	0,91	0,96	0,89	0,96	0,52
CPE3 (F. $\text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	-	-	-	-	-
n	-	-	-	-	-
Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1580	3163,8	3574,8	235,9	295,9
L ($\Omega \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^2$)	1346	4378	-	482,7	662,1
Qui-quadrado	5,58E-3	1,69E-3	0,86E-3	1,41E-3	5,15E-3

Tabela 4 - Parâmetros obtidos a partir do ajuste das curvas de impedância utilizando os circuitos acima.

A figura 15 mostra a relação entre a resistência à polarização e a temperatura de recozimento das amostras. E como podem ser observadas, as amostras não apresentaram uma relação direta entre aumento da temperatura de recozimento e o aumento da resistência à corrosão.

Esse fato pode significar que, nas condições estudadas, os tamanhos de grão obtidos nas amostras recozidas a 200° C e a 150° C apresentaram maior resistência à corrosão.

Assim, se aumenta a possibilidade de obter um material de superfície homogênea e com maior resistência à corrosão, já que se sabe que o refinamento dos grãos pode reduzir as chances de iniciação e propagação de pits na superfície, diminuir a presença de possíveis impurezas na superfície e conseqüentemente aumentar a resistência à polarização do magnésio (AHMADKHANIHA *et al.*, 2016).

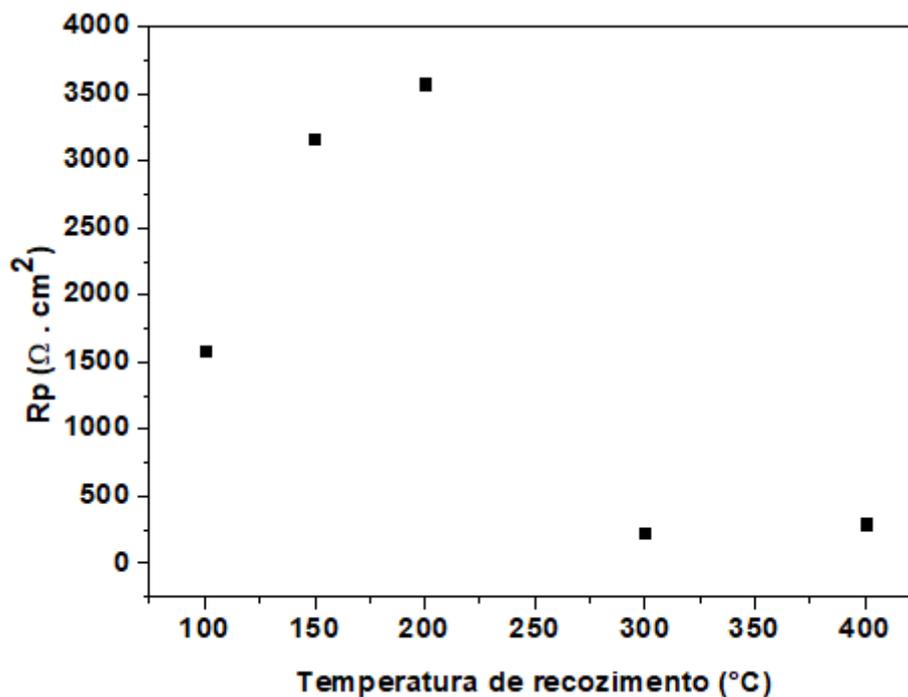


Figura 15 – Resistência à polarização em função da temperatura de recozimento.

5.2.2 Teste de evolução de hidrogênio

Os resultados obtidos pelo teste de evolução de hidrogênio são mostrados na figura 16 pela relação entre o volume de hidrogênio (mL.cm⁻²) em função do tempo de imersão num total de 30 dias. A amostra Mg HPT (200° C - 1h) foi a última a iniciar a liberação de hidrogênio, somente após 20 dias de imersão, seguida das amostras Mg HPT (100° C - 1h) e Mg HPT (150° C - 1h). Já as amostras Mg HPT (300° C - 1h) e Mg HPT (400° C - 1h) iniciaram a liberação de hidrogênio com 10 dias de imersão. E este resultado concorda com os resultados obtidos pelos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica.

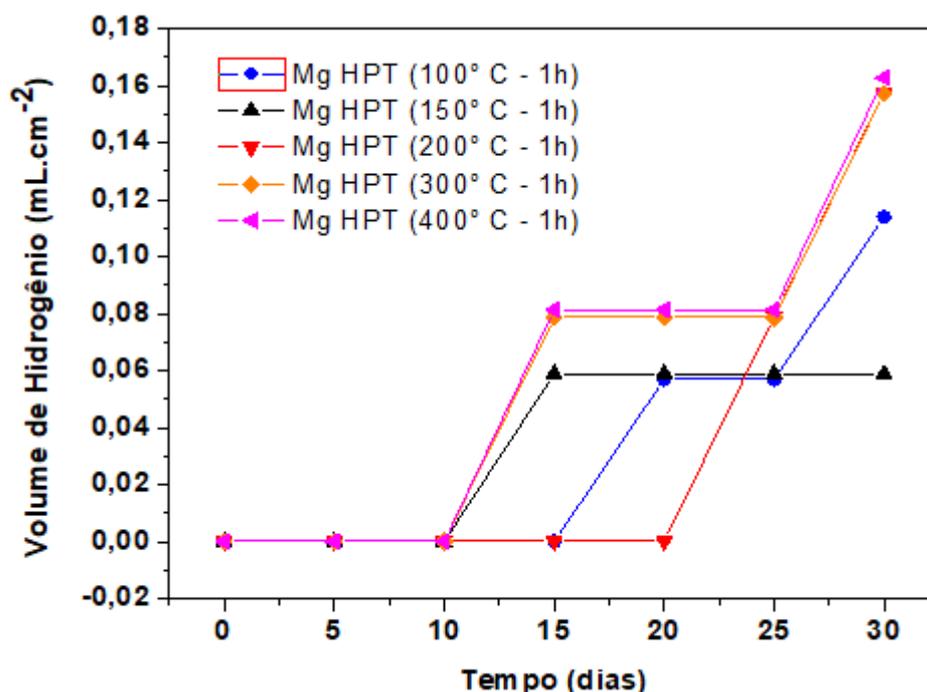


Figura 16 – Volume de hidrogênio em 30 dias de imersão.

Nota-se que os resultados dos testes de evolução de hidrogênio não são conclusivos, uma vez que, o volume de hidrogênio gasoso liberado por área de amostra em 30 dias foi muito pequeno para todas as amostras.

Pode-se inferir também, que a análise dos dados obtidos durante os testes de evolução de hidrogênio demonstra uma boa resistência do material frente à corrosão, uma vez que a quantidade de hidrogênio gasoso medido durante os 30 dias de teste não foi significativa para as amostras.

5.3 Caracterização das superfícies

Foram obtidas imagens da superfície de todas as amostras pelo microscópio eletrônico de varredura e imagens de todas as amostras pelo uso de uma lente macro. Para comparar a composição química em pontos distintos observados nas imagens se realizou o estudo qualitativo e semi-quantitativo pela espectroscopia dispersiva em energia (EDS).

A figura 17 mostra a morfologia da superfície da amostra Mg HPT (100° C - 1h), na qual se percebe uma corrosão generalizada na superfície após os 30 dias de imersão.

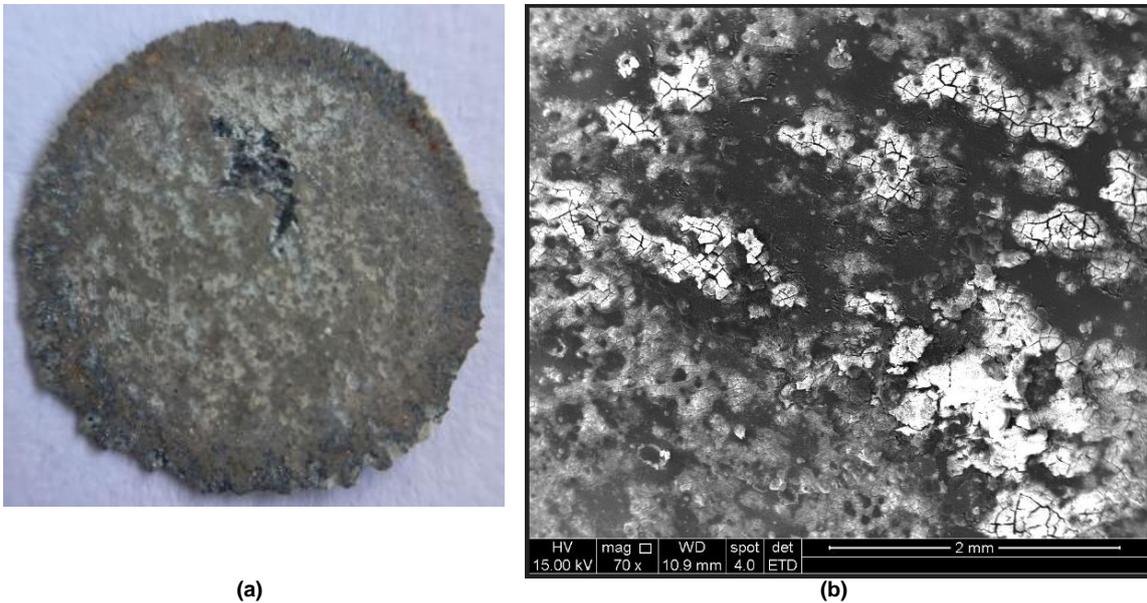


Figura 17 – (a) Visão geral da amostra Mg HPT (100° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio e (b) imagem MEV da amostra Mg HPT (100° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio.

A figura 18 mostra o EDS de três pontos distintos da amostra Mg HPT (100° C - 1h) e suas respectivas composições químicas. Toda a superfície apresenta rachaduras e formação de óxidos de magnésio, principalmente nas áreas mais claras, e um filme pouco compacto. Além disso, percebe-se a presença de sódio (Na), cloro (Cl), fósforo (P) e cálcio (Ca) nos três pontos analisados oriundos da solução de Hank's.

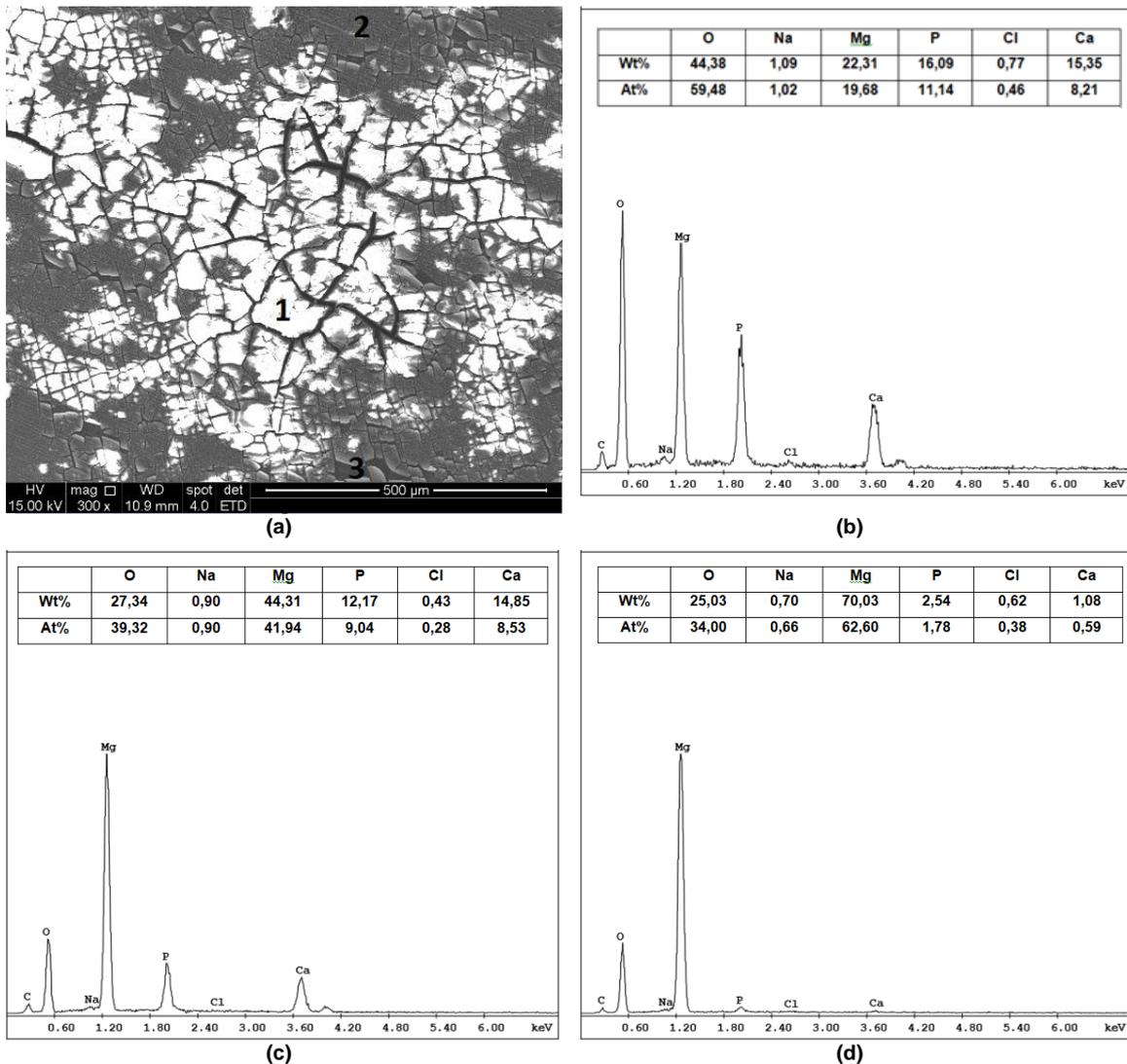


Figura 18 – (a) Imagem MEV amostra Mg HPT (100° C - 1h) com os pontos 1, 2 e 3 e (b) EDS área 1, (c) EDS área 2 e (d) EDS área 3.

A figura 19 mostra a morfologia da superfície da amostra Mg HPT (150° C - 1h), na qual se percebe um ataque generalizado com um furo no meio da amostra após os 30 dias de imersão. O furo pode ter ocorrido devido ao fato de essa amostra apresentar inicialmente uma espessura muito fina em relação às outras, de 0,014 cm, e ao longo do tempo de imersão pode ter ocorrido a formação de pilhas localizadas com o rompimento da camada de óxido e consequente destruição do centro da amostra.

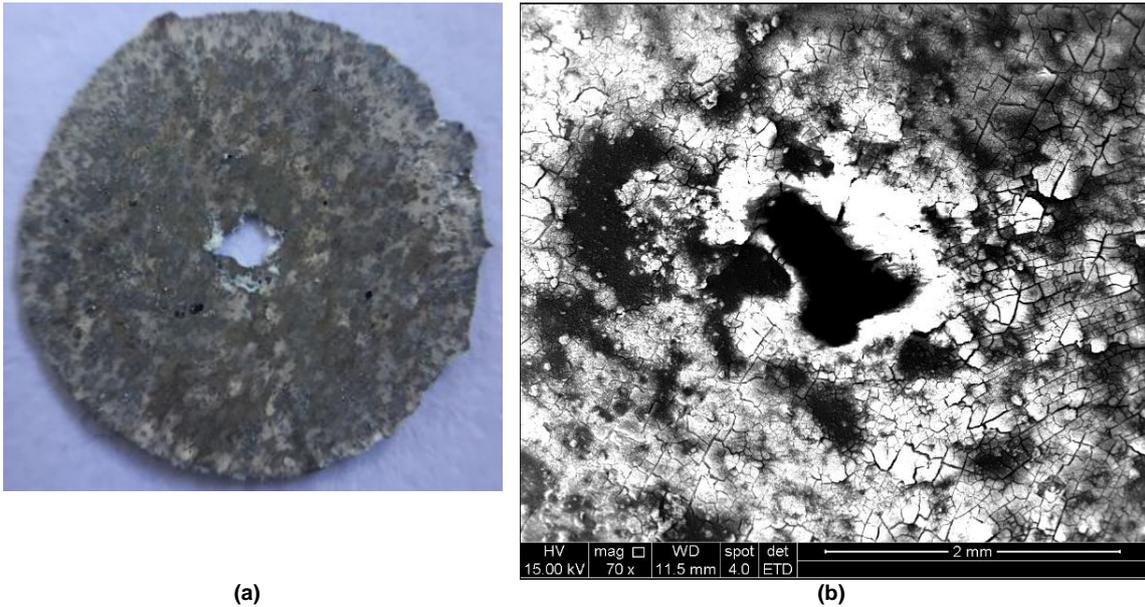


Figura 19 – (a) Visão geral da amostra Mg HPT (150° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio e (b) imagem MEV da amostra Mg HPT (150° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio.

A figura 20 mostra o EDS da borda do furo (área 1) e fora do furo (área 2) da amostra Mg HPT (150° C - 1h) e suas respectivas composições químicas.

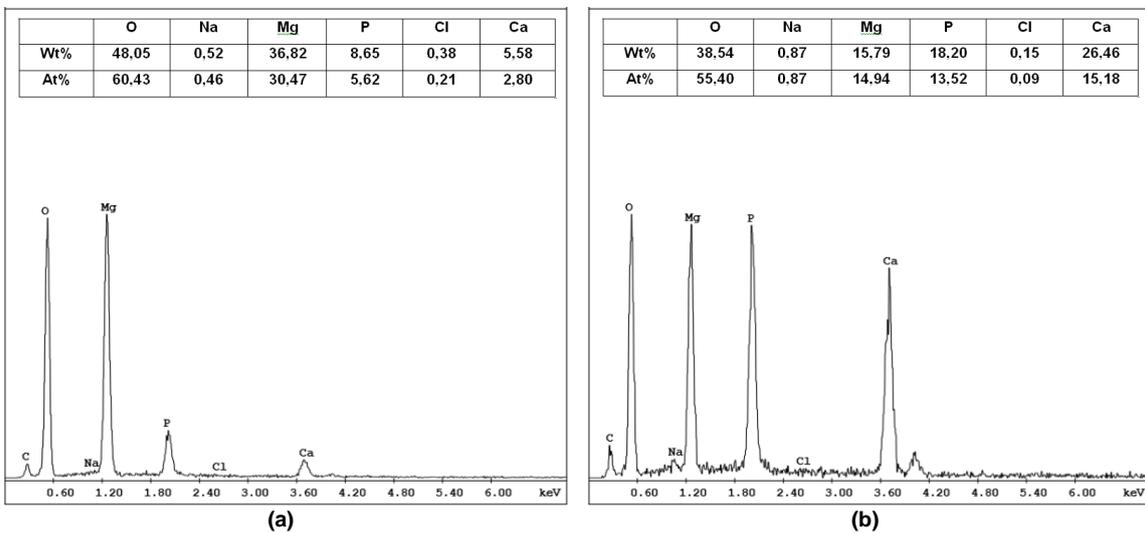


Figura 20 – (a) EDS borda do furo (área 1) e (b) EDS fora do furo (área 2).

Nota-se, pela Figura 20, a presença predominante dos elementos oxigênio e magnésio na borda do furo. Já na região fora do furo, são observados os elementos provenientes da solução de Hank's.

A figura 21 mostra a morfologia da superfície da amostra Mg HPT (200° C - 1h), na qual se percebe uma corrosão generalizada e a formação de óxidos na superfície após os 30 dias de imersão. A mesma apresentou um filme um pouco mais compacto e com menos rachaduras em relação às outras, e, portanto mais protetor.

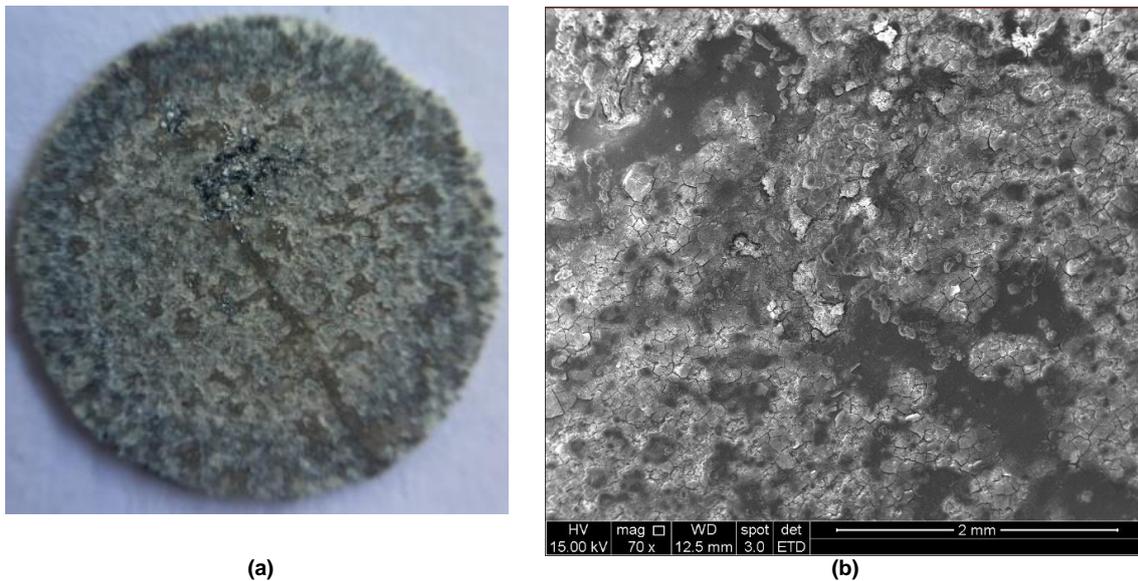


Figura 21 – (a) Visão geral da amostra Mg HPT (200° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio e (b) imagem MEV da amostra Mg HPT (200° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio.

A figura 22 mostra o EDS da amostra Mg HPT (200° C - 1h) e suas respectivas composições químicas, nas quais as áreas 1 e 2 apresentaram menor porcentagem de componentes da solução de Hank's que a área 3, e pôde-se observar a presença de óxidos na superfície tanto na área cinza 2 quanto na área 1.

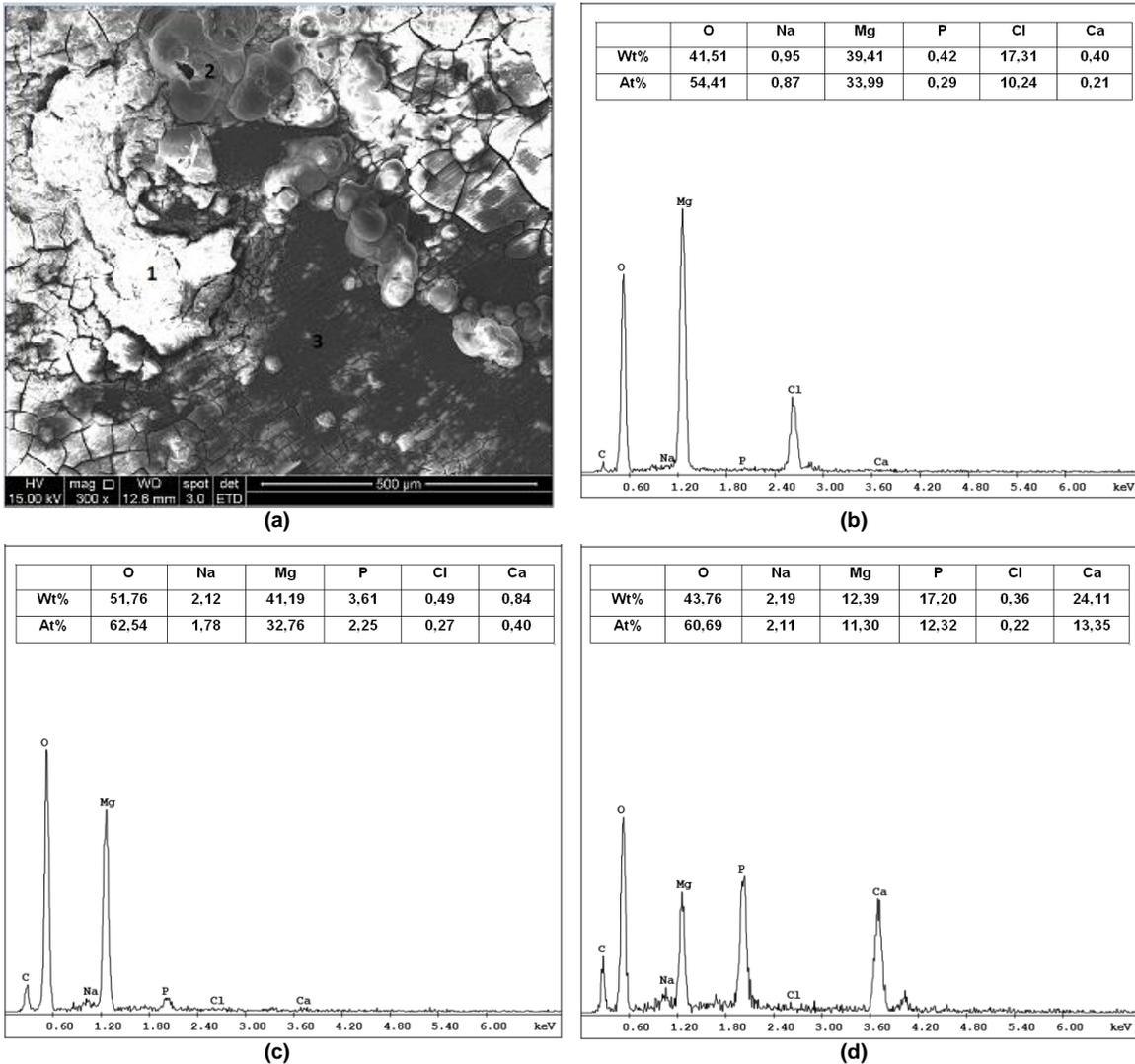


Figura 22 – (a) Imagem MEV amostra Mg HPT (200° C - 1h) com os pontos 1, 2 e 3, (b) EDS área 1, (c) EDS área 2 e (d) EDS área 3.

A figura 23 mostra a morfologia da superfície da amostra Mg HPT (300° C - 1h), na qual se observou uma corrosão localizada em certos pontos da superfície e a formação de muitos óxidos após os 30 dias de imersão. A mesma apresentou um filme pouco compacto, com muitas rachaduras e ataques localizados mais profundos, o que nos permite inferir a possibilidade de a amostra furar caso continuasse em imersão por mais tempo.

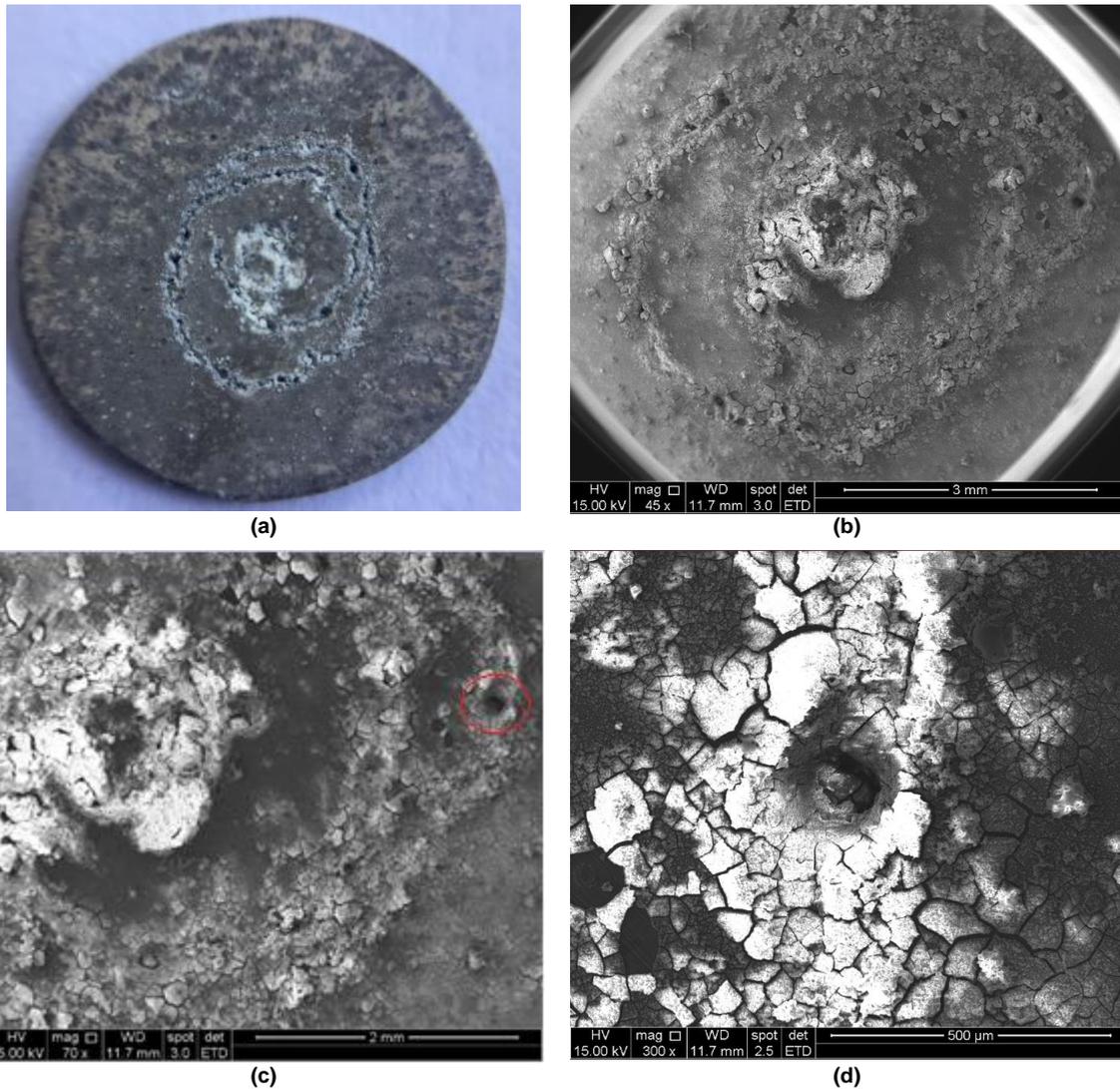
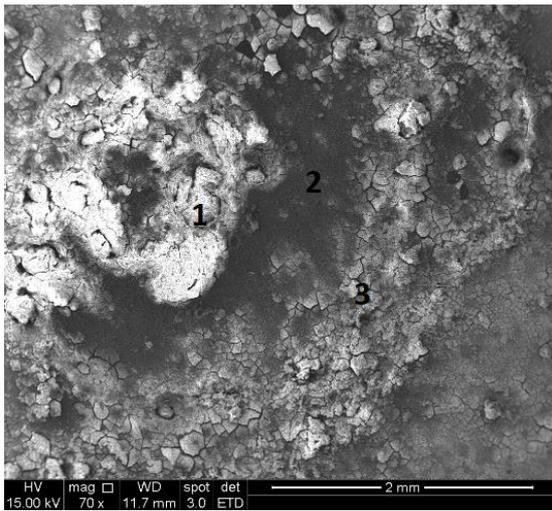
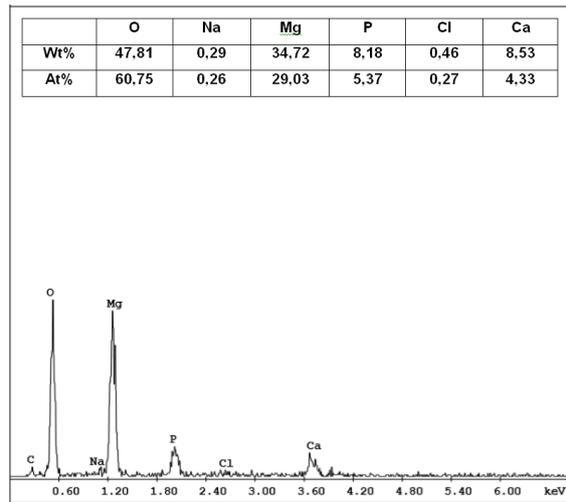


Figura 23 – (a) Visão geral da amostra Mg HPT (300° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio (b) imagem MEV da amostra Mg HPT (300° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio, (c) imagem MEV aproximada do centro da amostra após teste de evolução de hidrogênio e (d) ataque localizado marcado na figura c.

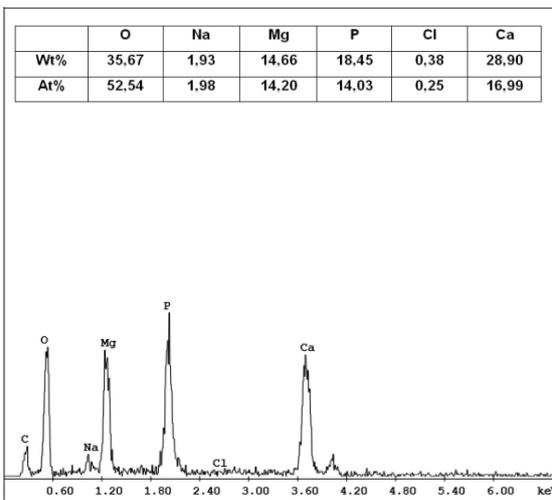
A figura 24 mostra o EDS da amostra Mg HPT (300° C - 1h) e suas respectivas composições químicas, com presença predominante de óxidos de magnésio na área 1 e presença dos componentes provenientes da solução de Hank's nas áreas 2 e 3.



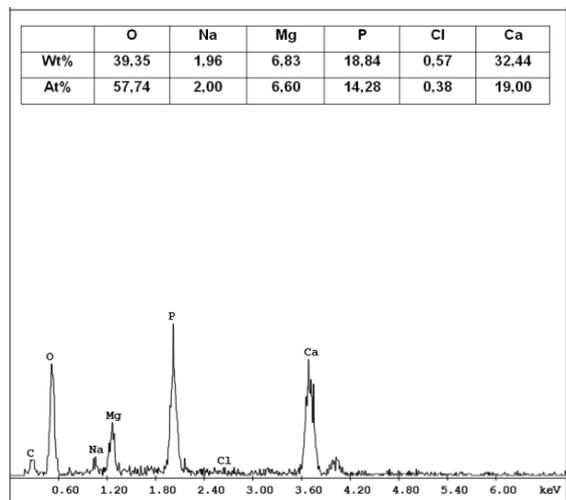
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 24 – (a) Imagem MEV amostra Mg HPT (300° C - 1h) com os pontos 1, 2 e 3, (b) EDS área 1, (c) EDS área 2 e (d) EDS área 3.

A figura 25 mostra a morfologia da superfície da amostra Mg HPT (400° C - 1h), na qual se observa uma superfície muito pouco compacta, com muitas rachaduras, a formação de óxidos de magnésio e ataques localizados em diversos pontos da amostra.

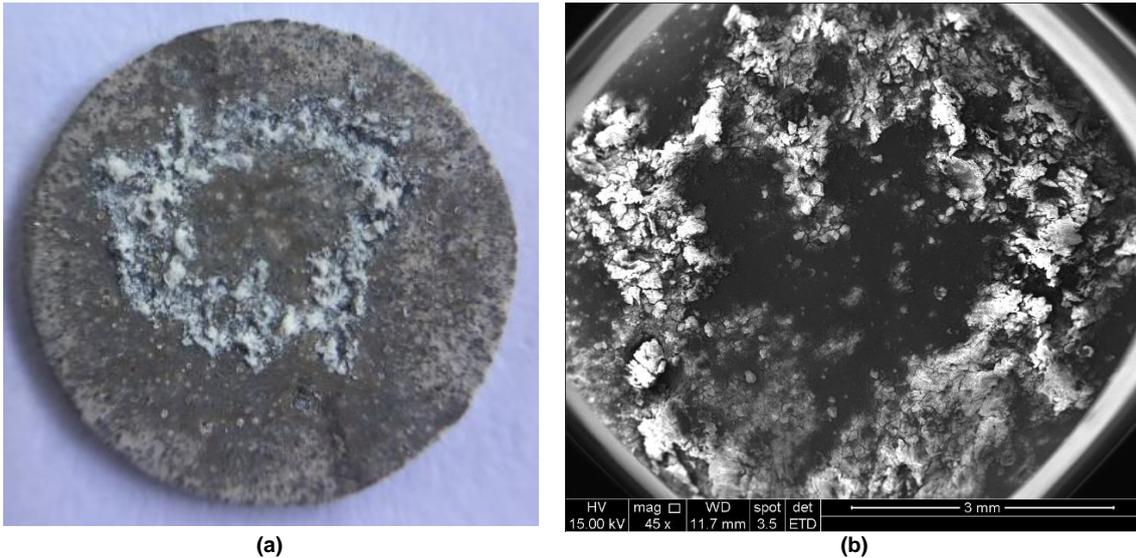
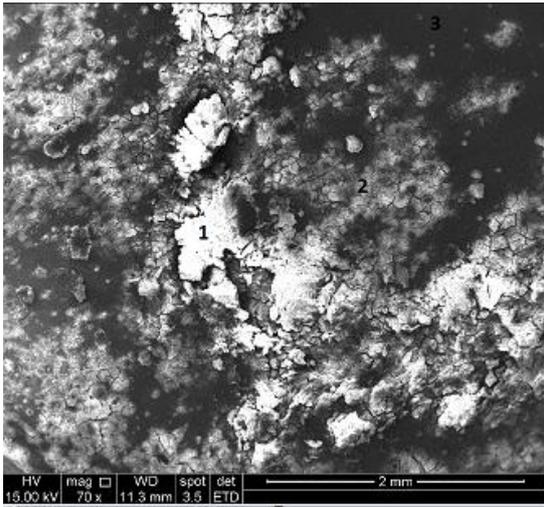
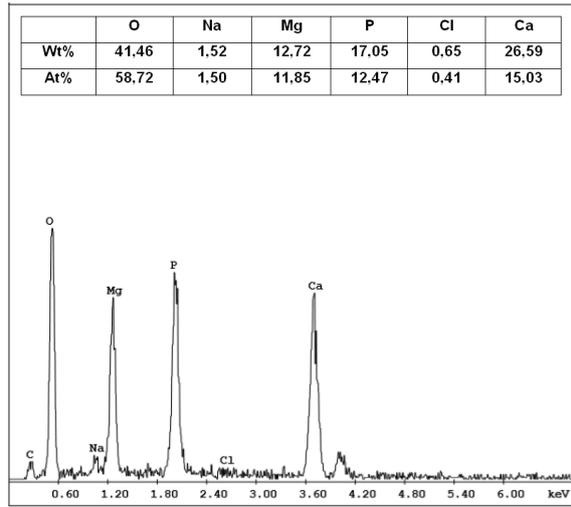


Figura 25 – (a) Visão geral da amostra Mg HPT (400° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio e (b) imagem MEV da amostra Mg HPT (400° C - 1h) após teste de evolução de hidrogênio.

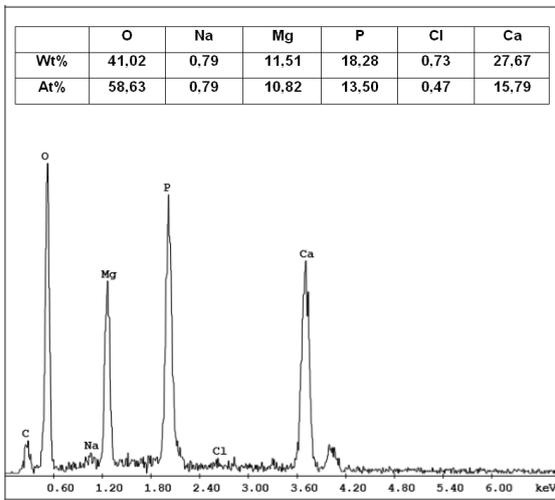
A figura 26 mostra o EDS da amostra Mg HPT (400° C - 1h) e suas respectivas composições químicas, com presença de maior porcentagem dos elementos oxigênio e magnésio na área 3 e uma alta porcentagem dos componentes provenientes da solução de Hank's nas áreas 1 e 2.



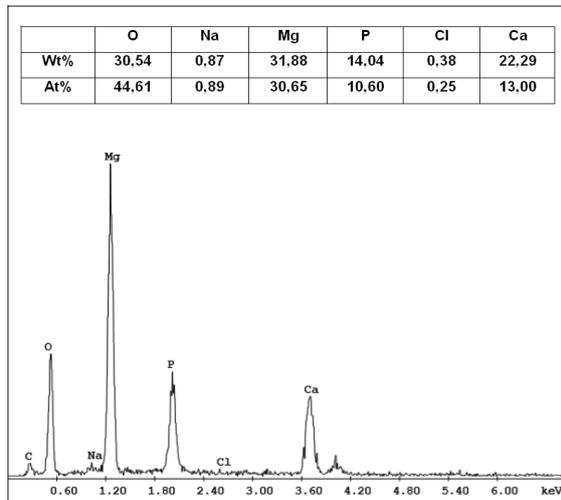
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 26 – (a) Imagem MEV amostra Mg HPT (400° C - 1h) com os pontos 1, 2 e 3, (b) EDS área 1, (c) EDS área 2 e (d) EDS área 3.

6 CONCLUSÕES

Através do estudo realizado com amostras de magnésio puro processado por HPT e recozido à diferentes temperaturas, foi possível observar que o tamanho do grão e a homogeneidade da superfície metálica do material influenciam no processo de corrosão, de forma que, uma superfície mais homogênea e com mais contornos de grão apresenta melhor resistência à corrosão que uma superfície menos homogênea. A corrosão em superfícies homogêneas tende a ser de forma generalizada. Por outro lado, uma superfície heterogênea, com menos contornos de grão e maior diferença de tamanho de grão, está propícia a ataques localizados.

A amostra Mg HPT (200° C – 1h), apresentou filme de óxido mais compacto, com menos rachaduras, e, portanto mais resistente à corrosão do que as outras. Enquanto as amostras que foram recozidas em temperaturas maiores, como a 300° C e 400° C, apresentaram baixa resistência à corrosão com um filme de óxido pouco compacto e com muitas trincas.

Os testes de evolução de hidrogênio mostraram uma perda de massa muito pequena em todas as amostras do material estudado. E a amostra recozida a 200° C por 1h iniciou a liberação de hidrogênio mais tarde, somente após 20 dias de imersão, o que pode significar uma maior resistência à corrosão.

As observações desse trabalho mostram que não se encontrou, ainda, uma relação crescente ou decrescente entre temperatura de recozimento e o tamanho de grão, mas se percebeu que temperaturas de recozimento próximas de 200° C podem ser avaliadas como temperaturas ótimas de tratamento térmico para melhor resistir à corrosão no meio estudado (solução de Hank's) em função do tamanho de grão.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o magnésio processado por HPT com temperaturas de recozimento entre 150° C e 250° C, a fim de investigar minuciosamente a possível existência de uma temperatura ótima que permita o crescimento do grão a um tamanho que possa ser considerado ideal para resistência à corrosão do material;
- Estudar a microestrutura e morfologia do material analisado, em especial o tamanho de grão, relacionando-o com a homogeneidade, textura e impurezas da superfície;
- Investigar o comportamento do magnésio e sua consequente resistência à corrosão em diferentes tempos de imersão na solução de Hank's, durante os testes eletroquímicos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMADKHANIHA, D., FEDEL, M., SOHI, M. H., DEFLORIAN, F.. **Corrosion behavior of severely plastic deformed magnesium based alloys: A review.** *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, v. 53(5), p. 439-448, 2017.
2. BREZINA, M.; DOLEZAL P.; KRYSTÝNOVÁ M.; MINDA J.; ZAPLETAL J.; FINTOVÁ S.; WASSERBAUER J.. **Evolution of microstructure and electrochemical corrosion characteristics of cold compacted magnesium.** 2017. Brno Universidade de Tecnologia e Faculdade de Química. República Checa.
3. CALDEIRA, E. P. J.. **Estudo da Resistência à Corrosão de Ligas de Magnésio para a Indústria Automóvel.** 2011. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Tese de Doutorado.
4. CAPELA, J. M. V.; CAPELA, M. V.; MAGNANI, R.. **Generalização de um modelo linear de impedância eletroquímica.** *Eclética Química*, v. 28, nº 1, p. 63-67, 2003.
5. CHOE, H. B., LEE, H. S., ISMAIL, M. A., & HUSSIN, M. W.. **Evaluation of electrochemical impedance properties of anticorrosion films by arc thermal metal spraying method.** *Int J Electrochem Sci*, v. 10, p. 9775-9789, 2015.
6. CHOI, H. Y., KIM, W. J.. **Effect of thermal treatment on the biocorrosion and mechanical properties of ultrafine-grained ZK60 magnesium alloy.** *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, v. 51, p. 291-301, 2015.
7. DAS, M.; DAS, G.; GHOSH, M.; WEGNER, M.; RAJNIKANT, V.; GHOSHCHOWDHURY, S.; PAL, T. K.. **Microstructures and mechanical properties of HPT processed 6063 Al alloy.** *Materials Science and Engineering: A*, v. 558, p. 525-532, 2012.
8. FARIAS, C. A.; LINS, Vanessa F. C.. **Corrosion resistance of steels used in alcohol and sugar industry.** *Chemical Engineering & Technology*, v. 34, n. 9, p. 1393-1401, 2011.
9. FERREIRA, A. D. B. L.. **Resumo de Materiais Metálicos.** Julho de 2012. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
10. FERREIRA, C. P.. **Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços AISI 430 Recobertos por Filmes Finos de ZrSiN.** Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFMG, 2016.

11. FIGUEIREDO, R. B.; POGGIALI, F. S. J.; SILVA, C. L. P.; CETLIN, P. R.; LANGDON, T. G.. **The influence of grain size and strain rate on the mechanical behavior of pure magnesium.** Journal of materials science, v. 51, n. 6, p. 3013-3024, 2016.
12. HUANG, Y.; FIGUEIREDO, R. B.; BAUDIN, T.; HELBERT, L. A.; BRISSET, F.; LANGDON, T. G.. **Effect of temperature on the processing of a magnesium alloy by high-pressure torsion.** Journal of Materials Science, v. 47, n. 22, p. 7796-7806, 2012.
13. JANSHOFT, A.; GALLA, H. J.; STEINEM, C.. **Biochemical Applications of Solid Supported Membranes on Gold Surfaces: Quartz Crystal Microbalance and Impedance Analysis.** ChemInform, v. 35, n. 16, p. -, 2004.
14. KAPOOR, R.; NASSER, N.. **Determination of temperature rise during high strain rate deformation.** Mechanics of Materials, v. 27, p. 1-12, 1998.
15. KING, A. D.; BIRBILIS, N.; SCULLY, J. R.. **Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study.** Electrochimica Acta, v. 121, p. 394-406, 2014.
16. KAWASAKI, M.; LEE, H. J.; AHN, B.; ZHILYAEV A. P.; LANGDON, T. G.. **Evolution of hardness in ultrafine-grained metals processed by high-pressure torsion.** Journal of Materials Research and Technology, v. 3, n. 4, p. 311-318, 2014.
17. LIU, R. L., SCULLY, J. R., WILLIAMS, G., BIRBILIS, N.. **Reducing the corrosion rate of magnesium via microalloying additions of group 14 and 15 elements.** Electrochimica Acta, v. 260, p. 184-195, 2018.
18. LIU, Q., MA, Q. X., CHEN, G. Q., CAO, X., ZHANG, S., PAN, J. L., SHI, Q. Y.. **Enhanced corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy through refinement and homogenization of surface microstructure by friction stir processing.** Corrosion Science, 2018.
19. LIU, Y.; LIU, D.; YOU, C.; CHEN, M.. **Effects of grain size on the corrosion resistance of pure magnesium by cooling rate-controlled solidification.** Frontiers of Materials Science, v. 9, p. 247-253, 2015.
20. MCQUEEN, H. J.; JONAS, J. J. **Recovery and recrystallization during high temperature deformation.** Treatise on Materials Science & Technology. Elsevier, v. 6, p. 393-493, 1975.
21. METIKOS-HUKOVIC, M., BABIC, R., GRUBAC, Z., BRINC, S.. **Impedance spectroscopic study of aluminium and Al-alloys in acid solution: inhibitory action of nitrogen containing**

- compounds.** *Journal of applied electrochemistry*, v. 24(8), p. 772-778, 1994.
22. MORDIKE, L. B.; EBERT, T.. **Magnesium: properties—applications—potential.** *Materials Science and Engineering: A*, v. 302, n. 1, p. 37-45, 2001.
23. PADILHA, A. F.; JUNIOR, SICILIANO F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura.** São Paulo: ABM, 2005.
24. POGORIELOV, M., HUSAK, E., SOLODIVNIK, A., & ZHDANOV, S.. **Magnesium-based biodegradable alloys: Degradation, application, and alloying elements.** *Interventional Medicine and Applied Science*, v. 9(1), p. 27-38, 2017.
25. PÉREZ, P.; GARCÉS, G.; ADEVA, P.. **Influence of texture on the mechanical properties of commercially pure magnesium prepared by powder metallurgy.** *Journal of materials science*, v. 42, n. 11, p. 3969-3976, 2007.
26. PEIXOTO, E.. **Elemento químico: Magnésio.** *Química Nova Na Escola*. 12 de Novembro de 2000.
27. QIAO, G. X.; ZHAO, Y. W.; GAN, W. M.; CHEN, Y.; ZHENG, M. Y.; WU, K.; GAO, N.; STARINK, M. J.. **Hardening mechanism of commercially pure Mg processed by high pressure torsion at room temperature.** *Materials Science and Engineering: A*, v. 619, p. 95-106, 2014.
28. RALSTON, K. D.; BIRBILIS, N.. **Effect of grain size on corrosion: a review.** *Corrosion*, v. 66, n. 7, p. 075005-075005-13, 2010.
29. RALSTON, K. D.; BIRBILIS, N.; DAVIES, C. H. J.. **Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals.** *Scripta Acta Materialia Inc.*, v. 63, n. 12, p. 1201-1204, 2010.
30. SANCHEZ, A. H.; LUTHRINGER, B.J.; FEYERABEND, F.; WILLUMEIT, R.. **Mg and Mg alloys: How comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review.** *Acta Biomater*, v. 13, p. 16–31, 2015.
31. SILVA, C. L. P.; OLIVEIRA, A. C.; COSTA, C. G. F.; FIGUEIREDO, R. B.; LEITE, M. F.; PEREIRA, M. M.; LINS, V. F. C.; LANGDON, T. G.. **Effect of severe plastic deformation on the biocompatibility and corrosion rate of pure magnesium.** *Journal of Materials Science*, v. 52, n. 10, p. 5992-6003, 2017.
32. SONG, G.; ATRENS, A.; STJHON, D.; NAIRN, J.; LI, T.. **The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl.** *Corrosion Science*, v. 39, n. 5, p. 855-875, 1997.

- 33.SOUZA, Saul Hissaci de. **Cinética de amolecimento da liga de alumínio AA 7075 durante recozimento após laminação a frio.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2018.
- 34.THOMAZ, T. R.; PELEGRINI JÚNIOR, T.; KNÖRNSCHILD, G. H.. **Corrosão localizada de magnésio.** Salão de Iniciação Científica. Livro de resumos. Porto Alegre: UFRGS, 2001.
- 35.TURAN, E. M.; SUN, Y.; AKGUL, Y.; TUREN, Y.; AHLATCI H.. **The effect of GNPs on wear and corrosion behaviors of pure magnesium.** Journal of Alloys and Compounds, v. 724, p. 14-23, 2017.
- 36.WOLYNEC, S.. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** Edusp, 2003.
- 37.ZHANG, C., GUAN, S., WANG, L., ZHU, S., CHANG, L.. **The microstructure and corrosion resistance of biological Mg–Zn–Ca alloy processed by high-pressure torsion and subsequently annealing.** *Journal of Materials Research*, v. 32(6), p. 1061-1072, 2017.
- 38.ZHANG, T.; CHEN, C.; SHAO, Y.; MENG, G.; WANG, F.; LI, X.; DONG, C.. **Corrosion of pure magnesium under thin electrolyte layers.** *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 27, p. 7921-7931, 2008.
- 39.ZHENG, T.; HU, Y.; YANG, S.. **Effect of grain size on the electrochemical behavior of pure magnesium anode.** *Journal of Magnesium and Alloys*, 2017.
- 40.ZHILYAEV, A. P., NURISLAMOVA, G. V., KIM, B. K., BARÓ, M. D., SZPUNAR, J. A., LANGDON, T. G.. **Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion.** *Acta Materialia*, v. 51(3), p. 753-765, 2003.