UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA- “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

THAÍS MATIELLO GONÇALVES

EFEITO DA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A PLASMA SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO MAGNÉSIO EM SOLUÇÃO SIMULADA DE FLUIDO CORPÓREO

Sorocaba

2019

THAÍS MATIELLO GONÇALVES

EFEITO DA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A PLASMA SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO MAGNÉSIO EM SOLUÇÃO SIMULADA DE FLUIDO CORPÓREO

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de doutora, na Universidade Estadual Paulista -"Júlio de Mesquita Filho", ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Ciência e Engenharia de Interfaces.

Sorocaba

2019

G635e

Gonçalves, Thaís Matiello
EFEITO DA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A PLASMA SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO MAGNÉSIO EM SOLUÇÃO SIMULADA DE FLUIDO CORPÓREO / Thaís Matiello Gonçalves. -- Bauru, 2019
208 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia, Bauru
Orientador: Nilson Cristino da Cruz

1. Biomateriais. 2. Oxidação eletrolítica assistida a plasma (PEO). 3. Corrosão. 4. Biocorrosão. 5. implantes bioabsorvíveis. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Engenharia, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

Faculdade de Ciências

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE THAÍS MATIELLO GONÇALVES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS , DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de setembro do ano de 2019, às 13:30 horas, no(a) ICTS - Campus de Sorocaba - Unesp, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP/ Sorocaba, Profa. Dra. HELOISA ANDREA ACCIARI do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Prof. Dr. VALENTIM ADELINO RICARDO BARÃO do(a) Departamento de Prótese e Periodontia / Faculdade de Odontologia de Piracicaba-UNICAMP, Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT do(a) Departamento de Engenharia de Controle e Automação / ICT - Unesp / Sorocaba, Prof. Dr. FRANCISCO TRIVINHO STRIXINO do(a) Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de THAÍS MATIELLO GONÇALVES, intitulada **Efeito da Oxidação Eletrolítica Assistida a Plasmas Sobre a Resistência à Corrosão de Magnésio**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ

Profa. Dra. HELOISA ANDREA ACCIARI

Prof. Dr. VALENTIM ADELINO RICARDO BARÃO

Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT

Prof. Dr. FRANCISCO TRIVINHO STRIXINO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz por me guiar nessa longa jornada, compartilhar conhecimentos, pela paciência e principalmente pela amizade e compreensão.

À minha família, minha querida mãe Mila e meus irmãos, Maysa e Vinícius, pelo apoio incondicional, pela incomensurável paciência e por acreditarem em mim.

Ao meu amado e saudoso pai Esdras, *in memorian*, que me levanta a cada tombo e me dá forças para seguir em frente a cada vívida lembrança.

Às minhas tão amadas princesas, Aurora, Hannah e Cajuína, que sempre me encheram de amor e carinho e me deram o prazer de suas companhias todos os dias, deitadinhas aos meus pés, durante a elaboração deste trabalho. Um amor incondicional e indescritível sobre quatro patas.

Aos meus amigos da vida, Gabriel, Ana Carolina, Zé Brandur, Thainá, Manoel, Jéssica e Pedrão por simplesmente fazerem parte da minha vida.

Aos amigos e parceiros de laboratório, Daniela, Rafael, Lívia, Lucas, Fábio, Laís, Jamille, Jéssica, Luan, Larissa, Tamires, Turri's (o falso e o verdadeiro), Felipe Casado, Robson e Diego.

Aos músicos do Cannibal Corpse, Body Count, Deicide, Nightwish, Candlemass, Savatage, Misfts, Immolation, Therion, entre muitos outros, que através de suas melodias me garantiram o foco perdido a cada linha escrita.

Aos incríveis pesquisadores que através de seus artigos me ensinaram tanto e inspiraram durante todos esses anos.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Valentim R. A. Barão, Prof. Dr. Francisco T. Strixino, Profª Drª Heloísa Acciari e Prof. Dr. Steven F. Durrant, pelas contribuições nesta tese.

Wyrd bið ful aræd!

(Uhtred de Bebbanburg)

RESUMO

O magnésio e suas ligas são materiais metálicos com elevado potencial de aplicação como biomaterial na produção de parafusos e implantes. Entretanto, suas baixas resistências a corrosão comprometem suas aplicabilidades, e a oxidação eletrolítica assistida a plasma (PEO) se mostra uma técnica viável na otimização das propriedades anticorrosivas do magnésio. Neste trabalho, a liga AZ31 foi tratada por PEO, utilizando solução de fosfato de potássio monobásico anidro e hidróxido de potássio, garantindo um aumento significativo na resistência à corrosão em fluido corpóreo simulado (SBF). Os parâmetros elétricos do sistema foram variados, com o intuito de promover a formação de um revestimento mais homogêneo, com baixa densidade de poros e menos defeitos estruturais. A polarização da corrente também foi estudada, sendo todos os experimentos realizados em ambos os modos, unipolar (tensão anódica) e bipolar (tensões anódica e catódica). Os parâmetros foram variados na seguinte ordem: frequência, tensão, ciclo de trabalho e tempo de tratamento. A frequência foi variada entre 300 e 3000 Hz, enquanto que a tensão variou entre 200 e 400 V, para modo unipolar e -60 e -200 V para bipolar. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização potenciostática foram empregadas nas análises de corrosão das amostras quando imersas em SBF. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) permitiu a determinação da morfologia, enquanto que o espectrômetro de energia dispersiva de raios- X (EDS) analisou a composição química dos revestimentos. A espessura dos filmes foi determinada pelo método de inspeção por corrente parasita. Altos valores de frequência de pulsos levaram à formação de revestimentos mais resistentes aos ataques de eletrólitos corrosivos, sendo 3000 Hz e 2000 Hz as melhores opções para ambas correntes unipolar e bipolar, respectivamente. A propriedade de barreira foi otimizada para amostras com tensão de tratamento de 300 V para modo unipolar e 300 V e -60 V para regime bipolar, aumentando a resistência à corrosão da liga em 17.000% e 9.000%, respectivamente. Testes de imersão em SBF foram realizados para os revestimentos produzidos tanto em modo unipolar como bipolar, seguindo os parâmetros de tratamento das melhores condições. A resistência à corrosão dos revestimentos diminuiu nos estágios iniciais de imersão, seguido de um considerável

aumento no 7º dia. A integridade das amostras foi comprometida ao longo do tempo de exposição ao SBF, sendo que os filmes bipolares se mostraram mais estáveis durante os testes. Ao final das análises, apesar dos efeitos negativos inerentes ao SBF, as amostras se mostraram ainda resistentes aos ataques químicos. Este comportamento sugere a possibilidade de emprego da liga AZ31, tratada por uma técnica simples e econômica, como biomaterial, uma vez que os compostos liberados durante a dissolução são biocompátiveis. Além do mais, nenhum efeito negativo sobre as propriedades mecânicas foi observado, sendo que em 30 dias de imersão, os eletrólitos de SBF não comprometeram o substrato, apenas os revestimentos.

Palavras-chave: magnésio, biocorrosão, PEO, biomaterial, implantes, oxidação eletrolítica assistida a plasma, implantes bioabsorvível.

ABSTRACT

The magnesium and its alloys are metallic materials with high potential application as biomaterials in the production of screws and implants. However, their low corrosion resistance compromises their applicability. The plasma oxidation electrolytic (PEO) is a viable technique in the optimization of anticorrosive properties of magnesium. In this work, the AZ31 alloy was treated by PEO, using a solution of potassium dihydrogen phosphate and potassium hydroxide, ensuring a significant increase in corrosion resistance in simulated body fluid solution (SBF). The electrical parameters of the PEO system were varied, to promote the formation of a more homogeneous coating, with low density of pores and less structural defects. The current polarization was also studied, and all the experiments were accomplished in both, unipolar (anodic voltage) and bipolar (anodic and cathodic voltages) modes. The parameters were varied in the following order: frequency, voltage, duty cycle and treatment time. The pulse frequency was varied between 300 and 3000 Hz, while the voltage range was 200- 400 V for unipolar mode, and -60 and -200 V for bipolar mode. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiostatic polarization were used for corrosion analysis of the samples immersed in SBF. A scanning electron microscope (MEV) allowed the determination of morphology, while the ray - X energy dispersive spectroscopy (EDS) analysed the chemical composition of the coatings. The coating thickness was determined by eddy current. High values of pulse frequency produced more resistant coatings and frequencies of 3000 Hz and 2000 Hz were the best options for both unipolar and bipolar currents, respectively. The barrier property was enhanced for samples treated using voltages of 300 V for unipolar mode and 300 V and -60 V for bipolar regime, increasing the corrosion resistance of AZ31 alloy in 17,000% and 9,000%, respectively. Immersion tests on SBF were performed for coatings created by unipolar and bipolar regime, following the treatment parameters of the best conditions. Corrosion resistance of coatings decreased at the earlier stages of immersion, followed by considerable improvement on the seventh day. The integrity of the samples was affected throughout the exposure in SBF, and bipolar films were more stable during the tests. At the end of the analysis, despite the negative effects of

SBF, the samples appeared to be still resistant to chemical attack. This behaviour suggests the possibility of using the AZ31 alloy, treated by a simple and economical technique, as biomaterial, since the compounds released during dissolution are biocompatible. Moreover, no negative effects on mechanical properties were observed, and within 30 days of immersion, the SBF electrolyte did not significantly changed the substrate, only the coating were affected.

Keywords: magnesium, biocorrosion, PEO, biomaterials, implants, plasma electrolytic oxidation, bioabsorbable implants.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

2 REVISÃO TEÓRICA 16

2.1 ELETRÓLISE 16

2.2 FUNDAMENTOS DA CORROSÃO 17

2.2.1 MECANISMOS QUÍMICOS DE CORROSÃO 18

2.2.2 ASPECTOS ELETROQUÍMICOS E MORFOLÓGICOS DA OXIDAÇÃO 19

2.3 MAGNÉSIO E SUAS LIGAS 20

2.3.1 LIGAS DE MAGNÉSIO E SUAS CARACTERÍSTICAS 22

2.3.2 MECANISMOS DE BIODEGRADAÇÃO DO MAGNÉSIO E SUAS LIGAS 24

2.3.3 ASPECTOS ESPECÍFICOS DA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A PLASMA DO MAGNÉSIO E SUAS LIGAS 27

2.4 PLASMA ELETROLÍTICO 30

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 34

3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X 34

3.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS) 37

3.3. POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA 43

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X 46

3.5 DETERMINAÇÃO DE ESPESSURA POR CORRENTE PARASITA (*EDDY CURRENT*) .48

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 51

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 51

4.2 OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A PLASMA 51

4.3 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR 54

4.4 COMPOSIÇÃO CRISTALINA E GRAU DE CRISTALINIDADE 54

4.5 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS 55

4.6 ESPESSURA 57

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 58

5.1 VARIAÇÃO NA FREQUÊNCIA DE PULSO DURANTE O PEO 58

5.1.1 MORFOLOGIA E ESPESSURA 58

5.1.2 Composição Química e Fases Cristalinas 70
5.1.3 Resistência à Corrosão 75
5.1.3.1 Potencial de Circuito Aberto 75
5.1.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 78
5.1.3.3 Polarização Potenciostática 95
5.2 Efeitos da Tensão no Aumento da Resistência à Corrosão dos Revestimentos Produzidos por PEO 103
5.2.1 Características das Correntes de Tratamento 103
5.2.2 Morfologia e Espessura 108
5.2.3 Composição Química e Fases Cristalinas 119
5.2.4. Resistência dos Revestimentos Durante à Oxidação Eletrolítica Assistida a Plasma 124
5.2.5 Resistência à Corrosão 126
5.2.5.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP) 126
5.2.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 128
5.2.5.3 Polarização Potenciostática 140
5.3 Estudo da Inibição da Corrosão a Longo Prazo dos Revestimentos Produzidos por PEO 147
5.3.1 Morfologia dos Revestimentos Após Imersão em SBF 148
5.3.2 Avaliação de pH, Composição Química e Fases Cristalinas dos Revestimentos Após Imersão em SBF 157
5.3.3 Avaliação dos Processos de Corrosão a Longo Prazo 165
5.3.3.1 Resistência à Corrosão da Liga AZ31 Após Imersão em SBF 166
5.3.3.2 Potencial de Circuito Aberto 168
5.3.3.3 Impedância Eletroquímica e Circuitos Eletroquímicos 171
5.3.3.4 Polarização Potenciostática 184
6. CONCLUSÕES 191
REFERÊNCIAS 196

1 INTRODUÇÃO

Materiais metálicos tais como ligas de titânio, aço inoxidável e ligas à base de cromo e cobalto[1], são amplamente empregados como implantes odontológicos e ortopédicos. Entretanto, a liberação de íons metálicos tóxicos, resultantes da corrosão do material em meio fisiológico, pode afetar o crescimento do tecido ósseo.[2] Além disso, quando o metal é utilizado em próteses para regeneração de fraturas, frequentemente um novo procedimento cirúrgico é necessário para sua remoção, o que pode resultar em novos traumas ao paciente e aumentar os custos com o tratamento médico.[2] Em consequência disto, a utilização de materiais biodegradáveis, com compatibilidade adequada ao meio fisiológico é uma solução bastante efetiva que deve ser considerada para a produção de novos implantes.

Nos estágios iniciais de implantação, os biomateriais biodegradáveis devem se mostrar resistentes à corrosão por parte dos fluidos corpóreos, mantendo as propriedades mecânicas do metal e impedindo efeitos de desprendimento. A taxa de corrosão destes materiais, ao longo da recuperação da fratura, deve ser controlada, de forma que a natureza e os níveis de acúmulos de produtos de corrosão sejam seguros e aceitáveis. Estes fatores são os principais obstáculos para produção de implantes biodegradáveis. [2,3] A biocompatibilidade, bem como, a biossegurança, também devem ser levadas em consideração na hora da fabricação dos implantes. Considerando que os compostos liberados durante o processo de corrosão serão absorvidos pelo organismo, os elementos químicos que constituem o implante, devem ser atóxicos e inofensivos ao corpo humano.[3]

O magnésio e suas ligas, se apresentam como opção bastante vantajosa na fabricação de próteses ortopédicas.[3] Este metal é um elemento essencial para nosso organismo, sendo o quarto elemento mais abundante no corpo humano e é armazenado principalmente no tecido ósseo. Além de ser biodegradável em fluido corpóreo, o magnésio também é um elemento essencial para o metabolismo, facilitando assim, o crescimento do tecido ósseo.[2] As propriedades mecânicas do magnésio e suas ligas são outros pontos fortes para sua aplicação como biomaterial. O módulo de elasticidade do Mg é bastante similar ao do osso natural, o que reduz o efeito da remodelação óssea, a qual pode resultar na perda óssea em torno do implante.[2,4] Entretanto, o magnésio e suas ligas são altamente susceptíveis à corrosão, o que restringe sua aplicação como biomaterial. A baixa resistência à corrosão do magnésio em meio fisiológico danifica a integridade mecânica da prótese antes que o osso ou o tecido ósseo sejam completamente recuperados. A corrosão do material libera hidrogênio gasoso, o que resulta na formação de bolhas na região próxima ao implante. Estas bolhas por sua vez, podem retardar o crescimento celular e alterar o valor de pH na região do biomaterial levando à intensificação do processo corrosivo.[2]

O tratamento de superfícies e revestimentos do magnésio com variados componentes químicos e polímeros pode aumentar consideravelmente sua resistência à corrosão viabilizando, assim, sua aplicação como biomaterial. A oxidação eletrolítica assistida a plasmas, (PEO, do inglês, *plasma electrolytic oxidation)*, também conhecida como oxidação por micro-arcos, utiliza valores de tensão e densidade de corrente mais elevados que os usados na anodização para a formação de micro-arcos altamente energéticos na superfície do metal, que levam à

formação de um filme de óxido com propriedades e características ajustáveis. O PEO tem sido amplamente empregado com o intuito de aumentar a resistência à corrosão do magnésio puro e de diversas ligas, como: AZ31, AZ91, AM50, AM60, entre outras. Esta técnica permite a formação de um revestimento fortemente aderido à superfície do metal, atuando como barreira contra a permeação de eletrólitos corrosivos. A solução eletrolítica utilizada, assim como os parâmetros elétricos do sistema têm forte influência nas propriedades dos revestimentos. Soluções com alta concentração de eletrólitos resultam em uma passagem maior de corrente, acarretando na formação de descargas intensas com caráter destrutivo. Os parâmetros elétricos também afetam o tipo de micro-arcos formados, e em relação ao aumento da resistência à corrosão, a ordem de influência dos parâmetros são: tensão> ciclo de trabalho> frequência.[4]

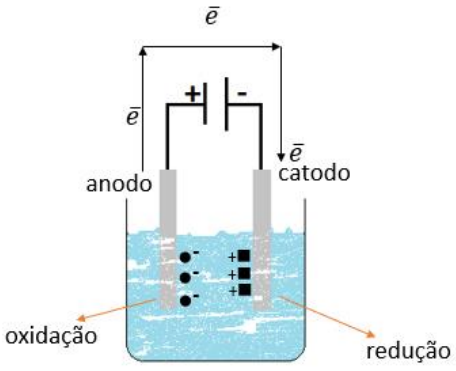
2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 Eletrólise

A eletroquímica é uma área da química onde reações químicas espontâneas são utilizadas na geração de eletricidade e do uso da eletricidade para a realização de reações não-espontâneas.[5]

Uma célula eletrolítica é onde ocorre a eletrólise. Tipicamente, um sistema eletrolítico é composto por dois eletrodos no interior de um compartimento (i.e béquer, cuba eletrolítica) contendo uma solução eletrolítica e as concentrações e pressões são diferentes das condições padrão. E assim como em qualquer célula eletroquímica, a corrente passa pelo eletrólito, carregada pelos íons da solução. Nestes sistemas eletrolíticos, assim como em uma célula galvânica, as reações de oxidação ocorrem no anodo enquanto as reações de redução ocorrem no catodo. Porém, ao contrário das células galvânicas, a eletrólise necessita de uma fonte externa de corrente. Assim, os elétrons passam do anodo para o catodo por um fio externo; os ânions, então movem-se na direção do anodo e os cátions em direção ao catodo.[5]

Figura 1- Representação esquemática de uma célula eletroquímica.



Fonte: A autora.

Para que uma reação não-espontânea ocorra pela eletrólise, a fonte de corrente elétrica deve gerar uma diferença de potencial superior à diferença de potencial da reação espontânea. Em uma solução eletrolítica com mais de uma espécie que pode ser reduzida, as espécies com maiores potenciais de redução são, preferencialmente, reduzidas. O mesmo conceito é válido para reações de oxidação.[5]

A interação dos materiais com determinados ambientes pode comprometer a sua utilidade, levando-se em consideração a deterioração de suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e visuais. Para os metais, os mecanismos de deterioração ocorrem pela perda de material por dissolução, corrosão, ou pelo surgimento de incrustações ou filmes não-metálicos, oxidação. A corrosão é uma reação eletroquímica indesejada e destrutiva, que podem causar grandes prejuízos econômicos, estima-se que 5% da receita de um país industrializado seja gasto com a prevenção e manutenção de materiais atacados pela corrosão.[5,6] Neste contexto, novos métodos para aumentar a resistência à corrosão de metais são vastamente estudados e empregados. Filmes finos produzidos a plasma podem ser uma boa alternativa para evitar o ataque de substâncias corrosivas. Consideradas técnicas limpas, eficientes e economicamente viáveis, diversos métodos de produção podem ser realizados.

2.2 Fundamentos da Corrosão

A corrosão é uma reação de oxidação de materiais pela ação do meio. Neste contexto, o termo “corrosão” pode ser definido como a reação de um metal com outros elementos químicos, onde o material é convertido para um estado não metálico. Entretanto, a corrosão não ocorre apenas em metais, mas esta também afeta materiais cerâmicos e polímeros.[6,7]

Em geral, para os metais, a corrosão se dá quando o elemento metálico reage com elementos não-metálicos presentes no meio, como oxigênio e enxofre. Neste caso, os produtos formados são compostos similares aos encontrados na natureza. Portanto, para metais, a corrosão pode ser considerada como o processo inverso à metalurgia. A resistência à corrosão depende de fatores como (i) afinidades

eletroquímicas, (ii) interações físicas, (iii) interações químicas, (iv) termodinâmica e (v) processos metalúrgicos sofridos pelo metal.[7]

2.2.1 Mecanismos Químicos de Corrosão

A corrosão química refere-se, principalmente, à oxidação, ou seja, uma reação que produz elétrons. Este termo também pode ser empregado para as interações químicas que ocorrem entre o metal e o ar, na ausência de água ou de um componente aquoso. No conceito de oxidação, também se enquadram os termos "corrosão seca" e "corrosão quente", que se referem aos processos corrosivos entre metais e gases sob temperaturas superiores a 100ºC. Entretanto, a corrosão química também pode ocorrer sob temperatura ambiente, em meios gasosos, alguns líquidos ou completamente secos. Altas temperaturas podem acelerar o processo de oxidação, e esta pode ocorrer em diversas intensidades, desde "mais amenas" como em reações com o ar em temperatura ambiente, até "mais intensas" para condições sob altas temperaturas.[7]

O mecanismo da corrosão se dá pela reação química do metal com o agente corrosivo, sem o deslocamento dos elétrons para áreas diferentes. O produto da corrosão química ocorre com a formação de uma película, que dependendo das condições de reação e do meio, pode diminuir ou bloquear, completamente, subsequentes reações de corrosão (passivação).[6,7]

A relação de Pilling-Bedworth propõe que a resistência à oxidação, está relacionada à proporção de volume de óxido e metal por grama de metal,

$$Razão\ P-B = \frac{A_o \rho_m}{A_m \rho_o} \quad (1)$$

onde, A_o e A_m são, respectivamente, o peso molecular do óxido e o peso atômico do metal e ρ_o ρ_m, são respectivamente, as massas específicas do óxido e do metal.[6,7] Assim, uma relação de volume inferior a 1,0 resulta em uma película insuficiente para revestir todo o metal, portanto, não o protege de futuras corrosões. Para relações de volume superiores a 1,0, as películas formadas apresentam, alta tensão de

compressão, diminuindo sua resistência à corrosão devido às trincas presentes no produto. Desta forma, de acordo com Pilling e Bedworth, a relação ideal para a formação de uma película passiva é de 1,0. Além da relação de volume ideal, a película de óxido deve ter boa aderência, baixa pressão de vapor, alta temperatura de fusão, resistência térmica, boa plasticidade e baixa condutividade elétrica.[7]

2.2.2 Aspectos Eletroquímicos e Morfológicos da Oxidação

A corrosão metálica é uma reação de oxirredução formada por dois processos parciais,

$$M \rightarrow M^{2+} + 2\bar{e} \quad (2)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4\ OH^- \quad (3)$$

$$M + O_2 \rightarrow MO \quad (4)$$

As duas reações parciais geram novos sítios *MO* (metal oxidado) nas interfaces metal-óxido e óxido-gás. No contexto eletroquímico, é possível a comparação entre a corrosão química e a corrosão galvânica aquosa. Neste processo o metal, *M*, é imerso em uma solução aquosa, saturada de oxigênio e eletricamente acoplado a um eletrodo inerte, onde ocorre a redução do oxigênio (alta densidade de corrente de troca). Nestes parâmetros, o metal se dissolve, formando íons do metal e o oxigênio reduzido se transforma em íons O^{2-} no eletrodo. A oxidação galvânica ocorre apenas na presença de uma corrente aplicada entre os dois eletrodos, e no volume da solução eletrolítica, a corrente é transportada pelos íons presentes.[6,7]

A oxidação gasosa é análoga à corrosão galvânica, porém, sem a necessidade de um condutor elétrico externo entre os eletrodos. Para este tipo de oxidação, os íons são formados entre a interface metal-óxido e a redução do oxigênio se dá na interface óxido-gás. Durante a oxidação gasosa, a corrente elétrica é movimentada pelo próprio óxido do metal, que contém íons e elétrons livres. Assim, o óxido metálico atua como condutor iônico, elétrico, como um eletrodo contendo oxigênio reduzido (O^{2-}) e como uma barreira de difusão por onde passam os elétrons, e os íons têm que migrar por entre os defeitos de rede.[7]

Diversos diagramas de fase metal-oxigênio apresentam vários óxidos binários estáveis, e para metais puros, geralmente, ocorre a formação de todas as fases de óxido. A fase mais rica em oxigênio se encontra na interface metal-óxido, e a espessura relativa de cada fase é dependente da taxa de difusão dos íons. Desta forma, reduzindo o fluxo de íons em difusão pela rede cristalina do metal, é possível retardar a corrosão do material.[7]

A corrosão é formada como consequência da reação anódica, que gera a dissolução do metal ou sua transformação em um outro composto, como óxidos e sulfetos. Já a reação catódica, causa a redução das espécies presentes, consumindo apenas os elétrons livres gerados pelas reações de oxidação.[6,7]

2.3 Magnésio e Suas Ligas

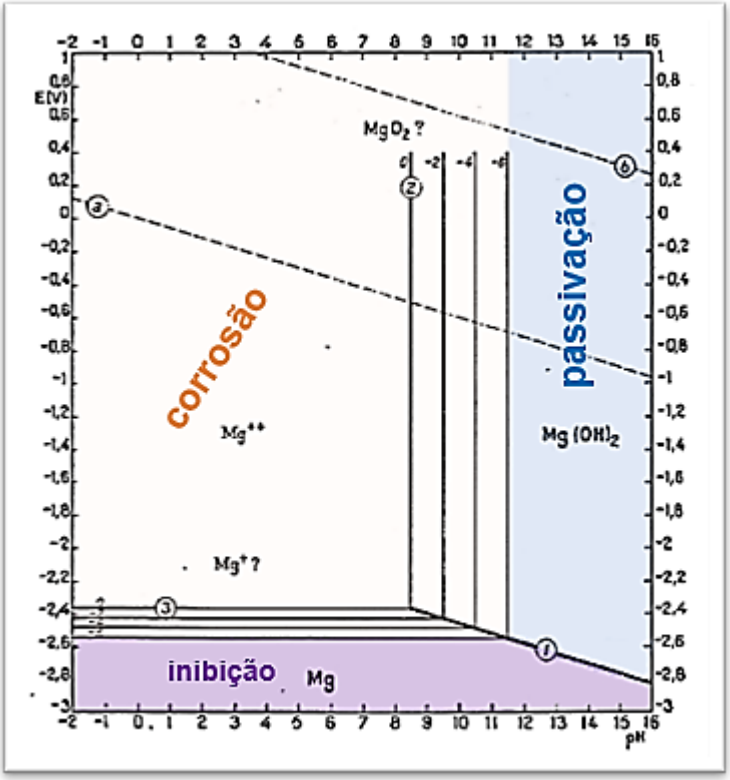
O magnésio (Mg) é um elemento químico pertencente à família dos alcalinos-terrosos sendo o oitavo elemento mais abundante na Terra.[8,9] Em seu estado natural, o Mg apresenta uma tonalidade prateada, entretanto, quando exposto ao ar, em temperatura ambiente, o Mg adquire uma coloração acinzentada, devido sua oxidação e a formação de uma fina camada de óxido de magnésio (MgO).[8,10]

O Mg apresenta propriedades bastante atrativas, como: alta condutividade térmica, blindagem eletromagnética e boas características de amortecimento.[9] Devido à sua baixa densidade (1,74 g/cm^3), o Mg é bastante visado quando estruturas metálicas leves são desejadas.[11] Assim, o metal é vastamente utilizado pela indústria automobilística, na produção de componentes aeroespaciais e mais recentemente, o Mg tem sido alvo de estudos e aplicações como biomaterial.[8,10,11] Entretanto, devido sua alta reatividade química, o Mg apresenta algumas limitações. Por conta de sua estrutura cristalina hexagonal compacta, o Mg apresenta restrições em relação à sua formabilidade em temperatura ambiente, levando em consideração os diversos planos de deslizamentos que dão forma à sua estrutura. Este efeito é atribuído aos deslizamentos pontuais e tensão crescente, proveniente da deformação dos contornos de grãos.[11]

Como dito anteriormente, em contato com o ar, o Mg forma uma fina camada de MgO.[8] Contudo, esta camada apresenta baixa densidade, considerando que sua relação de volume Pilling-Bedworth é de ~0,81, o que indica que o metal não é totalmente revestido e, portanto, o filme não o protege efetivamente de ataques corrosivos.[11]

O comportamento corrosivo do Mg e suas ligas pode ser estudado através do diagrama de Pourbaix mostrado na figura 2.

Figura 2- Diagrama de Pourbaix de potencial-pH para o sistema de Mg e água a 25ºC.



Fonte: Adaptado da referência [9]

Através da figura 2 é possível perceber que a estabilidade do metal acontece na região inferior à da água (região de inibição), desta forma, o Mg pode ser considerado um metal pouco nobre e altamente redutor.[10] Para todos os valores de pH, o Mg reage intensamente com a água, reduzindo a liberação de hidrogênio, e consequentemente, transformando o metal em íons Mg^{+} e Mg^{2+}. [11] Em meio alcalino,

com pH de 8,5 até 11,5, ocorre a passivação do metal pela formação de uma camada de hidróxido de magnésio $Mg(OH)_2$, o que resulta em uma queda da velocidade de reação do Mg com o meio.[11] Entretanto, como o filme de $Mg(OH)_2$ é, relativamente, solúvel em água, a proteção anti-corrosão não se mantém a longo prazo.[10] O filme passivo, também tem como desvantagem, sua alta susceptibilidade a soluções ácidas e em meios contendo cloretos, brometos, cloratos e sulfatos; o filme de $Mg(OH)_2$ é completamente dissolvido.[10]

2.3.1 Ligas de Magnésio e suas Características

Devido à sua baixa densidade, as ligas de Mg são as mais leves entre as ligas comerciais. Os elementos de liga mais comuns encontrados nas ligas de Mg são: alumínio (Al), berílio (Be), zinco (Zn), elementos de terras-raras, entre outros.[8]

Geralmente, as ligas de Mg são classificadas em dois grupos. O primeiro é formado por ligas contendo entre 2 e 10% de Al e outros elementos, como Zn e manganês (Mn) em menores concentrações. Este tipo de material apresenta grande variedade de composição, é de baixo valor econômico, e tem propriedades mecânicas satisfatórias para temperaturas inferiores a 120ºC. O segundo grupo, por sua vez, é formado por ligas de Mg contendo elementos como a prata (Ag), tório (Th), terras-raras e zircônio (Zr), (exceto alumínio). O Zr é um elemento essencial para a liga, considerando que este permite a formação de grãos reduzidos nas fases, o que otimiza as propriedades mecânicas do material. As ligas deste grupo apresentam propriedades mecânicas superiores sob altas temperaturas, porém, considerando os elementos de liga e as tecnologias de fabricação, seu custo pode ser bastante elevado.[8,10]

Em um aspecto geral, as ligas de Mg são fáceis de serem trabalhadas, considerando que podem ser rapidamente cortadas, são soldáveis sob atmosferas protetoras e apresentam baixa temperatura de fusão (650 a 680ºC).[8] Todavia, algumas desvantagens limitam o emprego das ligas de Mg. Em relação ao comportamento mecânico, a maior desvantagem é o restrito número de ligas forjadas

disponíveis no mercado, devido à baixa deformação das ligas em temperatura ambiente. Por isso, para a produção deste tipo de material, a fundição ou o trabalho a quente (200 a 350ºC) são os processos mais comumente empregados.[8]

Em razão da sua alta reatividade química, o Mg e suas ligas são especialmente susceptíveis à corrosão, apresentando o menor potencial padrão dentre todos os metais, -2,37 V.[12] Assim, levando-se em conta os efeitos maléficos do meio, este tipo de material pode sofrer diferentes tipos de corrosão, tais como: galvânica, por pites, corrosão sob tensão, por frestas e por fadiga.[11] As mais comuns são a corrosão por pite e galvânica.[9]

Para que ocorra a corrosão galvânica quatro elementos básicos são necessários, (i) o Mg que atua como anodo, (ii) um metal diferente que age como catodo, (iii) um contato elétrico direto e (iv) a presença de uma solução eletrolítica entre os eletrodos.[11] Determinados elementos de liga, tais como, ferro (Fe), níquel (Ni) e cobre (Cu), podem levar à corrosão galvânica da liga. Isto ocorre porque estes elementos possuem baixo sobrepotencial de hidrogênio, tornando-os catodos bastante eficientes.[9] Para as ligas AZ91D, a adição de Cu também pode causar uma maior susceptibilidade à corrosão galvânica. Este fato se dá como consequência do refinamento dos grãos e o aumento das fases Mg-Al-Zn.[9] Para reduzir a susceptibilidade à corrosão galvânica do Mg e suas ligas, o potencial químico entre os materiais deve ser minimizado e aumentar a resistência do circuito.[11]

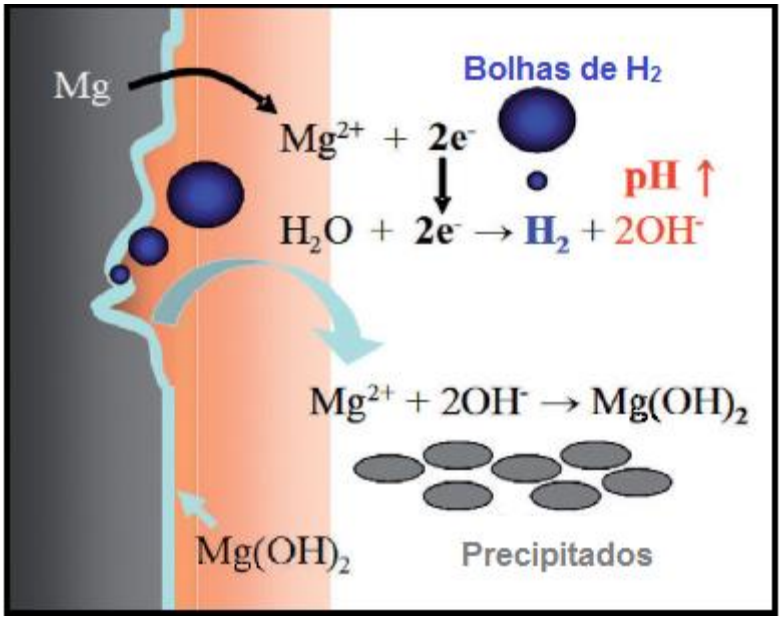
O Mg puro é imune à corrosão sob tensão, entretanto, suas ligas apresentam dois tipos de mecanismos para este tipo de ataque: (i) propagação descontínua da rachadura oriunda das fraturas mecânicas e (ii) propagação contínua das rachaduras causadas pela dissolução anódica.[11] A corrosão sob tensão pode ocorrer de forma intergranular ou transgranular. As principais condições que levam à corrosão sob tensão são: níveis críticos de tensão de tração aplicados por longos períodos, um ambiente condicionado e a propensão de algumas ligas em sofrer este tipo de deterioração.[11] A corrosão por fadiga depende de fatores como: processos mecânicos que induzem à rugosidade do metal, defeitos na superfície, tensões de compressão residuais e as condições do ambiente. O revestimento do Mg e suas ligas com filmes protetores, se mostram uma alternativa eficiente para evitar este tipo de ataque

corrosivo.[11] A corrosão por pites ocorre, principalmente, quando as ligas são expostas a íons Cl^-, SO_4^{2-} e Br^-. Ela é iniciada como uma rachadura em regiões de fases $Mg_{17}Al_{12}$ e AlMn, devido à quebra da passividade. Ocorre então, a formação de uma célula eletrolítica, onde as partículas de AlMn, AlMnFe, $Mg_{17}Al_{12}$ e Mg_2Cu, provenientes de uma fase secundária atuam como catodo.[13] O aumento da concentração de Mn nas ligas pode levar ao aumento das taxas de corrosão por pite.[9,13]

2.3.2 Mecanismos de Biodegradação do Magnésio e suas Ligas

A dissolução do magnésio puro em meio fisiológico ocorre como indicado na figura 3.

Figura 3. Mecanismos de biodegradação do Mg puro.



Fonte: Adaptado da referência [14]

Em contato com o meio fisiológico, ocorre a dissolução anódica do Mg (equação 5), concomitantemente com a reação catódica, a redução da molécula de água (equação 6):[14,15]

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\bar{e} \quad (5)$$

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^- + H_2 \quad (6)$$

Sendo a reação global para o magnésio puro ,[14]

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \quad (7)$$

De acordo com as reações eletroquímicas, os íons presentes na superfície do metal geram uma camada passiva de óxido de magnésio. Tal camada impede, parcialmente, a entrada e saída de íons da superfície do Mg, retardando o processo de corrosão. Em contato com fluido fisiológico, o MgO rapidamente se transforma em $Mg(OH)_2$, o qual não oferece boa proteção contra degradação. Durante o processo, bolhas de hidrogênio são liberadas, impedindo que o $Mg(OH)_2$ se deposite em determinadas regiões.[16] Com a dissolução do Mg é observado também, o aumento do pH local devido à presença de grupos OH^-.[14]

Quando o meio apresenta altas concentrações de cloreto (Cl^-), o hidróxido de magnésio reage com os íons, produzindo cloreto de magnésio ($MgCl_2$), deixando a superfície mais propensa ao ataque corrosivo.[15,17] A formação do cloreto de magnésio é representada pelas equações:

$$Mg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow MgCl_2 \quad (8)$$

$$Mg(OH)_2 + 2Cl^- \rightarrow MgCl_2 + 2OH^- \quad (9)$$

Além dos compostos à base de Mg, os produtos da corrosão da superfície do metal também contêm fosfatos e carbonatos de Mg, cujas reações podem ser descritas como,[14,17]

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \quad (10)$$

ou

$$NaHCO_3 \leftrightarrow Na^+ + HCO_3^- \quad (11)$$

$$\langle Para\ Mg \rangle \qquad Mg^{2+} + OH^- + HCO_3^- + H_2O \rightarrow MgCO_3 + 2H_2O \quad (12)$$

$$\langle Para\ Ca \rangle \qquad Ca^{2+} + OH^- + HCO_3^- + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O \qquad (13)$$

$$\langle Para\ Mg \rangle \qquad 3Mg^{2+} + 2OH^- + 2HPO_4^{2-} + H_2O \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 3H_2O \qquad (14)$$

$$\langle Para\ Ca \rangle \qquad 3Ca^{2+} + 2OH^- + 2HPO_4^{2-} + H_2O \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O \qquad (15)$$

O carbonato de magnésio ($MgCO_3$) é, aproximadamente, 220 mg/L mais solúvel que o $Mg(OH)_2$. Porém, sua incorporação à superfície ocorre apenas com a saturação do meio aquoso.[17] A formação destes carbonatos e fosfatos insolúveis são os responsáveis pela formação da nova camada de passivação.[16]

A região de fosfato de magnésio [$Mg_3(PO_4)_2$] sobre a matriz é mais uniforme em relação ao fosfato de cálcio [$Ca_3(PO_4)_2$] e se mantém em áreas mais isoladas. Este fenômeno ocorre por conta da grande quantidade de íons Mg^{2+} adsorvidos e pelas bolhas de hidrogênio liberadas, os quais dificultam a nucleação do fosfato de cálcio.[18,19] Com a formação dos compostos carbonatados e fosfatados, o pH da região tende a aumentar.[19] De acordo com Xin et al. (2009), após 30 minutos de imersão do Mg em solução de fluido corpóreo simulado (SBF, do inglês, *simulated body fluid*), o fosfato de cálcio encontra mais facilidade de nucleação, porém não homogênea, sobre as camadas já existentes de fosfato de magnésio.[19] Após a passivação da superfície e o acúmulo de partículas sólidas oriundas do processo corrosivo, as reações de degradação do Mg se desaceleram. E assim, após um longo tempo de imersão em meio fisiológico, é estabelecido um equilíbrio entre as reações de formação e dissolução, estabilizando as taxas de corrosão do metal.[16]

É importante ressaltar que durante todo processo de biodegradação do Mg, células e moléculas orgânicas (lipídios, aminoácidos e proteínas) se aderem à superfície do material formando um biofilme, influenciando fortemente na dissolução do metal. Quando implantando, com o passar do tempo, as células aderidas se proliferam por todo Mg, formando tecidos adjacentes à camada de produtos proveniente da corrosão. Neste meio tempo, partículas de Mg podem se deslocar do implante para o meio. Dependendo do tamanho destas partículas, elas podem ser envolvidas por tecidos fibrosos ou por macrófagos, e então são degradadas até a completa extinção da fase metálica.[16]

2.3.3 Aspectos Específicos da Oxidação Eletrolítica Assistida a Plasma do Magnésio e suas Ligas

Biomateriais metálicos são utilizados na medicina desde 1900, sendo os mais comuns fabricados de aço inox, ligas à base de cobalto e titânio.[1] Contudo estes metais podem apresentar algumas desvantagens como remodelagem óssea (*stress shielding*) e a liberação de íons tóxicos. O Mg é um metal com alto potencial de aplicação como biomaterial, uma vez que apresenta características mecânicas similares ao osso humano, viabilizando sua aplicação na produção de implantes e parafusos ortopédicos. A baixa resistência à corrosão é um ponto que compromete o emprego do metal como biomaterial.[4,20,21] O Mg é atóxico, além de estar naturalmente presente no metabolismo humano. Desta forma, uma das maiores vantagens do Mg como biomaterial é que o implante é degradado pelas espécies presentes nos fluidos corpóreos, eliminando a necessidade de uma nova cirurgia para remoção do implante. A otimização da resistência à corrosão do Mg através de tratamentos superficiais tem sido amplamente estudada, e o PEO é uma das técnicas que tem se mostrado efetiva.[3,4,12,20,22,23,24] O Mg puro, apesar de ser utilizado como objeto de pesquisa, não é viável como biomaterial, por conta de sua baixa resistência mecânica e alta maleabilidade, sendo, as ligas de Mg são mais eficazes.[20]

Revestimento produzidos por PEO têm sido depositados em ligas AZ91,[25,26,27,28,29,30] AJ62,[31] AM60B [24,27,32,33] AM50 [34,35] e a mais utilizada[20] AZ31.[3,15,22,23,35,36,37,38,39] O Mg puro também vem sendo tratado por PEO.[29,40,41] A adição de alumínio nas ligas de Mg citadas aumenta a resistência à corrosão do metal e não interfere em suas propriedades mecânicas.[20]

O PEO permite a formação de uma camada de óxido fortemente aderida ao metal, capaz de atuar como barreira protetora contra eletrólitos corrosivos. Hussein (2015) descreveu que os filmes produzidos por PEO são constituídos por três camadas: uma fina camada interna aderida à superfície da liga, a camada intermediária compacta e, por fim, uma camada externa porosa.[42] Os poros presentes na parte externa dos revestimentos amenizam a tensão residual.[43] Entretanto, o excesso e o tamanho destes poros podem viabilizar a permeação dos agentes

corrosivos através da estrutura do material, levando à dissolução do metal.[20] A distribuição e diâmetro dos poros, bem como a presença e magnitude de outros defeitos estruturais podem ser controlados através de ajustes dos parâmetros de sistema do PEO. O maior efeito dos parâmetros elétricos é sob a formação das micro-descargas durante o tratamento, e em relação à resistência corrosão, a ordem de influência dos parâmetros é: tensão> ciclo de trabalho> frequência.[4]

A densidade de corrente aplicada ao sistema tem forte impacto na morfologia, porosidade e espessura dos filmes. A polarização da corrente pode ser unipolar ou bipolar. Wang et al (2010), relatou a formação de revestimentos mais espessos com o aumento da corrente, assim como a heterogeneidade e defeitos estruturais.[1] Corrente bipolar tem sido bastante estudada com o intuito de sintetizar amostras mais resistentes à corrosão.[31,41,42,44,45] Hussein et al (2014), produziu revestimentos em regime unipolar e bipolar, filmes mais uniformes, com baixa densidade de defeitos e alta resistência a ataques corrosivos foram obtidos em modo bipolar.[42,46] A adição de uma corrente catódica durante o PEO resultou em camadas mais densas, espessas e mais eficazes como barreira.[31,41,42,46]

A tensão tem um forte efeito sobre o tipo de descarga formada durante o tratamento. Três tipos de descargas são relatados na literatura. As descargas de tipo B são as mais intensas e destrutivas, contudo, elas são responsáveis pela oxidação do metal e, portanto, pelo crescimento do filme. Micro-descargas dos tipos A e C são mais suaves e atuam no aquecimento, re-fusão e sinterização do óxido previamente formado.[4,27,44] Li et al (2014), constatou que para o modo bipolar, o aumento da tensão leva à formação de mais descargas do tipo B, acarretando em filmes mais espessos e porosos.[44] Este mesmo efeito foi visto por Xu et al (2018), durante o tratamento conduzido em regime unipolar.[47] Chang e seus colaboradores (2013), trataram a liga AZ31 com diferentes tensões anódicas, (350, 420 e 450V), o revestimento de 450V teve a maior espessura (14,82 µm) e uma grande quantidade de trincas devido à alta tensão residual gerada.[48] A adição de um pequena tensão catódica, -20V, gerou um revestimento espesso, com baixa porosidade e ótima resistência à corrosão.[4,49]

A frequência de pulso é um parâmetro fundamental na formação de um revestimento resistente à corrosão, uma vez que está relacionada à duração de cada

micro-arco.[50] Srinivasan et al (2010) estudou os efeitos da frequência dos pulsos e o comportamento anti-corrosão da liga AM50 tratada por PEO, com 10, 100 e 1000Hz. Baixas frequências produziram camadas mais espessas, em contrapartida, a frequência de 1000 Hz proveu um filme mais homogêneo, com poros menores e mais resistentes ao ataque da solução de NaCl 01 M.[51] Sankara et al (2014), teve resultados similares e relatou que a frequência de 3000 Hz induziu a formação de micro-descargas com duração de 0,1 ms, enquanto que para 300 Hz os arcos tinham tempo de vida igual a 1 ms. O longo tempo de pulso para 300 Hz ocasionou rupturas longas do dielétrico, viabilizando a formação de defeitos estruturais e poros grandes, o que empobrece a resistência à corrosão.[52] A tensão residual das amostras diminui com o aumento da frequência de tratamento.[43]

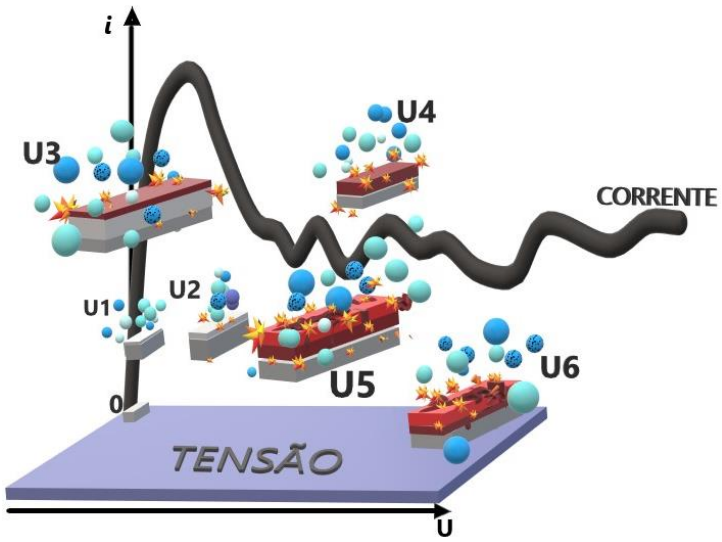
O ciclo de trabalho corresponde à razão do período dos pulsos *on* e *off* (do inglês, ligado e desligado, respectivamente). Desta forma, o aumento do tempo de meio-ciclo gera pulsos mais longos, e assim, o efeito deste parâmetro é análogo ao efeito da tensão.[20] Tang et al (2010), depositou filmes sob alta frequência (600 Hz) e ciclos entre 10 e 40%. Para 40% o revestimento apresentou alta porosidade e espessura, ligeiramente, menor que a amostra de 30%. A quantidade de MgO aumentou, enquanto que $MgSiO_3$ diminuiu, para altos valores de ciclo de trabalho.[53] Considerando a influência de um parâmetro sobre os outros, para altas tensões e correntes, a suavização e balanço das descargas podem ser realizados através de ajustes da frequência dos pulsos e do ciclo de trabalho.[20]

O tempo de oxidação eletrolítica é um fator importante para espessura e morfologia dos revestimentos.[20] Durdu et al (2013), produziu filmes utilizando solução de Na_2SiO_3 e KOH, com corrente de 0,085 A/cm^2 e variou o tempo de tratamento entre 15 e 60 minutos. A espessura dos revestimentos aumentou com o tempo devido o acúmulo de novas camadas de óxidos sob a liga AZ31. O aumento do tempo de tratamento também resultou em descargas mais intensas, aumentando a heterogeneidade da superfície.[39] Gu et al (2012), relatou que o tempo de tratamento tem alguma influência na composição de fases cristalinas, sendo que o pico correspondente a MgO (DRX) se intensificou com o tempo. O autor testou tempos entre 1 e 8 minutos, e o revestimento de 5 minutos apresentou a maior resistência à corrosão.[43]

2.4 Plasma Eletrolítico

Em uma eletrólise convencional, o quadro de trabalho pode ser representado por um sistema de duas fases; metal-eletrólito ou óxido-eletrólito. Neste sistema, a liberação de oxigênio gasoso e/ou a oxidação do metal, ocorrem na superfície do anodo, enquanto a liberação de hidrogênio e/ou cátions se dão no catodo. Dependendo dos componentes da solução eletrolítica e dos parâmetros de processo, podem ocorrer a dissolução da superfície da amostra tratada ou a formação de um filme de óxido sob a mesma. [56] O processo de eletrólise convencional afeta as características da corrente-tensão do sistema, neste contexto, nem sempre um sistema eletrolítico pode ser simplificado como um sistema de duas fases. [56]

Figura 4- Representação gráfica da oxidação eletrolítica assistida a plasma indicando o comportamento da corrente em relação à tensão aplicada.



Fonte: Adaptado da referência [56].

Na figura 4 está representado o processo de eletrólise a plasma, demonstrando a evolução das descargas e crescimento da camada em função da corrente e tensão. A respeito da cinética de reação, nos eletrodos, para baixas tensões, o sistema obedece à lei de Faraday, enquanto que as propriedades elétricas da célula

eletroquímica se comportam conforme a lei de Ohm.[56] A lei de Faraday, também considerada como a Primeira Lei da Eletrólise, pode ser representada pela equação,

$$m = k_1.Q \quad (16)$$

onde, *m*, é a massa da substância, *k*, é uma constante de proporcionalidade e, *Q* é a carga elétrica. Desta forma, a lei de Faraday pode ser enunciada como: “A massa da substância eletrolisada em qualquer dos elementos é diretamente proporcional à quantidade de carga que atravessa solução eletrolítica”.[5]

A lei de Ohm, por sua vez, pode ser descrita como,

$$U = R.i \quad (17)$$

onde, *U*, é a diferença de potencial aplicado, $R_¸$ é a resistência do material e, *i*, é a intensidade da corrente elétrica. Assim, a lei de Ohm pode ser enunciada como: “Mantendo-se constante a temperatura de um resistor, a diferença de potencial aplicada aos eletrodos é diretamente proporcional à intensidade da corrente”.[5,57] Desta forma, para o sistema representado na figura 5, temos:[56]

- U_1–U_2: o aumento da tensão aplicada leva à oscilação da corrente, este processo é acompanhado por luminescência próximo ao eletrodo. O aumento da intensidade de corrente é delimitado por um escudo formado pelas reações gasosas (envolvendo O_2 ou H_2) sob o eletrodo. Em regiões em que o eletrodo ainda esteja em contato direto com a solução eletrolítica, a densidade de corrente continua a aumentar, resultando na ebulição dos eletrólitos. Um filme de óxido passivo começa a se formar na superfície do metal.
- U_2: neste ponto, o eletrodo é envolto por um contínuo envelope de plasma, gases e vapores. Praticamente, toda tensão aplicada à célula diminui, na fina região próxima ao eletrodo. A partir deste ponto, iniciam-se as reações de ionização do envelope de vapor, tendo em vista que o campo elétrico atinge valores de intensidade entre 10^6 e 10^8 V/m. A ionização pode ser notada como rápidas faíscas nas bolhas de gases espalhadas pela superfície, que posteriormente se tornam uma luminescência uniforme distribuída pelo envelope de vapor.

- U_2-U_3: nesta região ocorre a estabilidade hidrodinâmica do envelope de vapor seguido pela queda da densidade de corrente.
- U_3: a descarga luminosa se transforma em arcos elétricos.
- U_4: neste ponto, inicia-se a dissolução do filme passivo, anteriormente formado, ou seja, a corrosão do material.
- U_4-U_5: nesta área de re-passivação, um filme poroso de óxido, começa a crescer, acompanhado pela queda da tensão.
- U_5: o filme de óxido sofre trincas causadas pelo impacto de substâncias e de ionizações tuneladoras, devido aos valores críticos da intensidade do campo elétrico. Neste ponto, pequenas faíscas luminescentes se movem rapidamente pela superfície do filme de óxido, facilitando seu crescimento.
- U_6: a ionização termal é parcialmente bloqueada por cargas negativas presentes no volume do filme de óxido. Devido à presença destas descargas, o filme se funde, gradualmente, e incorpora alguns elementos presentes na solução eletrolítica.

Para o sistema eletrolítico apresentado, o sistema convencional eletrodo-eletrólitos não é válido, sendo substituído por um sistema mais complexo de quatro fases, metal-filme dielétrico-gás-eletrólitos, com inúmeras possibilidades de limites de fases.[56]

Existem dois fatores que podem facilitar a formação de descargas elétricas localizadas, na região próxima ao eletrodo, a (i) distribuição não-uniforme do campo elétrico e, (ii) a presença de um filme dielétrico na superfície do eletrodo. Para a PEO, o crescimento do filme de óxido gera micro-arcos por toda superfície, entretanto, arcos mais intensos podem ser vistos nas bordas do eletrodo, tanto para PEO quanto para PES.[56]

A modificação da composição química na região próxima ao eletrodo, ocorre primeiramente, pela difusão gerada pela alta temperatura e pela alta intensidade de corrente/ implantação de íons de baixa energia, sob o campo elétrico aplicado com

algumas centenas de volts. As espécies a serem difundidas são ânions provenientes do envelope de vapor por influência do campo elétrico. Estas espécies, então, são aceleradas através da queda de tensão, para a superfície do eletrodo e a formação dos compostos gerados pela difusão é frequentemente acompanhada pela formação de um filme de óxido na superfície.[56]

A interação química no plasma eletrolítico se dá em dois passos, primeiramente pela ionização e então, pela condensação das espécies. Na primeira etapa, há a ionização das espécies através de colisões entre as mesmas ou pelo fornecimento de calor. Após a ionização ocorre a perda de calor e, portanto, o aumento de volume do filme. Uma queda de temperatura é observada na segunda etapa, assim os produtos formados pelo plasma são condensados no interior da descarga. Considerando que as temperaturas diminuem a aproximadamente, 10^8 K/s, soluções sólidas supersaturadas, compostos fora do equilíbrio termodinâmico e fases de altas temperaturas, podem ser incorporadas à superfície sob condições de temperaturas próximas à temperatura ambiente (~22º C no Brasil). [56]

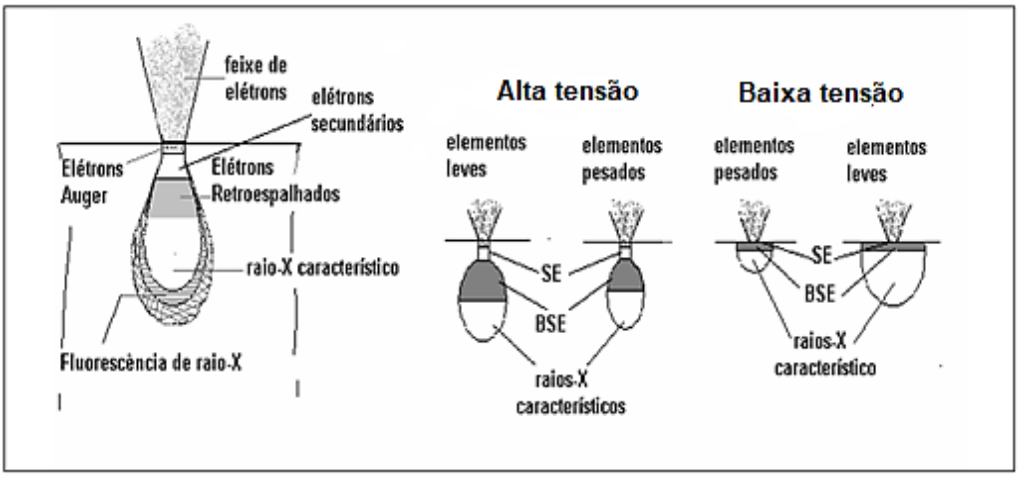
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

A principal função de qualquer tipo de microscopia é magnificar a imagem de materiais e substâncias, de forma que se torne possível sua visualização a olho nu. Na microscopia eletrônica de varredura, MEV, um feixe de elétrons irradia a amostra, o permitindo a ampliação das imagens em até 300.000 vezes, se comparado ao microscópio óptico convencional. O MEV é utilizado na análise da morfologia de materiais, potencial eletrostático, entre outras. Abrangendo suas funções através da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, EDS, (do inglês, *energy-dispersive X-rays spectroscopy*) é possível realizar a identificação e quantificar a composição química da amostra.[58,59]

Durante a análise por MEV, uma varredura é realizada por um feixe de elétrons, ponto-a-ponto. Com a interação entre feixe-amostra, diversos sinais de reposta são produzidos, e estes, então, são coletados pelo detector, produzindo a imagem na tela do computador.[58] Quando um feixe de elétrons primários incide sobre a superfície da amostra, uma fração dos elétrons difunde-se, formando um volume de interações, cuja forma depende da tensão de aceleração do feixe e do número atômico dos componentes químicos do material. Os elétrons e as radiações eletromagnéticas produzidos pelas interações feixe primário-amostra, são responsáveis pela formação da imagem e pela identificação dos átomos.[58]

Figura 5- Esquematização das interações decorrentes da colisão do feixe de elétrons primários com a amostra.



Fonte. Imagem retirada da referência [58]

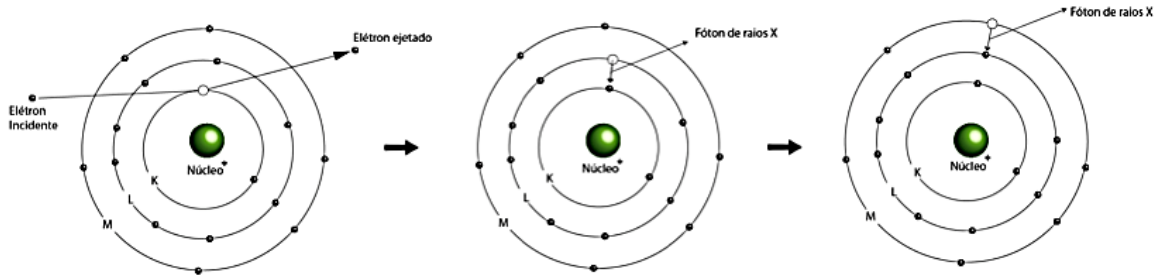
Como visto na figura 5, dependendo dos parâmetros de interação, os sinais produzidos podem ser do tipo: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-X característicos, raios-X de Bremsstrahlung e fluorescência de raios-X. Para a formação da imagem, os elétrons secundários (ES) e retroespalhados (ERE) são os mais utilizados. [58,59]

Os elétrons secundários (ES) são ejetados dos átomos da amostra devido às interações inelásticas entre os elétrons primários do feixe (maior energia) com os elétrons de menor energia da banda de condução dos metais ou das camadas de valência para materiais isolantes ou semicondutores.[59] As informações provenientes dos ES correspondem não apenas à superfície do material, uma vez que os ES são produzidos, sim, em todo o volume da amostra. [58,59] Além de serem formados a partir da interação feixe-amostra, os ES também podem ser emitidos quando os ERE deixam o substrato.[59]

Os feixes de raios-X formados durante a interação feixe-amostra, permitem a identificação dos elementos presentes no material através do EDS. A magnitude do feixe de raios-X capturado pelo detector é característico de cada elemento químico, uma vez que os níveis de energia e transições eletrônicas são intrínsecas e únicas para cada elemento. [59]

Através das interações inelásticas do feixe de elétrons-amostra, os raios-X podem ser formados podem ser contínuos (Bremsstrahlung) ou característicos. Os raios-X de Bremsstrahlung são responsáveis pela formação do *background*, enquanto que os raios-X permitem à identificação dos elementos químicos constituintes da amostra.[59] Os elétrons do feixe primário podem perder diferentes quantidades de energia durante as colisões, e, em geral, o elétron irá entrar em repouso após diversas colisões. Desta forma, os raios-X produzidos por estes elétrons, constituem o espectro contínuo, que se estende desde os raios-X com energia igual a zero, até raios-X com energia semelhante as dos elétrons incidentes. Tal energia, corresponde ao feixe que perdeu toda sua energia em um único evento.[6] Quando um átomo recebe energia térmica ou mecânica, um elétron de uma camada interna pode ser ejetado de sua estrutura, e o átomo passa para um estado metaestável de excitação. Conforme a tendência natural, o átomo retorna ao seu estado fundamental, de menor energia, em 1 ps. Para isto, um elétron de uma camada de valência mais externa salta para a vacância deixada pelo elétron ejetado, liberando a energia sobressalente. Assim como a energia dos elétrons de cada camada de valência, a diferença de energia na transição entre camadas, são altamente definidas e características de cada átomo.[59] Tal energia de transição, pode ser emitida pelo processo Auger e por raios-X característicos.

Figura 6- Representação do fenômeno de ionização e liberação de raios-X.



Fonte: Imagem retirada de: http://rle.dainf.ct.utfpr.edu.br/hipermidia/index.php/radiologia-convencional/tecnologia-e-funcionamento-dos-equipamentosrx/101-radiologia-convencional?start=60#raios-x-caracter%C3%ADsticos (acesso em 12 de abril de 2018)

3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS, do inglês, *electrochemical impedance spectroscopy*), é uma técnica vastamente utilizada na análise de processos de corrosão, além de estudos de cinéticas de reação, testes de baterias, efeitos biológicos, entre outros.[60]

Numa visão geral, a EIS consiste em uma técnica onde a amostra estudada é posicionada entre dois eletrodos, os quais recebem um estímulo elétrico, iniciando uma reação eletroquímica no sistema.[60,61] O movimento dos íons na solução eletrolítica, gera um fluxo de corrente, cuja magnitude é proporcional aos mecanismos das reações que ocorrem no interior da célula.[60,62] Diversos tipos de estímulos podem ser empregados, entretanto, para EIS é utilizada uma tensão alternada (AC) senoidal, sendo capaz de fornecer as partes real e imaginária da impedância complexa, ou o módulo de impedância, em função da frequência.[61]

Em um circuito elétrico, a impedância é considerada como sendo as ações dos fenômenos de resistência e reatância, as quais tendem a “dificultar” a passagem da corrente elétrica.[61] Para um sistema AC, a interface eletroquímica pode ser vista como a combinação de um circuito elétrico (resistência, capacitância e indutância).[63] Desta forma a corrente gerada obedece a Lei de Ohm (equação 17) a qual pode ser adaptada para reatância, substituindo a resistência, *R*, pela reatância, *X*,

$$U = ix \tag{18}$$

Para frequências diferentes de zero, podemos adaptar a equação 18 para,

$$U = iZ \tag{19}$$

sendo *Z* a impedância.[64]

As componentes real e imaginária de uma tensão ou corrente AC são as responsáveis pelo formato da onda gerada. A parte real sempre se mantém em fase com a onda de referência, enquanto que a parte imaginária permanece 90º fora de

fase, em relação à referência. O emprego da onda de referência possibilita determinar a tensão e a corrente na forma vetorial com suas respectivas coordenadas, facilitando, assim, a manipulação matemática das grandezas.[64] Neste contexto, a impedância é determinada como,

$$Z_{total} = \frac{E' + E^{"} j}{i' + i^{"} j} \quad (20)$$

onde, E*'* e *E"* são as tensões real e imaginária.[64]

A expressão vetorial de uma impedância AC é,

$$Z' = Z cos\theta \quad (21)$$

$$Z^{"} = Z sen\theta \quad (22)$$

Ou simplesmente,

$$Z_{total} = Z' + Z" j \quad (23)$$

tendo, *Z'*, como a parte real e *Z"*, como a parte imaginária da impedância total.[63]

O ângulo de fase, *θ*, é dado por,

$$tan\theta = \frac{Z"}{Z'} \quad (24)$$

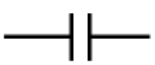
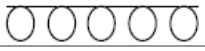
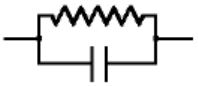
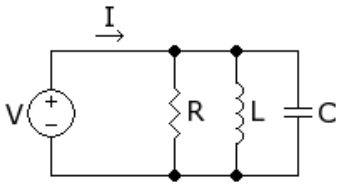
enquanto que a magnitude absoluta da impedância, $|Z|$, é dada pela equação, [62,64]

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z"^2} \quad (25)$$

Em relação à frequência, uma célula eletrolítica pode ser vista como sendo um circuito equivalente, onde seus componentes se comportam de acordo com os mecanismos das reações que ocorrem nos eletrodos.[63]

A tabela 1 mostra os elementos de circuito e suas respectivas equações de impedância, cujas propriedades serão discutidas a seguir.

Tabela 1. Elementos de circuitos e equações de impedância.

Elemento de Circuito	Equação de Impedância	Número da Equação
	$Z = R + 0j$	(26)
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$	(27)
	$Z = 0 + j\omega L$	(28)
	$Z = \frac{R}{1+\omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1+\omega^2 C^2 R^2}$	(29)
	$Z = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + \left(\omega C - \frac{1}{\omega L}\right)^2}}$	(30)

Fonte: Tabela adaptada das referências [64], [65] e [66].

Para circuitos equivalentes, como visto através da equação 25, a impedância de um resistor não apresenta componente imaginária. Por outro lado, a impedância do elemento capacitivo não possui parte real (equação 27), a qual está diretamente relacionada à frequência e sua capacitância. Como a impedância de um capacitor é inversamente proporcional à frequência, em regimes de altas frequências, a impedância tende a zero, enquanto que, para baixas frequências, o capacitor atua como um circuito aberto, onde a impedância tende ao infinito.[64]

Assim como um capacitor, a corrente de um indutor tende a 90 º fora de fase. Porém, a mudança de fase se dá em direção oposta, assim, enquanto que para um capacitor a corrente conduz o sinal de tensão, para um indutor, a corrente atrasa a tensão do sistema.[64]

Para um circuito em série simples, formado por pares de resistores e capacitores, a impedância é dada pela equação 29. Sendo que, para determinar a impedância total da combinação dos componentes, basta somar os valores individuais de Z,[64]

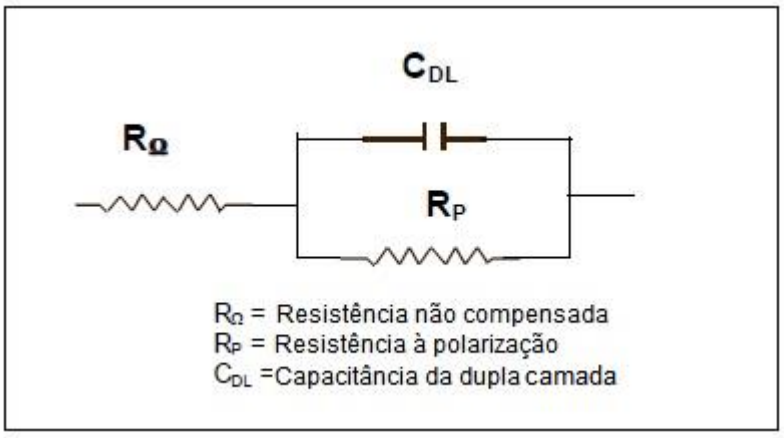
$$Z_{total=} Z_1 + Z_2 + \cdots Z_n \tag{31}$$

Já para circuitos mais complexos, com conjuntos de componentes em paralelo, a equação 30 fornece os dados do módulo de impedância, enquanto que a impedância total de um circuito em paralelo é dada pela soma das impedâncias de cada componente,[64]

$$\frac{1}{Z_{total}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \cdots \frac{1}{Z_n} \quad (32)$$

Conhecendo a célula eletroquímica e modelando um circuito equivalente adequando, que represente não apenas o sistema em si, mas também as reações que ocorrem, é possível obter um estudo mais profundo, indo muito além da coleta das magnitudes de impedância.[62,63,64] Para construir um modelo de circuito adequado são necessárias medições de impedância em altas e baixas frequências, bem como as respostas de tensão e corrente da célula. Analisando as impedâncias em frequências de interesse é possível descrever de forma mais refinada o sistema eletroquímico em estudo.[64] Um modelo bastante utilizado no estudo de reações de corrosão é a célula de Randles [62,63,64] (figura 7), cujos componentes representam os fenômenos físicos e químicos que ocorrem durante a corrosão.[64]

Figura 7. Circuito equivalente- Modelo da célula de Randles.



Fonte: Imagem adaptada da referência [64].

Na célula de Randles, R_{Ω}, é a resistência ôhmica não compensada da solução eletrolítica e do filme formado sobre a amostra, oriundo do processo corrosivo, entre os eletrodos de trabalho e de referência.[25,26] Em R_p, existe uma resistência à

polarização ou à transferência de cargas na interface eletrodo/solução.[64] O componente C_{DL}, por sua vez, representa a capacitância presente na dupla-camada, resultante da adsorção de íons e moléculas de água no eletrodo. Conhecendo R_p é possível determinar a taxa da reação de corrosão. Já C_{DL} provém informações sobre a adsorção e dessorção ao eletrodo de espécies presentes na solução. Entretanto, para determinados sistemas, a dupla-camada pode quantificar a formação de filmes e avaliar a integridade de revestimentos orgânicos.[64]

Existem diversas formas de plotar os resultados coletados em uma análise de EIS, sendo os métodos de Nyquist, Bode e os mais utilizados.[62,63,64]

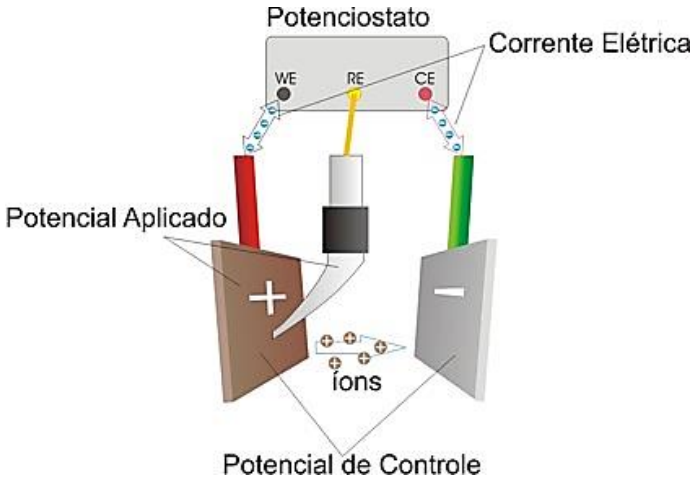
O método de Nyquist tem como vantagem a facilidade de observação dos efeitos de resistência ôhmica, além de evidenciar os componentes conectados ao circuito. Todavia, um diagrama de Nyquist não exibe explicitamente os valores de frequência, o que acaba sendo uma desvantagem, considerando que para a determinação da capacitância do eletrodo, a frequência deve ser conhecida.[64]

O método de plotagem de Bode, por sua vez, permite a determinação do módulo de impedância (como descrito na equação 25) e o ângulo de fase em função da frequência. Duas grandes vantagens dos diagramas de Bode em comparação ao Nyquist são: *(i)* toda faixa de frequência ($log\ \omega$) é exibida no gráfico, o que permite analisar facilmente, a relação entre impedância e frequência e; *(ii)* a magnitude do módulo de impedância é plotada em forma logarítmica, permitindo então, que uma grande faixa de impedância seja indicada em um mesmo gráfico.[64]

Um sistema de EIS é composto por uma célula eletroquímica, um potenciostato e um analisador de frequências (FRA, do inglês, *frequency response analyzer*). O potenciostato é responsável por atenuar as tensões fornecidas à célula eletroquímica, permitindo o controle dos sinais de tensão e corrente aplicados ao sistema. O FRA, por sua vez, acoplado ao potenciostato, garante alta precisão às análises.[62] O sistema é conectado a um computador, e desta forma, todos os dados coletados são facilmente transferidos e tratados pelo *software* do equipamento.[62] Uma

representação esquemática de um espectrômetro de impedância eletroquímica é mostrada na figura 8.

Figura 8. Configuração de um Espectrômetro de Impedância Eletroquímica.



Fonte: Imagem retirada de https://pt.wikipedia.org/wiki/Imped%C3%A2ncia_eletroqu%C3%ADmica (acesso em 12 de abril de 2019)

O potenciostato tem como componente principal um amplificador operacional, o qual controla com eficiência o sinal aplicado à célula eletroquímica. O amplificador possui duas entradas e um ponto de saída, cujo potencial (E_0) é a diferença de potenciais entre as portas de entrada (E^+-E^-) vezes o ganho do amplificador (G), assim,[67]

$$E^+ - E^- = \frac{E_0}{G} \tag{33}$$

Considerando que, G, é superior a 10^6, tem-se,[67]

$$E^+ \approx E^- \tag{34}$$

Quando a tensão é aplicada na porta E^+ surge uma diferença de potencial entre as entradas E^+ e E^- (conectada ao eletrodo de referência).[62,67] O potenciostato, então, tem como função manter esta diferença igual a zero, passando uma corrente pelo contra-eletrodo até o eletrodo de trabalho. Mantendo o eletrodo de trabalho aterrado, o circuito de realimentação modifica o potencial do eletrodo de referência, igualando-o ao potencial inicialmente aplicado.[67] Tal efeito, permite que os parâmetros de ensaio sejam mantidos enquanto o FRA realiza as medições de impedância.[62] O regime linear

e estabilidade das condições de operação são essenciais para a obtenção de resultados consistentes durante toda a varredura.[62]

Para estudos de corrosão a célula eletroquímica contém três eletrodos: o eletrodo de referência (*ER*), eletrodo de trabalho (*ET*) e um contra-eletrodo (*CE*). Neste tipo de configuração, o CE é responsável por fornecer corrente à célula, o ET que pode ser a amostra em estudo, é usado na medição das respostas de corrente através da célula eletroquímica, enquanto que o ER atua como um eletrodo padrão. O ER pode ser de vários tipos e materiais, como aço inox, platina e calomeno.[62]

3.3. Polarização Potenciostática

A análise das relações corrente-potencial, sob condições controladas, permite a obtenção de informações sobre a taxa de corrosão, fenômenos de passivação, tendência à formação de pites, entre outros.[12,66] Quando um metal é imerso em meio aquoso, ele é oxidado, enquanto que o solvente é reduzido. A amostra atua como catodo e anodo, e ambos tipos de correntes, anódica e catódica, estão presentes em sua superfície.[65,66]

Se o metal é imerso em meio corrosivo, mas sem influência de nenhuma perturbação (potenciostato desligado), o metal assume o potencial de corrosão, E_{corr}, em relação ao eletrodo de referência (Ag/AgCl, calomelano). No ponto de E_{corr}, as taxas de reações de oxidação e redução são iguais e, portanto, a corrente é igual a zero, uma vez que:

$$i_0 = i_{ox} = -i_{red} \qquad (35)$$

onde, i_{ox}, é o fluxo de elétrons emitidos durante a reação de oxidação e, i_{red}, é a corrente correspondente ao processo de redução.[68]

A análise do potencial de corrosão (ou OCP) é um dos métodos mais simples de análise de corrosão, já que de acordo com a equação de Nernst, (equação 36) qualquer atividade iônica é capaz de alterar o valor de E_{corr}.

$$E = E_{corr} - \left(\frac{RT}{nF}\right) ln\left\{\frac{\gamma_p[p]}{\gamma_r[r]}\right\} \quad (36)$$

sendo, *E*, o potencial medido experimentalmente, E_{corr}, é o potencial de corrosão, *R*, é a constante ideal dos gases (1.986 cal/mol.K), *T*, é a temperatura (K), *n*, é o número de elétrons na meia-reação anódica (oxidação do metal), *F*, é a constate de Faraday (96.500 A/mol), γ_p e γ_r, são os coeficientes de atividade dos produtos e reagentes, respectivamente e, *[p]* e *[r]* são as concentração de produtos e reagentes.[66,68] Quando γ_p =1 e γ_r =1, E_{corr} corresponde ao OCP, sendo OCP o potencial de circuito aberto (sigla do inglês, *open circuit potential*).[68]

Para metais altamente resistentes à corrosão, E é igual ao E_{corr}, isto ocorre para metais como prata e cobre. Em contrapartida, para metais ativos, como magnésio e zinco é praticamente impossível determinar diretamente o E_{corr}. Entretanto, quando a intersecção da curva catódica com a curva anódica (figura 9) se dá em regiões em que a densidade de corrente é inferior à densidade de corrente de troca, i_0, E_{corr}= OCP.[68]

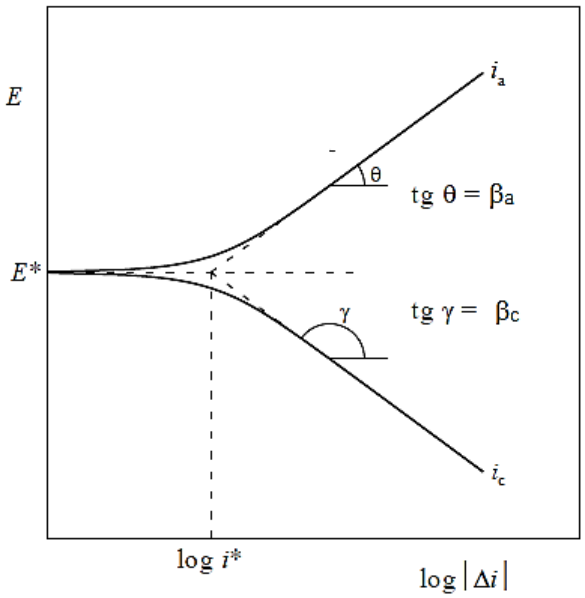
Para a obtenção de uma curva de polarização experimental, um potenciostato deve ser empregado como fonte de tensão, permitindo um controle melhor do potencial aplicado. A configuração do sistema de medição da polarização é o mesmo utilizado para EIS (figura 8). É válido ressaltar que durante os experimentos, a corrente medida corresponde à corrente líquida, representado a diferença entre as correntes anódicas e catódicas.[12]

Uma curva de polarização exibe as partes anódica (reação de oxidação) e catódica (reação de redução) do processo de corrosão, e conforme a posição das retas é possível determinar se a reação é controlada pelos processos de ativação ou de difusão. Quando a degradação é controlada por ativação, a taxa de corrosão é determinada pela velocidade de transferência de elétrons do metal para a solução. Por outro lado, se regida por difusão, a taxa de corrosão é fundamentada no processo de difusão das espécies presentes na amostra.[65]

A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) de um material pode ser obtida a partir da extrapolação da reta de Tafel.[65,68] Observando a figura 9, a inclinação das

partes anódica, θ, e catódica, γ, representam as inclinações de Tafel anódica, β_a, e catódica, β_c, respectivamente.[68]

Figura 9. Extrapolação da reta de Tafel



Fonte: Adaptado da referência [68].

Assim, substituindo os valores na equação de Stern-Geary, é possível encontrar a densidade de corrente de corrosão,[67,68,122]

$$i_{corr} = \frac{1}{2{,}303R_p} \frac{\beta_a\beta_c}{\beta_a+\beta_c} \quad (37)$$

onde, R_p é dado por,[65,122]

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (38)$$

3.4 Difração de Raios-X

Os raios-X são ondas eletromagnéticas que podem sofrer polarização, difração e fenômenos de interferência.[69] Estas ondas são geradas quando um feixe de elétrons de alta energia cinética (formados em um tubo catódico) é acelerado por uma diferença de potencial,[69] que então, colide com um anteparo metálico.[70] Os raios-X podem ser utilizados na caracterização de materiais através da Difratometria de Raios-X (DRX). Esta técnica fornece informações sobre a estrutura, fases cristalinas e composição química do material em estudo. Quando atingem a amostra, os raios-X podem ser elasticamente espalhados, onde não há perda energia dos elétrons de um átomo, porém ocorre a alteração da trajetória do fóton de raios-X.[71]

A difração da luz ocorre quando uma onda sofre “deformação” por algum tipo de obstáculo de dimensões similares ao seu comprimento de onda, como uma fenda ou orifício, o qual permite a passagem apenas de parte da frente de onda. Considerando o curto comprimento de onda dos raios-X, estes sofrerão difração quando irradiados em espécies extremamente pequenas, com dimensões atômicas.[69] Quando dois feixes eletromagnéticos incidem sobre um material, eles podem gerar interferências construtivas ou destrutivas. Desta forma, uma interferência construtiva é resultante da somatória de dois feixes com o mesmo comprimento de onda que permanecem em fase após a colisão e, assim, o sinal gerado é ampliado. Por outro lado, a interferência destrutiva se dá quando dois feixes de mesmo comprimento de onda ficam fora de fase após incidir sobre a amostra, eliminando o sinal.[6]

Uma estrutura cristalina é formada por grupos de átomos dispostos em arranjos padrões, que se repetem ao longo de volume do material. [6] Quando o feixe de raios-X incide sobre um cristal é visto um espalhamento periódico e os efeitos da difração podem ser observados de ângulos diversos.[71] Para que que os feixes refletidos em dois planos produzam interferências construtivas, a Lei de Bragg deve ser obedecida, e a diferença entre dois feixes de raios-X deve um múltiplo inteiro do comprimento de onda,[69]

$$n\lambda = d_{hkl} sen\theta + d_{hkl} sen\theta \quad (39)$$

$$n\lambda = 2d_{hkl}sen\theta \quad (40)$$

sendo, λ é o comprimento de onda, d_{hkl} o espaçamento interplanar, θ, é o ângulo de incidência do feixe e, n, é um número inteiro.[6] Neste contexto, para que a difração ocorra, $\lambda \leq 2d$.[69]

Mesmo sendo uma condição necessária, a Lei de Bragg não é o suficiente em casos de difração para estruturas reais. Esta lei é válida para arranjos perfeitos, onde os átomos são posicionados nos vértices das células. Todavia, em cristais reais, átomos situados em outras posições podem causar dispersões extras, resultando em dispersões fora de fase para determinados ângulos de incidência. Neste caso, alguns feixes teoricamente previstos, podem ser extinguidos e sinais perdidos.[6]

Através das análises por DRX é possível determinar características da amostra, tais como: (i) indexação das fases, (ii),tamanho de cristalitos (iii) refinamento de células unitárias (iv) determinação das fases presentes, (v) quantificação e (vi) refinamento destas fases, além de averiguar (vii) a orientação preferencial, a qual está relacionada à rugosidade da amostra.[72] O método de refinamento de Rietveld (MR) é um tratamento matemático que permite obter todos os parâmetros citados, simultaneamente.[72,73] No MR, cálculos matemáticos de mínimos quadrados são conduzidos a fim de se conseguir o melhor ajuste do difratograma experimental.[73] Ou seja, a estrutura é refinada de modo que o padrão calculado se aproxime ao máximo do padrão real obtido pelo DRX.[72] Os principais parâmetros levados em conta no MR são: (i) coleta de dados, (ii) *background* do difratograma, (iii) função do formato dos picos e (iv) os parâmetros de refinamento.[74]

O MR baseia-se na observação de uma lista de dados de fases cristalinas possíveis e no número de fótons de raios-X contado no ponto de difração do padrão. Assim, o método de refinamento de Rietveld se dá por,

$$M(S_i, x) = b\left(S_{i,}x_b\right) + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k(x_s)\emptyset(S_i - S_k, x_p) \quad (41)$$

onde, x_b é o *background*, x_s, a estrutura e, x_p são os parâmetros de forma dos picos, $S_i=2sen\theta/\lambda_i$, os termos $b\ (S_i,x_b)$ são referentes ao *background*, $I_k(x_s)$ é a intensidade

integrada de k da reflexão de Bragg, $\phi\,(S_i\text{-}S_k,x_p)$ é o perfil do pico normalizado, sendo que a soma dos picos é igual a um.[73]

Para o MR, desvio padrão estimado é dado pelo valor da largura de perfil, R_{LP}, o qual é relacionado com o melhor ajuste dos picos, assim,

$$R_{LP} = \left\{\frac{\sum_i w_i[y_i(obs)-y_i(calc)]^2}{\sum_i w_i[y_i(obs)]^2}\right\}^{1/2} \quad (42)$$

sendo, $y_i\,(obs)$, a intensidade observada no passo i, $y_i\,(calc)$, é a intensidade calculada e w_i é a largura do pico.[74]

Os valores de R_{exp}, ou seja, o ajuste experimental é dado por,

$$R_{P-Bragg} = \left\{\frac{N-P}{\sum_i^N w_i[y_i(obs)]^2}\right\}^{1/2} \quad (43)$$

sendo, *N* e *P*, o número de observações e de parâmetros, respectivamente.[74] Desta forma, o melhor ajuste e, portanto, o melhor refinamento estrutural, χ^2, é dado pela razão,[73,74]

$$\chi^2 = \frac{R_{LP}}{R_{P-Bragg}} \quad (44)$$

3.5 Determinação de Espessura por Corrente Parasita (*Eddy Current*)

A espessura de uma camada de óxido formado por PEO, pode ser determinada através do uso de corrente parasita (*Eddy Current)*. Este é um método não-destrutivo, bastante versátil e viável, uma vez que o equipamento é portátil e é de fácil manuseio.[75,76]

A inspeção de *Eddy Current* fundamenta-se em um campo magnético produzido por uma bobina (sonda), que induz um fluxo de corrente elétrica sobre a amostra, resultando na alteração do valor de impedância da bobina. Desta forma, quaisquer variações na corrente parasita formada na amostra, implica na alteração da impedância do equipamento.[75]

As correntes parasitas são circulares e perpendiculares em relação ao campo magnético e podem ser afetadas por características intrínsecas da amostra, tais como, (i) condutividade elétrica, (ii) geometria e homogeneidade e (iii) permeabilidade magnética da amostra.[76]

Em um sistema de análise por corrente parasita, cada bobina apresenta um valor específico de impedância, Z_0, representado pela relação tensão e corrente (E_0/I_0), sendo expresso por um número complexo (equação 45). Portanto, a partir desta equação é possível obter a parte real, *Z'*, e imaginária, *-Z"*, bem como o módulo de impedância, $|Z|$ e o ângulo de fase, θ,[76]

$$Z_0 = \frac{E_0}{I_0} = R_0 + j(-\mathrm{Z}") = \mathrm{Z}' + j2\pi f L_0$$

$$= \sqrt{Z'^2 + (-Z"^2)} \quad {}_{\theta = a\ tan2(\frac{-Z"}{Z'})} = |Z|_\theta \qquad (45)$$

O ensaio por corrente parasita é baseado na lei de indução magnética de Faraday,[76,77] a qual enuncia que a variação do fluxo magnético induzido, gera uma corrente elétrica em um material condutor. Quando uma bobina energizada, Z_0, se aproxima do material metálico, um campo magnético primário atravessa a amostra, resultando na formação de correntes parasitas. De acordo com a lei de Lenz, as correntes parasitas, por sua vez, criam um campo magnético secundário que se opõem e, consequentemente, enfraquece o campo magnético primário. A parte imaginária do novo valor de impedância da bobina, diminui com o aumento da intensidade das correntes parasitas geradas.[76,77,78]

Empregando a inspeção por *Eddy Current*, a espessura de camadas não-metálicas pode ser, facilmente, obtida através do efeito *lift-off* da impedância.[78,79] O filme de óxido depositado, atua como um espaço, um intervalo, entre a bobina do medidor e a superfície do substrato metálico. Neste ponto, a bobina energizada apresenta um valor específico de impedância. Conforme a bobina se aproxima do substrato condutor (através do seu posicionamento sobre a camada de óxido), o valor inicial de impedância é alterado por conta da interação entre o fluxo magnético gerado e a amostra.[76] Uma vez que a intensidade do campo magnético é maior na região mais próxima da bobina, a impedância muda, continuamente, até que o medidor esteja

o mais próximo possível do metal.[76,77] Neste contexto, quanto maior a distância entre a bobina e a base condutora (ou seja, quanto maior a espessura da camada de óxido), menor será o fluxo de corrente parasita, isto porque, o campo magnético do equipamento interage de forma mais fraca com o substrato metálico.[77,78]

Figura 10. Formação de correntes parasitas em substratos metálicos revestidos com camada de óxido.



Fonte: Imagem adaptada da referência [78].

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A preparação das amostras, procedimentos experimentais e caracterização dos revestimentos foram realizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos-LaPTec, da UNESP, campus de Sorocaba.

4.1 Preparação das Amostras

A liga AZ31 foi adquirida em forma de chapa, de 1m x 1,5m. O metal foi cortado em quadrados de 3 cm x 3cm, com o auxílio de uma serra “tico-tico” (*Makita 4327)* e suas arestas foram desbastadas com o intuito de evitar efeitos de ponta durante o tratamento. As amostras foram polidas utilizando apenas água e lixas de 500, 800, 1000, 1200 e 2000. Após o refinamento das amostras, estas foram pré-limpas com álcool isopropílico e então, embaladas individualmente em papel absorvente macio. Devido à alta susceptibilidade do Mg à corrosão quando exposto ao oxigênio do ambiente, um novo polimento era realizado no momento anterior a cada experimento, com lixas de 2000 e 2500. Para a limpeza pré-tratamento, cada amostra foi minuciosamente limpa utilizando lenços de papel macio, hastes flexíveis e álcool isopropílico, a fim de remover quaisquer poeiras decorrentes do polimento. Acetona P.A foi empregada na etapa final de limpeza.

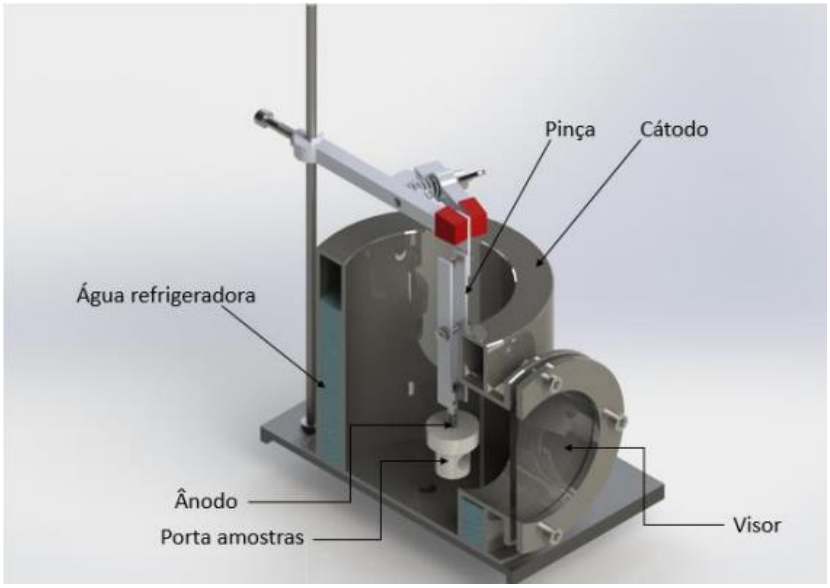
4.2 Oxidação Eletrolítica Assistida a Plasma

Para a oxidação eletrolítica assistida a plasma, foi priorizado a utilização de reagentes e aditivos biocompátiveis e atóxicos. Diversos testes iniciais foram realizados em relação à solução eletrolítica e as concentrações escolhidas foram de 10 g/L de dihidrogenofosfato potássio (KH_2PO_4) e 10 g/L de hidróxido de potássio (KOH), com pH 13 e condutividade de 28,3 mS. O caráter básico da solução garante maior eficiência na oxidação eletrolítica do magnésio. Durante o tratamento, foram utilizados 300 mL de solução, o suficiente para encobrir boa parte da amostra, e

evitando contato com a pinça. Apesar de o reator ser parcialmente fechado com uma tampa de Teflon®, devido à evaporação, a cada cinco minutos, 10 mL de solução eletrolítica era adicionada ao sistema. Este padrão foi adotado para todos os experimentos realizados.

Os experimentos foram conduzidos em um reator de aço inoxidável com refrigeração interna (figura 11), mantendo a temperatura do sistema entre 25 e 35ºC. A temperatura do ambiente também foi controlada (~18ºC), uma vez que, como observado, apresentou um efeito substancial nos experimentos. Uma fonte de tensão bipolar MAO-30 da *Plasma Technology Ltd* foi acoplada ao sistema de oxidação.

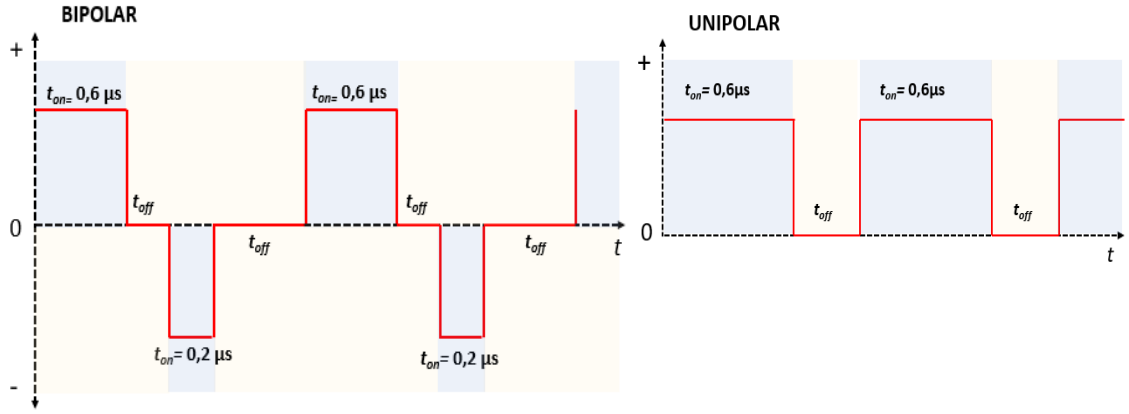
Figura 11. Representação do sistema empregado nos tratamentos por PEO.



Fonte: Imagem retirada da referência [79].

Experimentos relacionados à frequência de pulso e tensão de tratamento foram realizados empregando correntes unipolar (apenas anódica) e bipolar (anódica e catódica), como exemplificado na figura 12. Os parâmetros utilizados são mostrados nas tabelas 2 e 3.

Figura 12- Representação esquemática dos modos de corrente utilizado durante os tratamentos de PEO.



Fonte: A autora.

Tabela 2. Parâmetros empregados nos experimentos sobre os efeitos da frequência de pulso no aumento da resistência à corrosão do magnésio. DC corresponde ao ciclo de trabalho.

EFEITOS DA FREQUÊNCIA DE PULSO			
Parâmetros Fixos	**Frequência (Hz)**	**Parâmetros Fixos**	**Frequência (Hz)**
Corrente Unipolar Tensão: 260 V DC: +60%, -20% Tempo de tratamento: 10 minutos	300	Corrente Bipolar Tensão: +280 V, -60V DC: +60%, -20% Tempo de tratamento: 10 minutos	300
	800		800
	1000		1000
	2000		2000
	3000		3000

Tabela 3. Parâmetros empregados nos experimentos sobre os efeitos da tensão de tratamento no aumento da resistência à corrosão do magnésio. DC corresponde ao ciclo de trabalho.

EFEITOS DA TENSÃO DE TRATAMENTO			
Parâmetros Fixos	**Tensão Anódica (V)**	**Parâmetros Fixos**	**Tensão Catódica (-V)**
Corrente Unipolar Frequência: 3000 Hz DC: +60%, -20% Tempo de tratamento: 10 minutos	200	Corrente Bipolar Frequência: 2000 Hz Tensão Anódica: 300V DC: +60%, -20% Tempo de tratamento: 10 minutos	60
	260		90
	300		120
	360		160
	400		200

Após testes prévios para avaliar a reprodutibilidade dos tratamentos, foi determinado que a solução eletrolítica não deveria ser reutilizada, sendo substituída a cada novo experimento. Após o término dos experimentos, as amostras foram resfriadas sob efeito do ar atmosférico, enxaguadas com água destilada para remoção de eletrólitos provenientes da solução e, então, secas com o auxílio de um soprador em temperatura ambiente. Todas as caracterizações das amostras foram realizadas em até, no máximo, dois dias após sua produção. Os experimentos e análises foram feitos em triplicata.

4.3 Morfologia e Composição Química Elementar

O estudo morfológico dos revestimentos criados por PEO foi realizado por um Microscópio Eletrônico de Varredura (*JEOL JSM-6010LA*), enquanto que um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X (*Oxford Instruments - EDS 6650*), acoplado ao MEV, determinou a composição química dos filmes. Levando em conta o caráter dielétrico dos revestimentos, as amostras foram metalizadas antes de serem analisadas, e as micrografias foram obtidas através da emissão de elétrons retroespalhados e secundários. Lançando mão do *software CASINO V2.42,* uma simulação de Monte Carlo foi realizada com o intuito de avaliar a profundidade de penetração do feixe de elétrons. Para os revestimentos criados com corrente unipolar, a profundidade do feixe foi de ~440 nm, enquanto para os filmes bipolares, o feixe penetrou ~760 nm. O microscópio pertence ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da Unesp-Sorocaba.

4.4 Composição Cristalina e Grau de Cristalinidade

A verificação de fases cristalinas das amostradas formadas por PEO foi realizada por Difração de Raios-X (DRX), utilizando um equipamento *Panalytical – X´Pert PRO MPD*, com tubo de cobre e detector de ionização, propriedade do LMCMat, Unesp-Sorocaba. A fonte de raios-X operou em 40 kV e 60 mA no modo 2 Theta-Theta, ângulo rasante, com feixe incidente em 0,5°, varredura dos ângulos de

20° a 90°e fenda divergente fixa de 1/2°. Foi utilizado um passo de 0,05º e o tempo de varredura foi de 1°/min.

O refinamento de Rietveld e a determinação do grau de cristalinidade foram realizados através do *software* "*Match! 3"* da *Crystal Impact*. As fichas cristalográficas empregadas no refinamento são listadas na tabela 4.

Tabela 4. Fichas cristalográficas utilizadas para identificação e refinamento dos difratogramas de DRX. Origem dos arquivos: *Crystallographic Open Database- COD.*

Fase Cristalina	**Ficha Cristalográfica (COD)**
MgO (a= 3,8Å)	9013240
MgO (a= 4,2Å)	1000053
$Mg_3(PO_4)_2$	2017953
$Mg_2P_2O_7$	1530318
Mg	1512519
$Ca_5P_3O_{13}H$	9001233
Mg(OH) (a= 3,14 Å)	9002348
Mg(OH) (a= 4,5 Å)	9003877

Para a determinação do grau de cristalinidade, GC, foi empregado um difratograma do "porta-amostras vazio", obtidos com os mesmos parâmetros de análise dos revestimentos. Este difratograma é subtraído da amostra, descontando, assim, quaisquer contribuições do *background* do equipamento. Após a subtração, o grau de cristalinidade é calculado por,

$$\%GC = \frac{\text{área total dos picos cristalinos}}{\text{área total dos picos}}\ x\ 100 \qquad (46)$$

4.5 Análises Eletroquímicas

Os testes de corrosão foram realizados por um Espectrômetro de Impedância Eletroquímica (*PGSTAT302N- Autolab*) pertencente ao LMCMat- UNESP, Sorocaba. A célula eletroquímica de vidro é composta por um contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. Por conta do tamanho da célula e das amostras, uma máscara de Teflon© foi utilizada, deixando exposta uma área de 1 cm^2 do eletrodo

de trabalho. O meio corrosivo foi m-SBF, solução sintetizada de acordo com a referência [80]. As concentrações dos íons presentes no m-SBF são exibidas na tabela 5.

Tabela 5. Concentrações dos íons presentes na solução revisada simulada de fluidos corpóreos, m-SBF.[80]

Espécies Iônicas	Concentração (mM)
Na^+	142,0
K^+	5,0
Mg^{2+}	1,5
Ca^{2+}	2,5
Cl^-	103,0
HCO_3^-	10,0
HPO_4^-	1,0
SO_4^{2-}	0,5
Solução tamponada com 17,892 g de HEPES	

Após diversos testes iniciais, o tempo de OCP foi estimado em 30 minutos. O EIS foi conduzido em frequências de varredura entre 10^5 e 0,1 Hz; com amplitude de 0,07 mV e 10 números de frequência por década. Para os ensaios de polarização, o escaneamento foi realizado entre -0,45 e 0,45V vs OCP, a uma taxa de varredura igual a 5mV e passo de 2mV. Os dados obtidos foram tratados através do *software* “Nova 2.0.1”. Para o ajuste das curvas por circuito equivalente, os parâmetros empregados foram: 400 pontos de interações, desvio máximo de χ^2 de 0,001 e até 50 interações sem otimização.

Para os testes de imersão, um aquecedor do tipo “banho-maria” (*TE-054 MAG*) foi utilizado. As amostras foram imersas em 60 mL de SBF (pH 7,4), em coletores universais esterilizados, sob temperatura controlada (36,5 ±0,2°C). Os testes de imersão foram semi-estático, ocorrendo a renovação de solução a cada sete dias. O pH da solução foi coletado ao longo dos dias. Análises de impedância eletroquímica foram realizadas em 3, 7, 14, 21 e 28 dias de imersão. Os materiais, após o tempo de imersão, também foram estudados através de MEV, EDS e DRX.

4.6 Espessura

A determinação da espessura dos revestimentos foi realizada pela inspeção de corrente parasita, utilizando um medidor *Minipa- MCT 401*. Foram feitas 20 medições em áreas diversas de cada amostra, em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No início dos experimentos, alguns testes foram realizados com o intuito de produzir as descargas de forma eficiente, durando por um tempo considerável, permitindo a formação da camada de óxido a qual pôde ser visivelmente observado. Após a produção dos primeiros filmes, os parâmetros foram variados a fim de se obter melhores resultados de resistência à corrosão das amostras de liga de magnésio AZ31 em solução de SBF. É válido ressaltar que os experimentos foram realizados com corrente unipolar e corrente bipolar.

5.1 Variação na Frequência de Pulso Durante o PEO

Nesta seção serão abordadas as variações de frequência e suas influências na formação e nas características dos filmes de óxido nos substratos de magnésio. Os parâmetros de tratamentos foram apresentados na tabela 2.

5.1.1 Morfologia e Espessura

Fotografias das amostras tratadas por PEO, sem ampliação, são mostradas na figura 13, enquanto que as micrografias obtidas MEV são apresentadas na figura 14.

Figura 13. Fotos sem ampliação dos revestimentos criados com variação de frequência de pulsos-unipolar. A região superior demarcada digitalmente corresponde à interface solução/pinça e não foi inclusa nas análises. a) 300 Hz, b) 800 Hz, c) 1000 Hz, d) 2000 Hz, e, e) 3000 Hz.

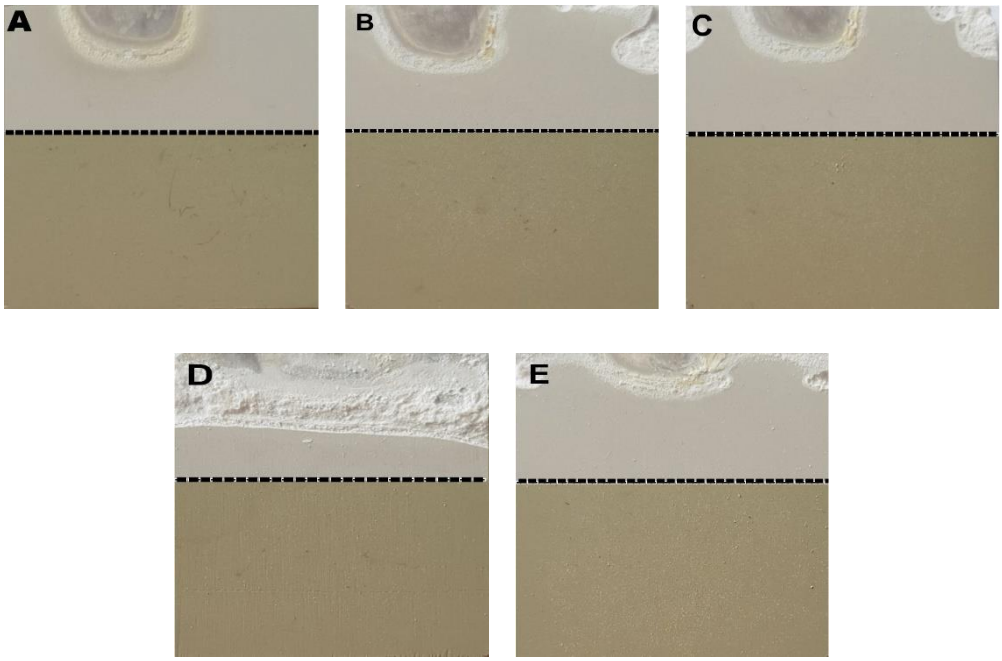
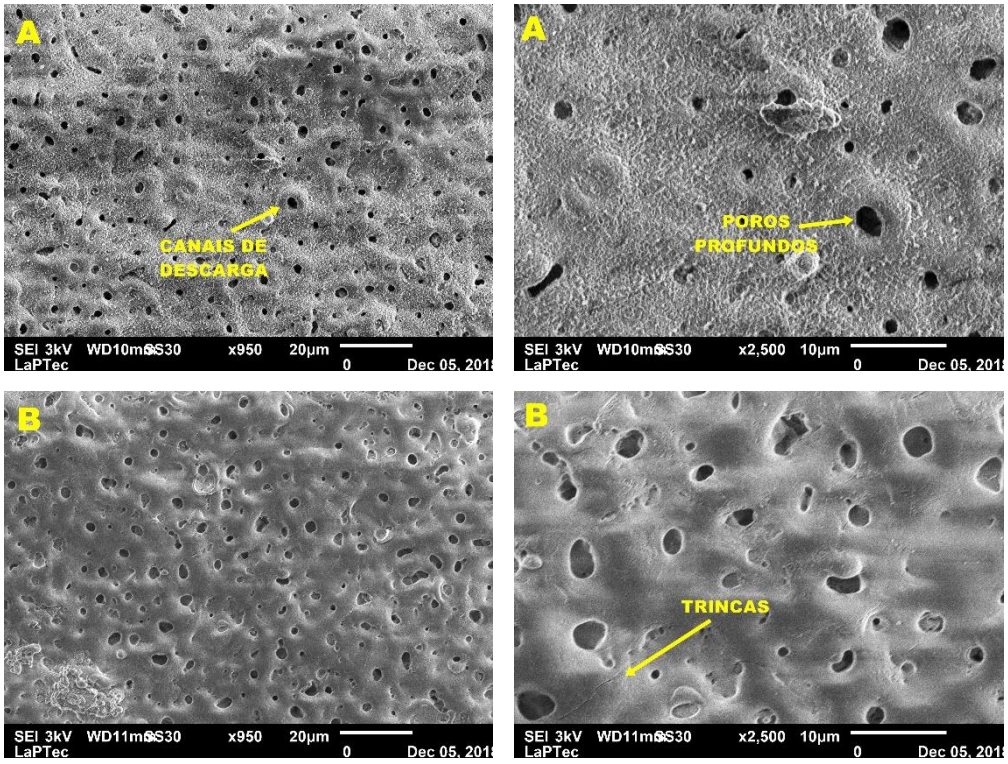
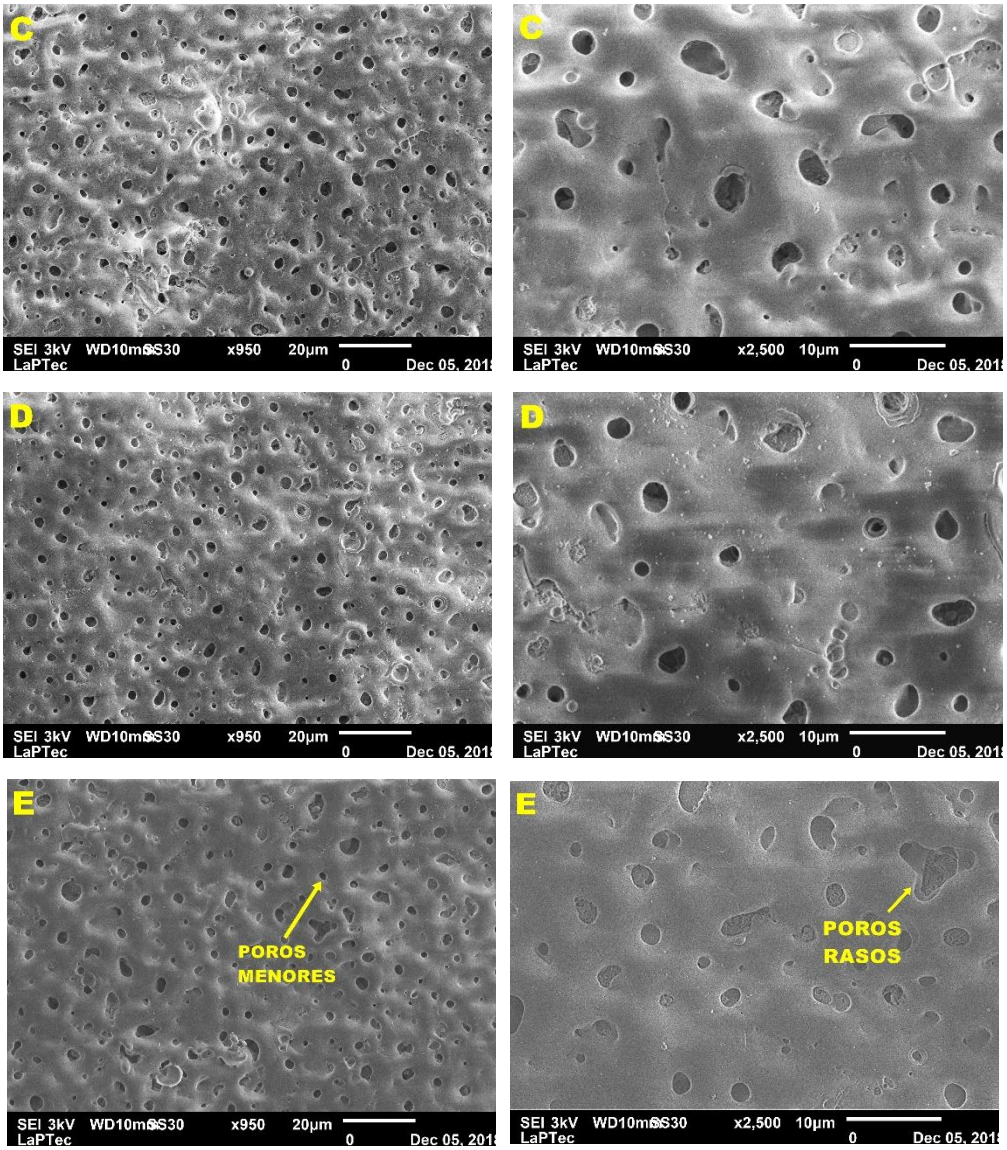


Figura 14. Micrografias obtidas por MEV das amostras unipolares produzidas com variadas frequências: a) 300 Hz, b) 800 Hz, c) 1000 Hz, d) 2000 Hz, e, e) 3000 Hz.

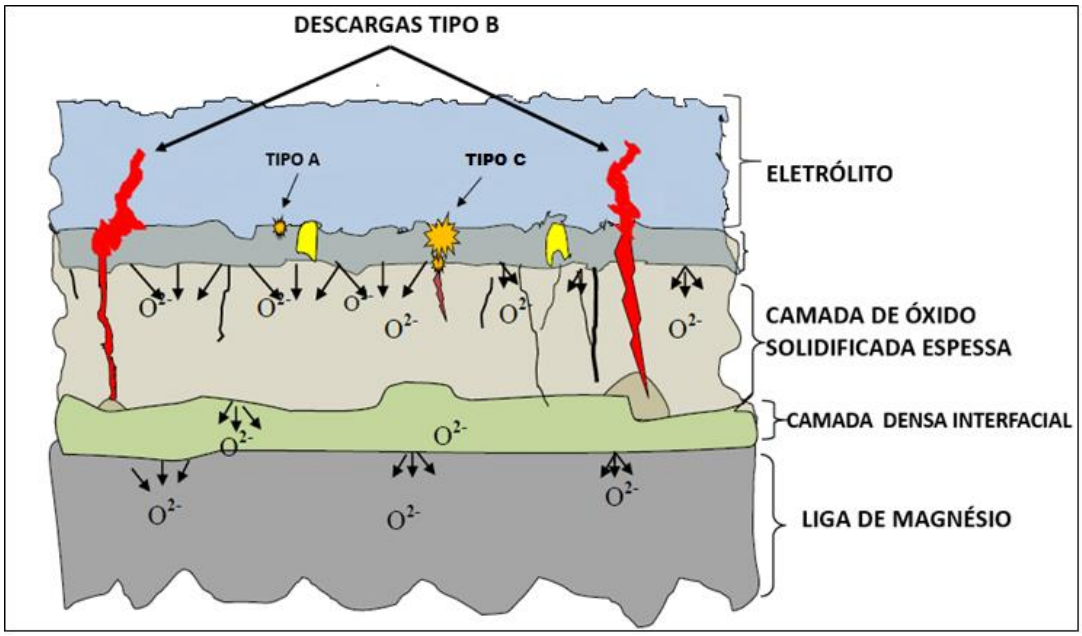




Para todas as frequências, a morfologia das amostras apresenta características similares às micrografias indicadas na literatura. Característicos da técnica de PEO, as amostras contêm uma grande densidade de poros, os quais são consequências das descargas de plasma durante o tratamento, além de micro-trincas. Porém, a quantidade e o tamanho dos poros mudam, indicando o efeito da frequência aplicada durante o tratamento. Como citado por Liang *et al.*(2007), sistemas contendo soluções à base de fosfato, devido à alta condutividade, apresenta um número maior de micro-arcos, resultando numa quantidade maior de poros na camada de óxido formada.[33] Por conta de sua alta temperatura, quando uma descarga, atinge a superfície do substrato de magnésio, essa região se funde e rapidamente se solidifica por causa da

baixa temperatura da solução eletrolítica.[24,82] Este processo é o responsável pela formação e crescimento do filme de óxido. Três tipos de micro-descargas podem se formar durante o tratamento, dependendo dos parâmetros elétricos aplicados. Os tipos de micro-arcos são representados na figura 15. Os defeitos estruturais e porosidade das camadas de óxido formadas por PEO, são provavelmente causadas por descargas intensas do tipo B e pelo o aprisionamento de gases nas áreas vizinhas às descargas causado pela rápida solidificação. Descargas dos tipos A e C são de menor energia e temperatura e são responsáveis pelos defeitos superficiais.[24]

Figura 15. Esquema dos modelos de descargas tipos A, B e C.



Fonte: Imagem adaptada da referência [24].

Os buracos mais profundos, como indicado na figura 14 a), sugerem canais de descargas do tipo B por onde o material fundido é ejetado do óxido ou do substrato.[82] Os resultados obtidos através do tratamento das micrografias, com o auxílio do *software ImageJ* são apresentados na tabela 6.

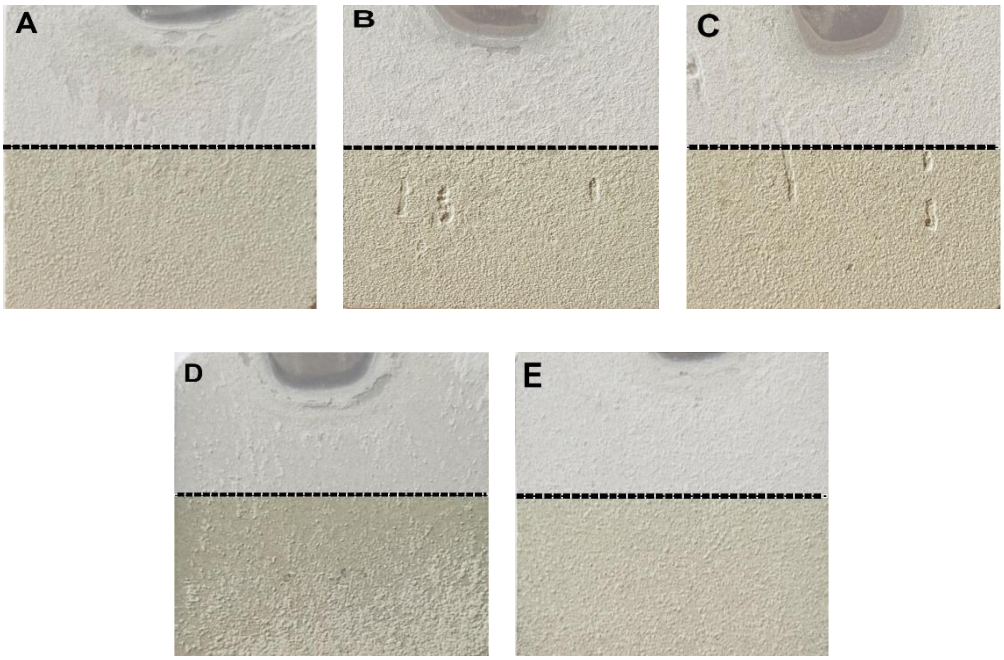
Tabela 6. Valores de porosidade obtidos através do *software ImageJ*- frequência unipolar.

Frequência	***Área Total Analisada (μm^2) (±4)***	***%Poros (±0,8%)***	***Diâmetro Médio dos Poros (nm) (±4)***
300 Hz	749,8	2,67	39
800 Hz	755,26	4,26	16
1000 Hz	851,2	6,53	20
2000 Hz	823,8	4,31	25
3000 Hz	859,6	7,5	20

Conforme pode ser visto nas micrografias (figura 14) e na tabela 6, a densidade de poros aumenta com o aumento da frequência dos pulsos. A amostra produzida com 300 Hz exibe uma menor quantidade de poros e alta quantidade de micro-trincas. Apesar de todas as frequências produzirem filmes com defeitos estruturais, é evidente que as amostras de 1000, 2000 e 3000 Hz possuem menos trincas. Nesse contexto, é possível entender que quanto menor a frequência, menor a densidade de poros e maior é o diâmetro médio desses poros, fato que corresponde com o indicado pela literatura.[20,24,83] O revestimento de 3000 Hz possui maior densidade de poros, porém, esses poros são bem menores e mais homogeneamente distribuídos. Além dessas características serem vistas através das micrografias, a uniformidade da camada de óxido podia ser constatada, claramente, a olho nu (figura 14.e). A diferença de densidade e morfologia dos poros em função da frequência é atribuída às propriedades das descargas de plasma.[20] Sankara et al. (2014) relata que o tempo de vida de um micro-arco é de 0,17 ms,[50] e a largura de um pulso para 3000 Hz é de 0,1 ms, altamente comparável ao tempo útil de uma única descarga.[20] Desta forma, durante um pulso, algumas descargas ocorrem em um mesmo ponto, enquanto que no pulso seguinte, as descargas ocorrem em outros locais do substrato. Esses movimentos contínuos dos micro-arcos promovem a formação de um filme compacto e com poros menores.[20,50] Por outro lado, a 300 Hz os pulsos são de largura equivalente a 1 ms tempo, demasiadamente superior ao tempo de vida de uma descarga. Esse contraste resulta em rupturas (quando a tensão atinge um valor crítico) contínuas por um longo tempo, gerando uma camada com poros maiores.[20]

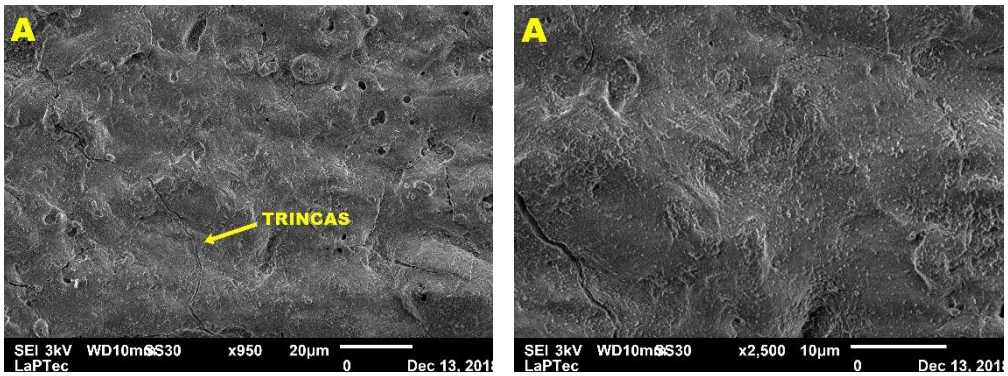
Fotos das amostras bipolares, sem ampliação são mostradas na figura 16.

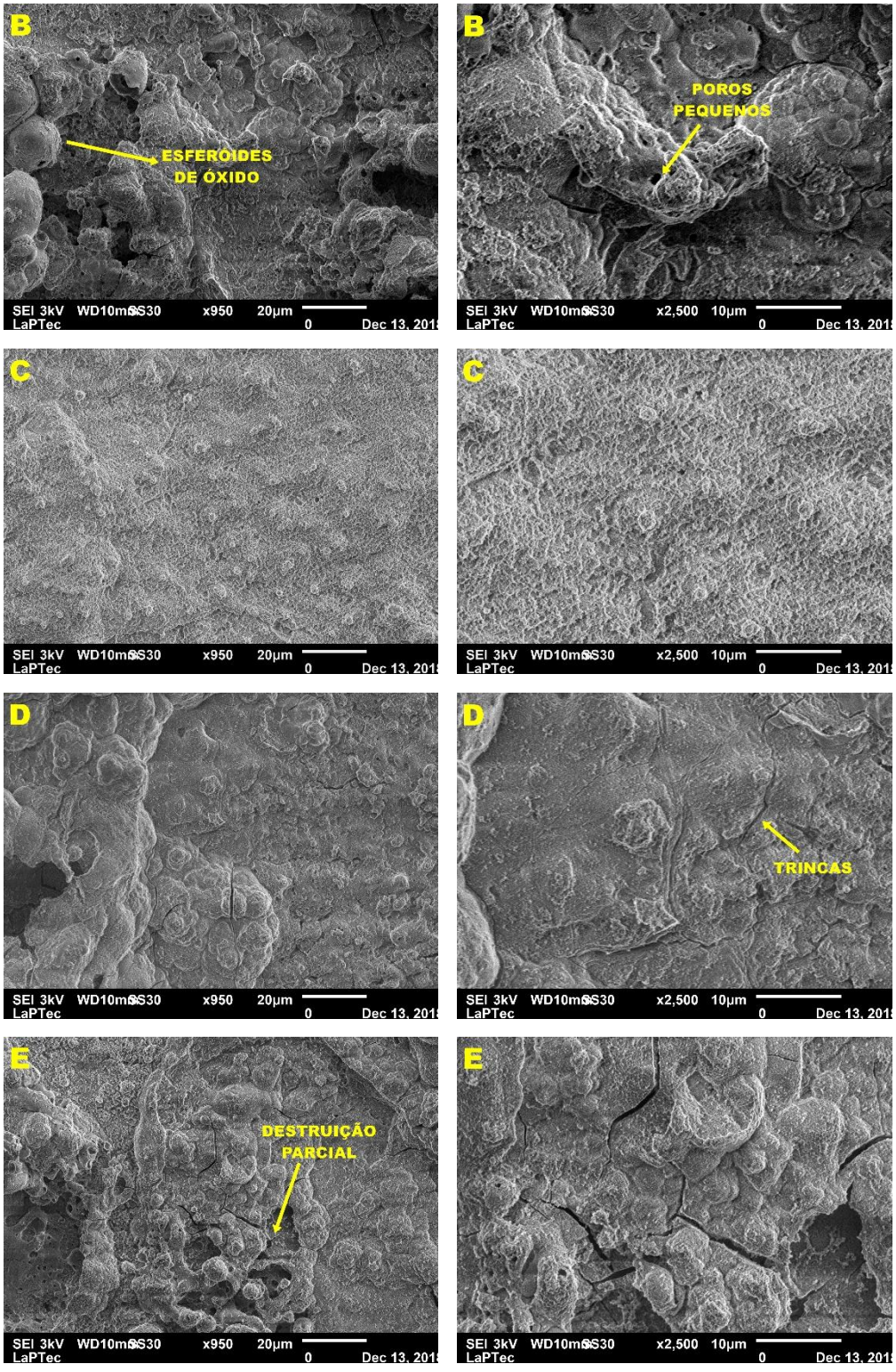
Figura 16. Fotos das amostras produzidas com variação de frequência de pulsos, sem ampliação-bipolar. A parte clara superior, digitalmente demarcada, corresponde à região de interface solução/pinça e não foi inclusa nas análises devido sua alta heterogeneidade. a) 300 Hz, b) 800 Hz, c) 1000 Hz, d) 2000 Hz, e, e) 3000 Hz.



As micrografias das amostras bipolares formadas com variação de frequência são observadas na figura 17.

Figura 17. Micrografias obtidas por MEV das amostras bipolares produzidas com variadas frequências: a) 300 Hz, b) 800 Hz, c) 1000 Hz, d) 2000 Hz e, e) 3000 Hz.





Os revestimentos produzidos com corrente bipolar exibem uma morfologia mais uniforme, com maior densidade de poros (menor diâmetro) e de micro-trincas, além da aglomeração de partículas. A homogeneidade da superfície destas amostras está

diretamente relacionada à adição de pulsos negativos em conjunto aos pulsos positivos. Ajustando a razão das correntes anódica e catódica e o ciclo de trabalho, descargas do tipo B podem ser eliminadas ou reduzidas,[83] sendo supridas pelo componente catódico da corrente bipolar, o qual remove as cargas acumuladas durante o meio-ciclo positivo.[42] Este diferencial do modo bipolar permite a formação de um filme interno mais denso e espesso (com menos poros e defeitos estruturais), com a camada externa porosa mais fina.[24,46] Jeng-Ma et al. (2014), relatou que os filmes sintetizados por corrente bipolar tem morfologia tipo vulcão, diversas crateras no centro de uma piscina solidificada. Entretanto, um ponto bastante interessante é que nas amostras produzidas com 800, 1000, 2000 e 3000 Hz, essas crateras centrais são cobertas por mais óxido fundido, dando forma a esferoides, como indicado na figura 17.e). Este efeito sugere que as micro-descargas geradas em regime bipolar são de temperatura inferior ao modo unipolar, fundindo uma quantidade menor de material, a uma profundidade mais próxima à superfície, que se solidifica logo que entra em contato com a solução eletrolítica. A ausência das crateras centrais também pode indicar o não aprisionamento de gases internos, concluindo que estes gases só são gerados na superfície da camada de óxido.[84] Este efeito também pode ser especulado em relação às amostras de 300 e 1000 Hz, onde os canais criados pelas descargas são bem menores se comparado ao modo unipolar.

Os resultados relacionados à porosidade, provenientes do tratamento das micrografias através do *software ImageJ*, são apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Valores de porosidade obtidos através do *software ImageJ*- frequência bipolar.

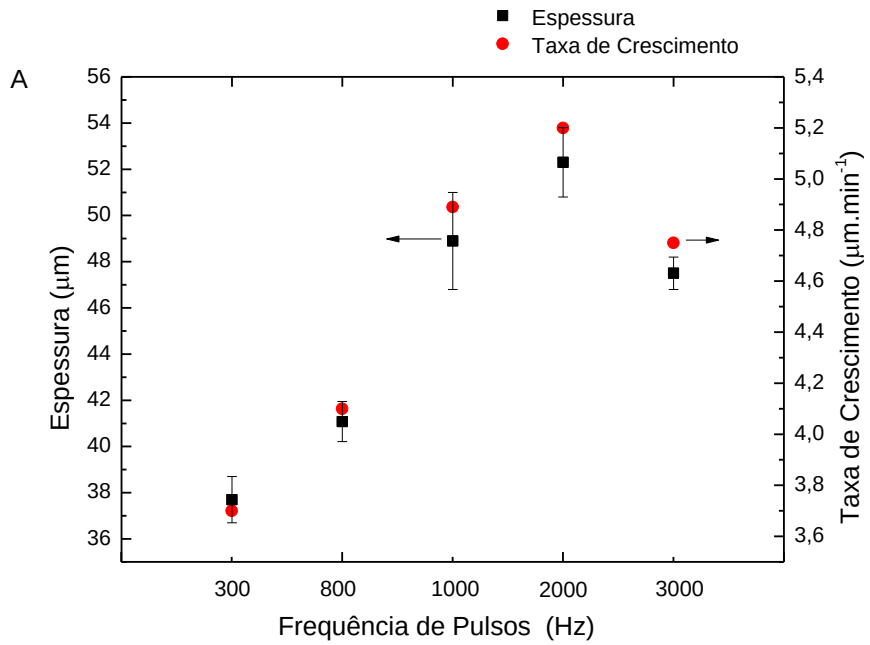
Frequência	***Área Total Analisada (μm^2) (±4)***	***% Poros (±0,8%)***	***Diâmetro Médio dos Poros (nm) (±4)***
300 Hz	362,0	2,9	21
800 Hz	840,7	6,36	16
1000 Hz	737,3	6,59	6
2000 Hz	822,1	5,6	7
3000 Hz	1680,6	13,46	6

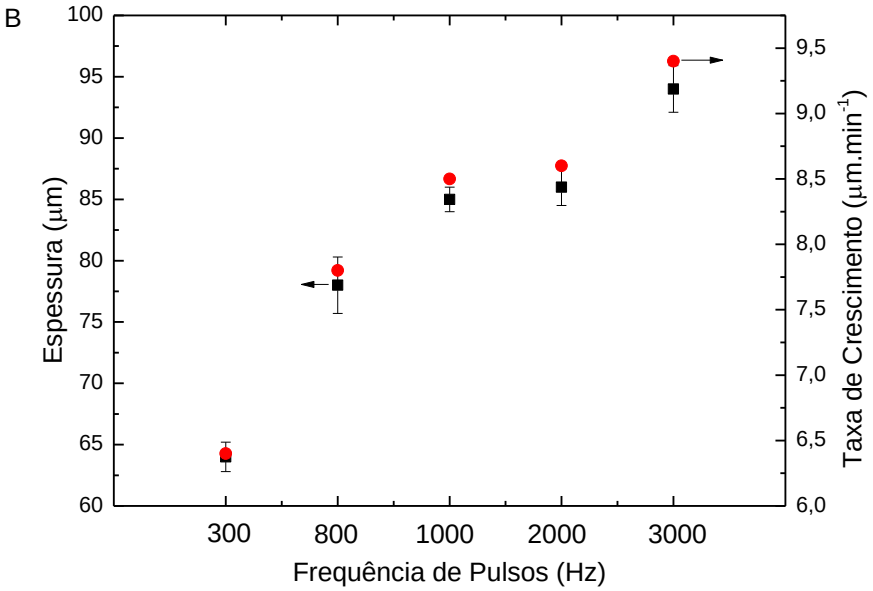
Como pode ser visto na tabela 7, as amostras feitas sob regime de corrente bipolar apresentam maior área superficial devido à maior porcentagem de poros

formados. Tais características aumentam com o aumento da frequência, o que pode ser resultado do aprisionamento de gases durante a solidificação, evidenciando a menor intensidade dos micro-arcos gerados sob altas frequências.

Os gráficos de espessura e taxa de crescimento dos filmes produzidos com diferentes valores de frequência são mostrados na figura 18.

Figura 18. Gráficos de espessura e taxa de crescimento das camadas de óxido produzidas com frequência variadas de pulsos, para, a) modo unipolar e, b) modo bipolar.

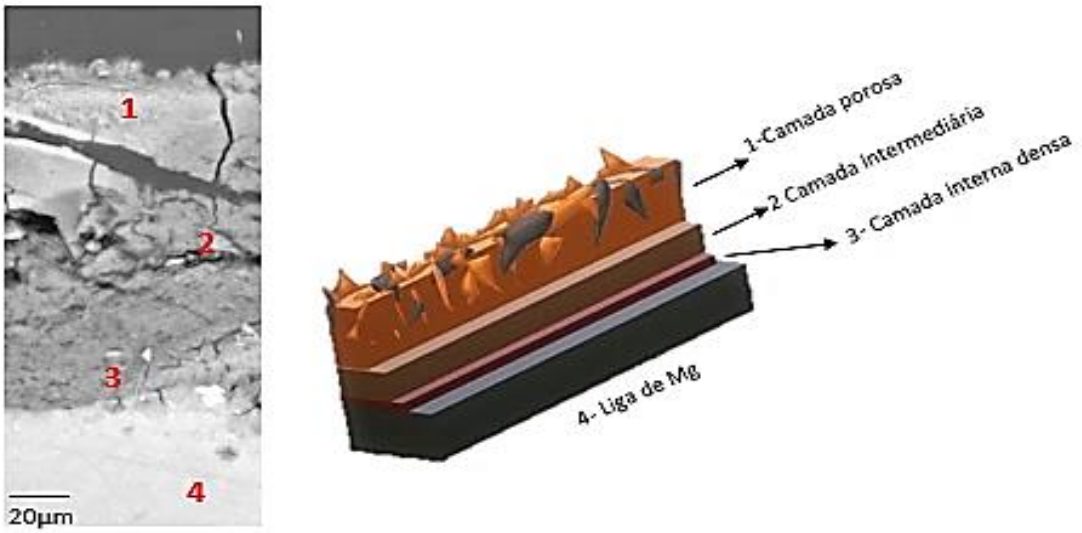




As espessuras foram medidas pelo método de corrente parasita, inspeção largamente empregada na literatura.[27,31,32,42,46,54,85]

Geralmente, os filmes de óxidos sintetizados por PEO sobre Mg são formados por três camadas: a camada externa porosa, uma camada intermediária de média densidade e, por fim, uma fina camada densa aderida ao substrato (figura 19). A espessura dos revestimentos cerâmicos são proporcionais à composição da liga, composição e concentração dos eletrólitos e dos parâmetros de processos (ciclo de trabalho, tensão, corrente e frequência).[46]

Figura 19. Estrutura de três camadas de um revestimento fabricado por PEO. (Micrografia de amostra teste bipolar: 30g/L KH_2PO_4, 12 min, 2000Hz, +300V, -200V e DC: +60%, -20%)

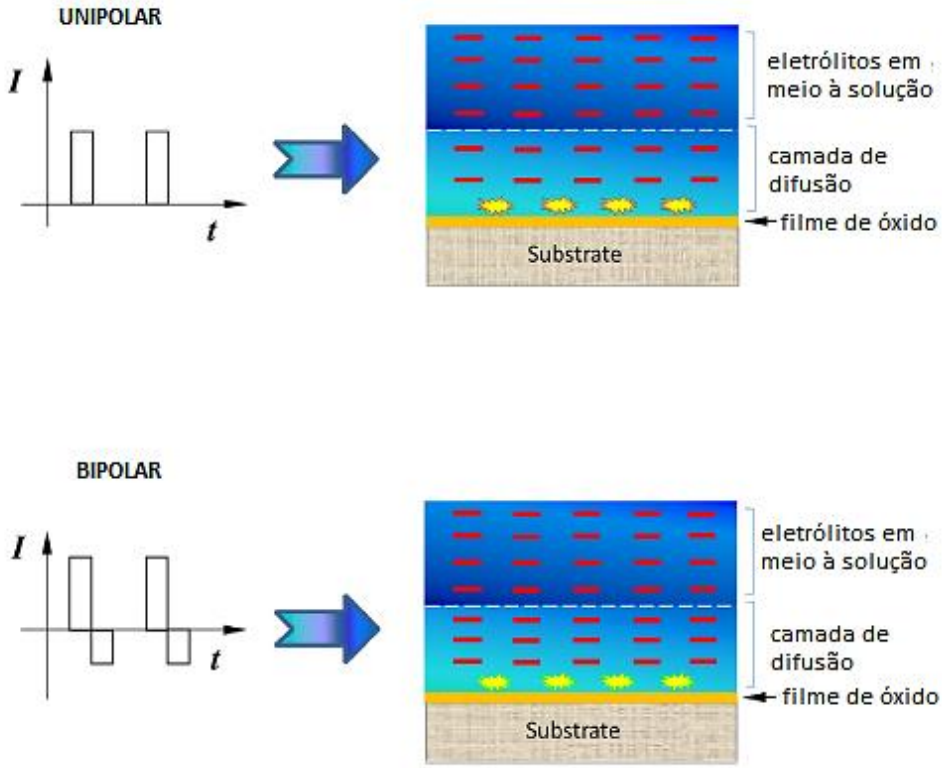


Fonte: A autora.

De acordo com a literatura consultada, filmes de óxido produzidos em modo unipolar tendem a ser mais espessos se comparado ao método bipolar, uma vez que valores de correntes mais altas facilitam o crescimento do revestimento.[4,31,42,46,83,84,86] Entretanto, analisando os gráficos exibido na figura 18 se nota um comportamento contrário para o presente trabalho. Este efeito pode ser atribuído à destruição parcial do revestimento pelas descargas intensas produzidas no modo unipolar ou até mesmo à agitação mais fraca da solução eletrolítica durante o experimento. Cheng et al. (2017), sugere que a liberação de hidrogênio associada ao pulso negativo promove uma agitação adicional mais intensa da solução eletrolítica na região próxima à superfície do Mg, facilitando o transporte de ânions (PO_4^{3-}).[84] A região de difusão se localiza próxima à superfície do substrato, em condições de corrente unipolar, os eletrólitos migram através dessa região de difusão até atingirem o metal, formando um revestimento com grande número de poros. Por outro lado, em modo bipolar, devido à agitação proveniente da liberação de hidrogênio durante o pulso negativo, uma maior quantidade de ânions PO_4^{3-} são arrastados para a região de difusão. Levando em conta que o aumento da concentração de eletrólitos aumenta a espessura dos revestimentos,[37] experimentos conduzidos em modo bipolar permitem a formação de filmes mais espessos e uniformes se comparado ao modo unipolar.[84]

O efeito dos pulsos negativos na configuração da camada de difusão pode ser visto na figura 20.

Figura 20. Esquematização da função dos pulsos negativos durante o tratamento por PEO.



Fonte: Imagem adaptada da referência [84].

Tanto para amostras produzidas em modo unipolar, quanto para as produzidas em corrente bipolar, é observado que a espessura aumenta com o aumento da frequência dos pulsos, com exceção do filme unipolar criado com 3000 Hz. Esta situação permite concluir que a taxa de crescimento dos revestimentos é proporcional à quantidade de micro-arcos gerada durante o tratamento, uma vez que o material fundido é ejetado dos canais de descargas.[23,52] Outro ponto importante em relação ao uso de corrente bipolar é que enquanto os pulsos positivos promovem o crescimento do revestimento, os pulsos negativos suprimem o crescimento de óxido passivo.[52]

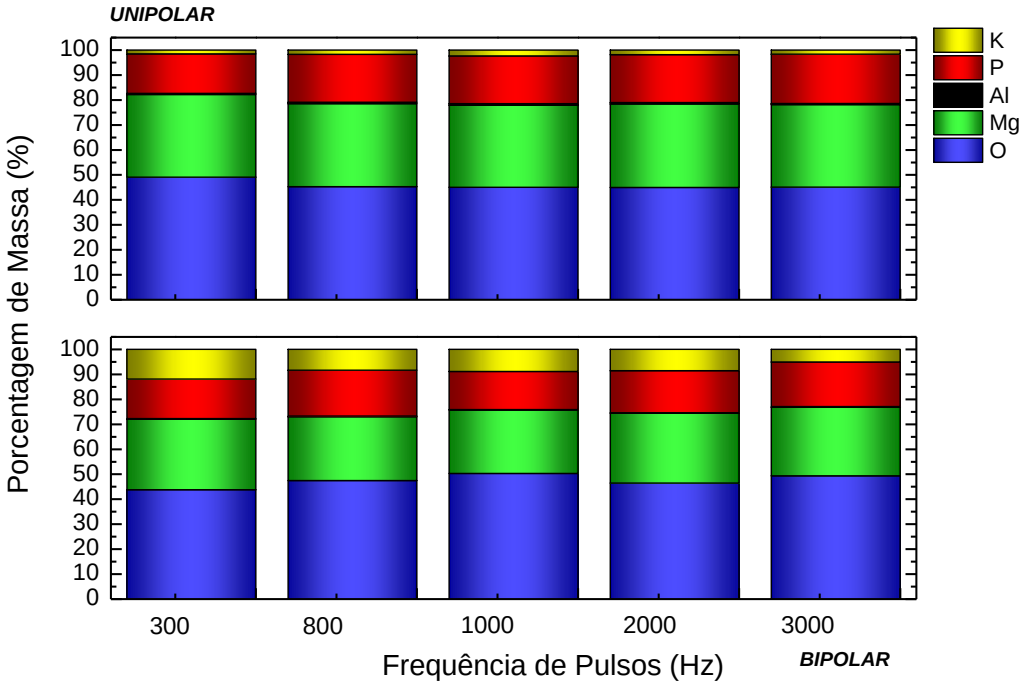
5.1.2 Composição Química e Fases Cristalinas

A figura 21 exibe a porcentagem de massa dos elementos presentes nas amostras fabricadas com variação de frequência, enquanto que a composição da liga pura é indicada na tabela 8.

Tabela 8. Composição química obtida por EDS da liga-como recebida.

Elemento	***C***	***O***	***Mg***	***Al***
% Massa	19,38	39,40	39,21	2,01

Figura 21. Composição química obtida por EDS das amostras produzidas com variação de frequência.

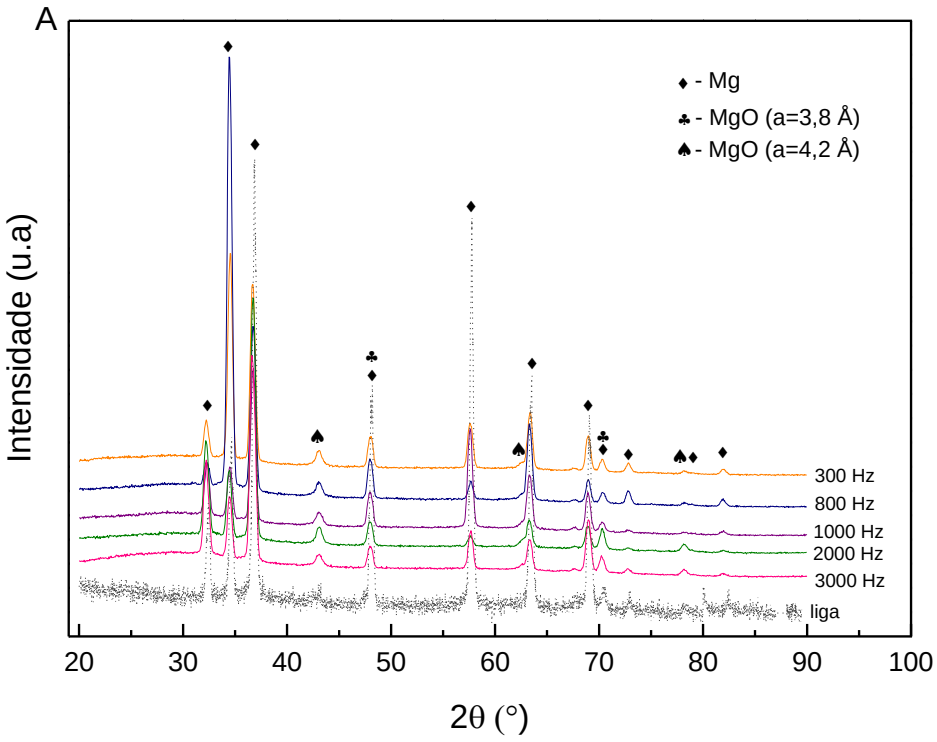


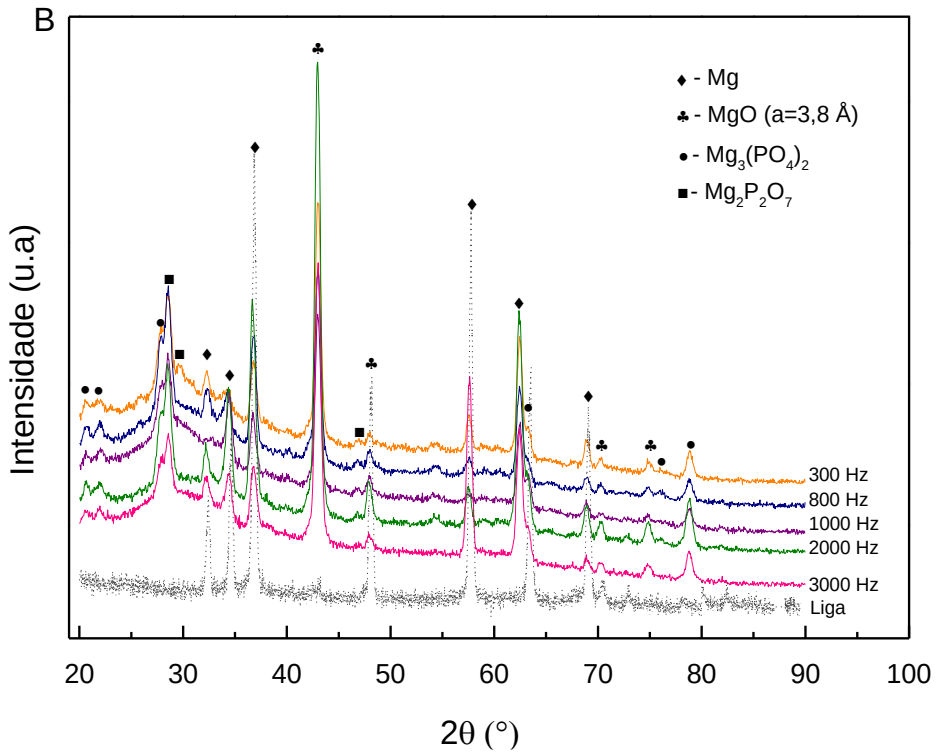
Como visto na figura 21, para o mesmo regime de corrente, a quantidade dos elementos químicos não tem alterações significativas com a variação de frequência dos pulsos. Entretanto, é evidente uma variação de composição quando os dois modos de correntes são comparados entre si. A quantidade de magnésio (- 10,2%) e fósforo (- 5,07%) diminui quando a amostra é sintetizada em modo bipolar, enquanto

apresenta um ligeiro aumento de oxigênio (+ 1,54%) e de potássio (+ 6,52%), indicando que os pulsos negativos, como esperado, atraíram os íons de potássio presentes no eletrólito. A porcentagem de alumínio encontrado nas amostras unipolares são 4% maior se comparado às amostras bipolares. Uma vez que o alumínio é proveniente da liga AZ31- como recebida, este efeito é relacionado à espessura dos filmes, que são aproximadamente a metade das espessuras das amostras formadas em modo bipolar.

Os difratogramas dos filmes obtidos são mostrados na figura 22.

Figura 22. Difratogramas dos revestimentos produzidos com variação de frequências em, a) modo unipolar, e, b) modo bipolar.





As amostras fabricadas em regime unipolar apresentam picos de magnésio e de dois tipos MgO, um com parâmetros de célula igual a 4,20 Å (indicado pelo símbolo ♠) e outro óxido com parâmetro de célula de 3,8 Å (indicado pelo símbolo ♣). Já os revestimentos produzidos em modo bipolar, possuem duas fases adicionais, a ferringtonita [$Mg_3(PO_4)_2$] e o magnésio pirofosfato [$Mg_2P_2O_7$], indicando que os íons fosfatos, oriundos da solução eletrolítica, participaram da formação do filme. Os picos de magnésio exibidos nos difratogramas correspondem ao magnésio presente na liga-como recebida e o surgimento desses picos é devido aos poros presentes.[34]

O refinamento de Rietveld foi realizado com o intuito de alcançar resultados mais precisos da quantidade de fases presentes e os resultados são exibidos na tabela 9. Os valores de erro e o fator *R* de Bragg, dos refinamentos realizados pelo método de Rietveld, bem como o grau de cristalinidade (GC), também são mostrados na tabela 9.

Tabela 9- Resultados do refinamento de Rietveld, valores de erro e fator R de Bragg, e grau de cristalinidade das amostras produzidas com variação de frequência, produzidas em modo (azul) unipolar e, (vermelho) bipolar.

Frequência (Hz)	Mg (%)	∑ MgO (%)	$Mg_2P_2O_7$ (%)	$Mg_3(PO_4)_2$ (%)	Rp (%)	χ^2	GC (%)
300 Hz	90	10	--	--	9,1	3,2	28,6
800 Hz	90	10	--	--	10,1	2,8	31,8
1000 Hz	87,5	12,5	--	--	7,3	1,9	19,8
2000 Hz	84,1	15,9	--	--	8,3	3,3	21,9
3000 Hz	77,7	22,3	--	--	9,7	3,8	44,6
300 Hz	11,5	82,7	3,2	2,7	25	3,5	12,5
800 Hz	19,6	70,2	1,7	8,5	33,1	3,7	8,5
1000 Hz	15,7	71,6	7,3	5,4	36	2,9	10
2000 Hz	14,7	60,3	3,6	21,4	28,3	2,7	15,7
3000 Hz	15,4	76,5	3,0	5,1	23,2	3,1	9,4

Para as amostras conduzidas em modo unipolar, como já relatado na literatura, com o aumento da frequência aplicada é visto o aumento da quantidade de óxido de magnésio.[51] Porém, com o refinamento de Rietveld fica evidente que a formação de MgO (a= 3,8Å) é preferencial com o aumento da frequência de pulsos. Os revestimentos formados em modo bipolar apresentaram uma porcentagem crescente de MgO (a=4,2 Å) com o aumento da frequência. Fases de $Mg_xP_yO_z$ foram encontradas em todos os filmes, entretanto, as amostras sintetizadas com 800 e 1000Hz exibem maior quantidade dessas fases cristalinas. Essa situação aponta que os íons PO_4^{3-} atuam efetivamente em valores intermediários de frequência, o que pode ser relacionado às altas energias resultantes dos tempos de pulsos, relativamente, longos.[51] Os difratogramas das amostras bipolares exibem uma pequena protuberância na região entre 20-35º decorrente da formação de fases amorfas contendo fósforo.[51] Os picos de Mg_3PO_4 e $Mg_2P_2O_7$ presentes fundamentam essa afirmação.

No processo de formação dos cristais, as moléculas constituintes do eletrólito se dispersam aleatoriamente e, embora ainda não seja de total entendimento, acredita-se que as moléculas se aglomeram de forma semi-estruturada e posteriormente se reorganizam para formar um cristal. A força motriz para a formação de cristais é a energia livre de Gibbs, que está diretamente relacionada à temperatura do sistema. Neste contexto, a frequência aplicada durante o processo de PEO afeta a temperatura das micro-descargas e, consequentemente, na formação de cristais de MgO. Esse conceito pode ser observado no grau de cristalinidade dos filmes de óxidos, o qual aumenta com o aumento da frequência aplicada.

Para as amostras preparadas em regime unipolar, altas temperaturas decorrentes das descargas mais intensas, fundem o Mg do substrato e aumenta a difusão dos íons O^{2-} em direção ao metal, resultando em zonas de material fundido. Altas frequências permitem um intervalo maior entre um micro-arco e outro, resultando em um tempo maior para que o material seja resfriado e seus átomos se organizem de maneira organizada e repetitiva, formando então, um cristal. Descargas fortes subsequentes danificam os cristais previamente formados, o que pode ser evitado com o aumento da frequência que, como dito anteriormente, provém micro-arcos mais suaves. Como conclusão, para corrente unipolar, o grau de cristalinidade é conduzido pela temperatura.

A formação de cristais de MgO em modo bipolar pode ser efeito não apenas da temperatura, mas também do aumento da concentração de íons na camada de difusão. A saturação de íons OH^-, O^{2-} e PO_4^{3-} na região de difusão (figura 20) facilita a reação de nucleação com o magnésio fundido proveniente da liga metálica. Blawert et al. (2006), narrou que a passivação oriunda da presença de aditivo KOH na solução eletrolítica é responsável pela formação de MgO.[29] A saturação de íons fosfatos na camada de difusão é responsável pela cristalização das fases $Mg_2(PO_4)_3$ e $Mg_2P_2O_7$ e o aumento da quantidade dessas fases nas amostras de 800 e 1000 Hz, também pode ser resultados das altas temperaturas que facilitam a termólise de polifosfatos de magnésio hidratados.[87] Da mesma forma, a termólise pode ser responsável pela desidratação de $Mg(OH)_2$, gerando cristais de MgO.

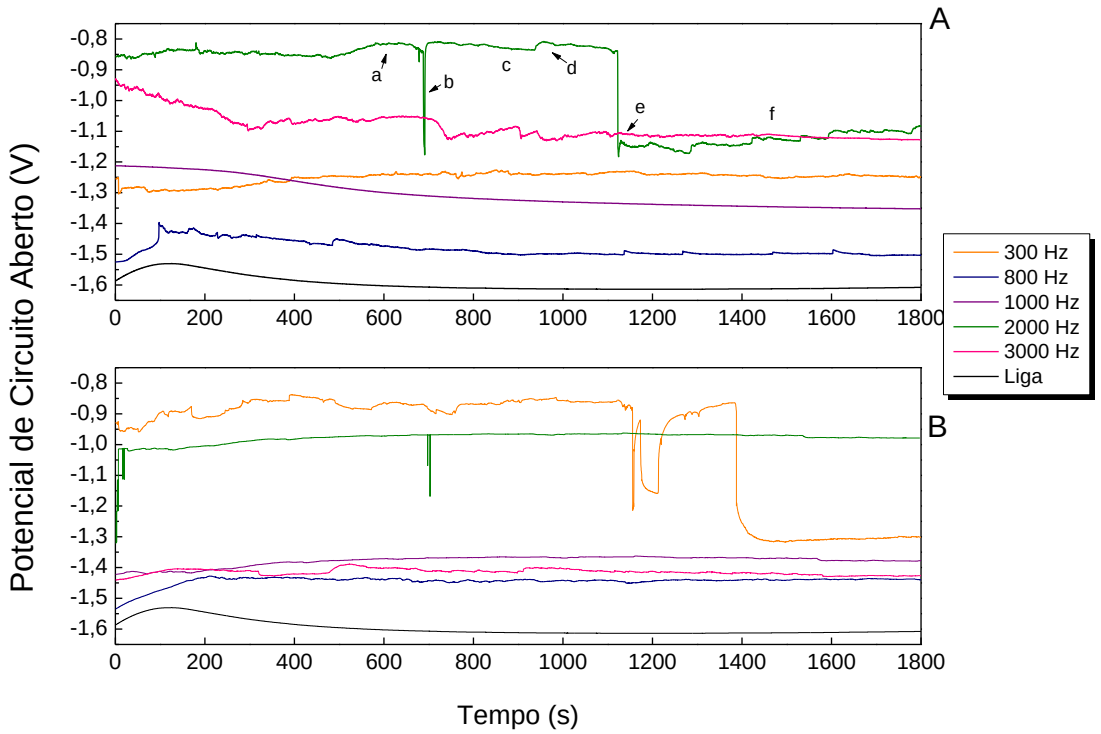
5.1.3 Resistência à Corrosão

5.1.3.1 Potencial de Circuito Aberto

O OCP é o potencial de corrosão onde as reações eletroquímicas catódicas e anódicas assumem uma taxa constante em meio aquoso.[52] Este parâmetro pode ser empregado para uma análise qualitativa do processo de corrosão, uma vez que quaisquer processos reativos ocasionam alterações nos valores de potencial.

As curvas de OCP obtidas pela imersão das amostras tratadas com variação de frequência de pulsos, em modo unipolar e bipolar, em SBF, são mostradas na figura 23.

Figura 23. Curvas de potencial de circuito aberto (OCP) das amostras produzidas com variação de frequência, em modo, A) unipolar e, B) bipolar. As medições foram realizadas em SBF.



A liga AZ31 sem revestimento, apresenta um aumento de potencial nos primeiros 85 s, indicando um comportamento ativo do substrato em SBF, onde o Mg

se oxida em Mg^{2+}. Essa ligeira alteração em direção ao positivo é proveniente da passivação do magnésio, resultando em uma nova camada de MgO.[88] Para a liga-como recebida, um momentâneo efeito Plateau é visto entre 106 e 130 s, consequência da estabilização do óxido passivo. Porém, após esse período o OCP decai gradualmente, mostrando a corrosão do filme passivo entre 131 e 759 s (-70mV). A partir deste ponto, o potencial se mantém constante, permitindo compreender que o MgO foi hidratado, formando $Mg(OH)_2$ que é uma fase mais estável em meio corrosivo.[88]

As amostras de 300 Hz, tanto unipolar quanto bipolar, têm potenciais iniciais nobres, -1,25 V para unipolar e -0,94 V vs. Ag/AgCl para bipolar. Após ter seus poros superficiais preenchidos por eletrólitos (entre 74 e 385 s), a saturação inibe o ataque do SBF ao filme, evitando a dissolução do MgO estável e estabilizando o sistema em aproximadamente -1,24 V vs. Ag/AgCl. Para a mesma frequência, com corrente bipolar, o OCP mais positivo (-0,94 V) pode ser atribuído à morfologia mais uniforme da superfície do revestimento, que possui poros menores e mais rasos, além da quantidade inferior de defeitos estruturais. As diferenças de morfologias entre os modos unipolares e bipolares são vistas nas figuras 14 e 17.

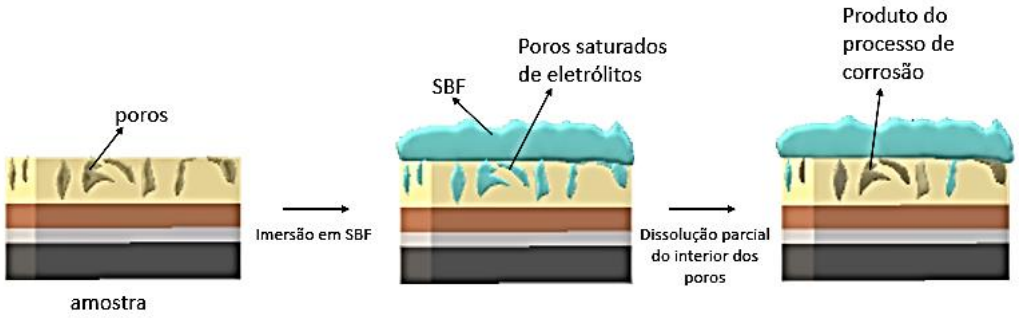
Os filmes produzidos com 800 Hz, tanto em modo unipolar quanto bipolar, tem os OCP's mais próximos ao potencial da liga não tratada. A amostra unipolar tem início em -1,52 V vs, Ag/AgCl e segue a mesma tendência da liga-como recebida. A passivação ocorre nos primeiros 110 s, e então o potencial decai para região negativa, se estabilizando a partir de 820 s. Para 800 Hz bipolar, o potencial inicial é de -1,53 V vs. Ag/AgCl e sobe para regiões mais nobres, em torno de -1,43 V e se mantém em equilíbrio até o fim da análise, sugerindo uma boa estabilidade do MgO formado nos primeiros 215 s.

A amostra produzida com 1000 Hz e corrente unipolar revela um comportamento contrário aos casos anteriores, o OCP se inicia em -1,21 V vs. Ag/AgCl, diminui 110 mV e se estabiliza a partir de 845 s. Este efeito ocorre devido à penetração de SBF pelos poros do filme de óxido e pela instabilidade do MgO nesse sistema.[40,88] O equilíbrio de potencial, que perdura, em torno de -1,33V, até o fim do experimento, é resultado do bloqueio de micro-poros e defeitos pelos produtos de

corrosão, impedindo que o eletrólito atinja as regiões internas da amostra. Uma breve passivação da superfície ocorre nos 428 s iniciais para a amostra de 1000 Hz bipolar, apontado pelo ligeiro aumento de potencial (0,5 mV). Essa nova camada de óxido passivo preenche, pavimenta, os micro-poros e outros defeitos, impedindo a passagem de SBF e, consequentemente, inibindo a corrosão.

Ambos os revestimentos produzidos com 2000 Hz, têm valores nobres de potencial, -0,85 V para unipolar e -1,31V vs. Ag/AgCl para bipolar, o que já nos dá a percepção do aumento da resistência à corrosão com o aumento da frequência aplicada durante os tratamentos de PEO. O revestimento unipolar tem OCP estável até 490 s, seguido de um pequeno aumento de 40 mV e então uma queda brusca intensa. O mesmo comportamento é observado entre 697 s e 1129 s. Neste contexto, as flutuações do OCP, demarcadas por letras na curva de 2000 Hz (figura 23.a), se dá pelos seguintes eventos: os poros da camada externa são preenchidos pelo SBF, (a), o qual dissolve a parte interna dos poros, (b), os quais apresentam uma grande quantidade de defeitos estruturais interno (*cross-section* exibido na figura 19). Posteriormente à dissolução redutiva parcial, os produtos de corrosão bloqueiam a permeação de mais eletrólitos (c), estabilizando brevemente o OCP. Entretanto, logo, mais SBF penetra o filme (d) e acaba por corroer grande parte do revestimento (e). Em seguida, a sucessiva saturação de eletrólitos e produtos de corrosão geram uma leve flutuação de potencial (f) até o fim da análise. O comportamento da amostra 2000Hz unipolar em SBF é ilustrado na figura 24.

Figura 24. Esquematização do preenchimento dos poros por SBF e posterior bloqueio dos poros por produtos de corrosão.



Fonte: A autora.

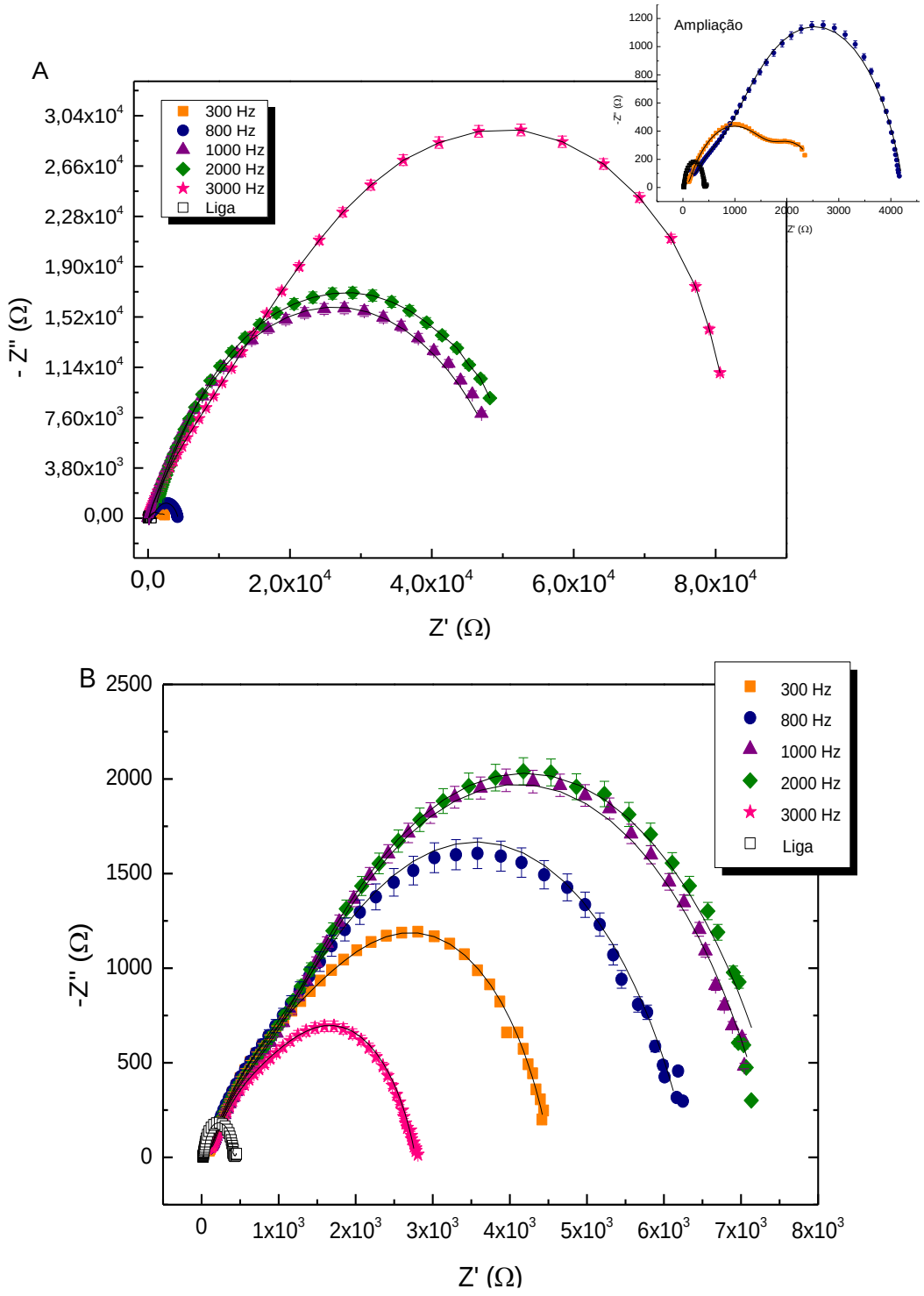
Os mesmos processos eletroquímicos exibido pelo filme 2000 Hz unipolar são vistos na curva de 300 Hz bipolar. Porém, as pequenas flutuações de OCP ocorrem por um tempo maior antes da queda de potencial (primeira dissolução redutiva parcial), se comparado à amostra 2000 Hz unipolar (início da curva até o ponto a). Este efeito pode ser atribuído aos diâmetros menores de poros e menor quantidade de defeitos estruturais na superfície do filme bipolar.

Em regime unipolar, a amostra de 3000 Hz começa com um potencial maior (-0,093 V vs. Ag/Ag/Cl) em relação à mesma frequência em modo bipolar (-1,44 V vs. Ag/AgCl). Todavia, em ambos os modos de corrente os revestimentos demonstram boa estabilidade química. Nos primeiros 297 s, o SBF permeia os poros, porém, sem que haja corrosão interna, criando desta forma, uma barreira contra eletrólitos sobressalentes. Baixas dissoluções do filme pode ser a razão para as ligeiras oscilações de OCP entre 297 e 1131 s.

5.1.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os diagramas de Nyquist, exibindo as impedâncias real e imaginária dos revestimentos formados com variadas frequências são mostrados na figura 25.

Figura 25. Diagramas de Nyquist das amostras produzidas com variação de frequência em modo unipolar a), e bipolar b). As linhas sólidas indicam as curvas simuladas por circuitos eletroquímicos.



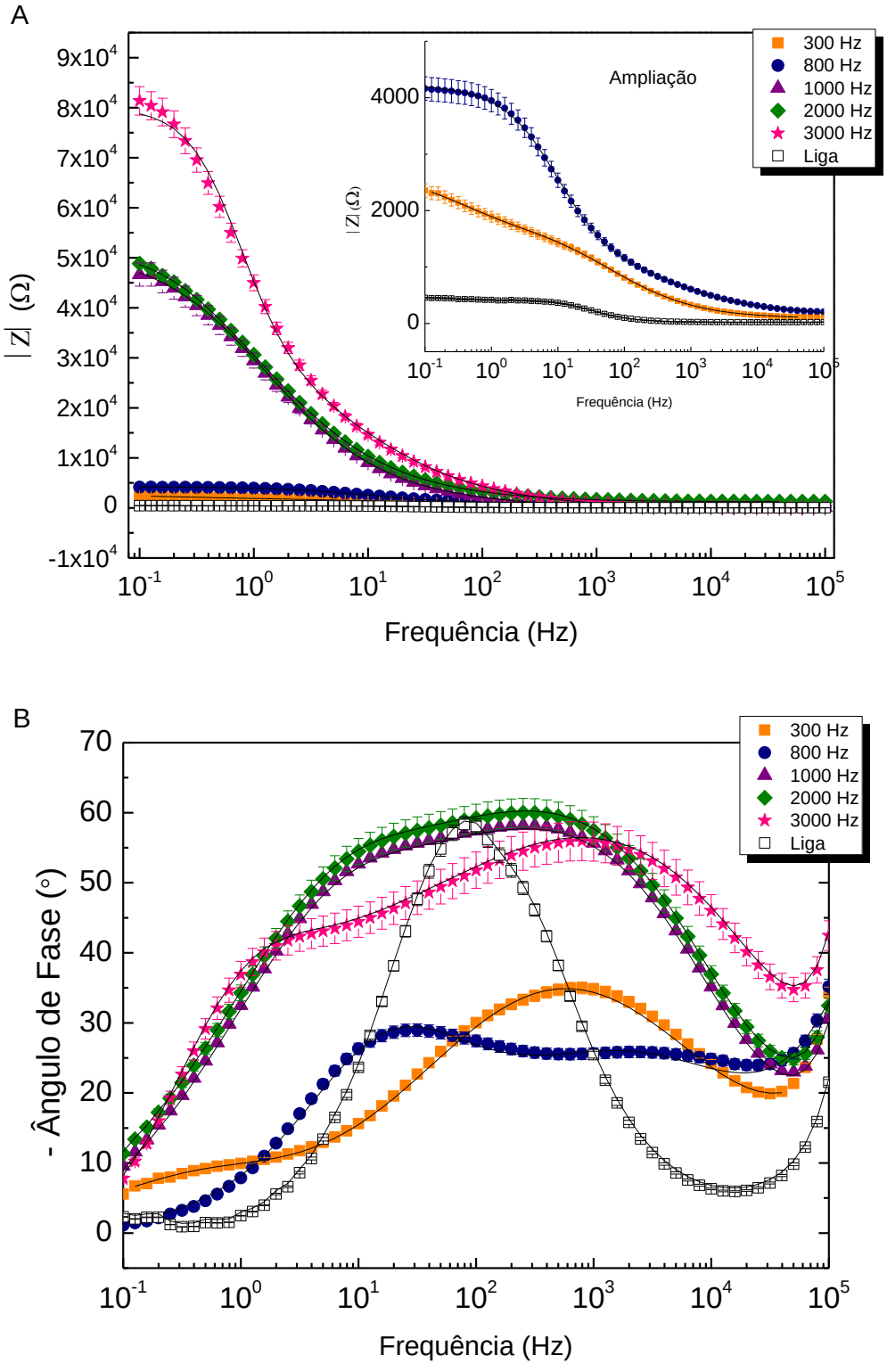
A liga sem revestimento, apresenta um semi-círculo (ampliação no diagrama 25. a), cujo pequeno diâmetro demonstra a baixa impedância do filme.[89] Em baixas

frequências (BF) (3,1-0,3 Hz), é observado um espalhamento dos pontos em consequência da presença de algumas cargas elétricas na superfície, remanescentes das reações de corrosão.[41] As amostras de 300 e 800 Hz- unipolar indicam dois arcos capacitivos. Para 300 Hz o primeiro semi-círculo, em altas frequências (AF) é mais largo que o arco em BF, apontando que as camadas, externa e intermediária compacta são as maiores responsáveis na proteção contra ataques químicos. Em contrapartida, o segundo arco pode ser associado à transferência de cargas na região de interface revestimento/ substrato.[29] Os filmes de 1000, 2000 e 3000 Hz unipolar formam arcos únicos, cujos diâmetros aumentam com o aumento da frequência aplicada durante a oxidação eletrolítica. Essa tendência manifesta o aumento da resistência à corrosão das amostras com o aumento da frequência de pulsos

Os filmes produzidos com frequências de tratamento diversas com corrente bipolar (figura 25.b) são formados por um único arco que, como em modo unipolar, se alargam com o aumento da frequência dos pulsos, com exceção de 3000 Hz- unipolar. Embora seja conhecido que os arcos capacitivos são resultados das transferências de cargas e efeitos intrínsecos do revestimento, ainda não é possível revelar os processos eletroquímicos envolvidos apenas pela análise dos diagramas de Nyquist.

O módulo de impedância, |Z|, e o ângulo de fase, θ, das amostras formadas em modo de corrente unipolar são mostrados na figura 26.

Figura 26. Diagramas de Bode dos revestimentos produzidas com frequências variadas, em modo de corrente unipolar, a) módulo de impedância e, b) ângulo de fase. As linhas sólidas indicam as curvas simuladas por circuitos eletroquímicos.



Uma vez que, para o diagrama de Bode, os dados em AF são provenientes das camadas externas dos filmes e as impedâncias em BF são designadas para as

camadas internas, seu estudo permite compreender melhor o desempenho protetivo dos revestimentos produzidos por PEO.

A liga AZ31-não tratada, possui o menor valor de impedância, em torno de 435Ω, revelando sua baixíssima resistência à corrosão do metal. Logo que imerso em SBF, o processo de corrosão se dá pelas reações anteriormente apresentadas nas equações, 5, 6, 7 e 47. [90,91]

A dissolução química da liga é inevitável quando imersa em SBF, resultando na corrosão espontânea da superfície (equação 5), formando ânions Mg^{+}. Estes íons, por conta de sua alta reatividade, são oxidados para Mg^{2+} pelas reações de evolução de hidrogênio (representados por $H_2\uparrow$). Levando em conta que a taxa de reação da dissolução anódica é a taxa determinante no processo, a concentração de Mg^{+} é inferior à concentração dos íons Mg^{2+}. [91]

Logo nos primeiros momentos da imersão do metal em SBF, uma camada de $Mg(OH)_2$ é formada sob o substrato. Este filme se torna mais espesso com o passar do tempo, uma vez que as áreas livres da liga vão sendo, gradualmente, cobertas e os eletrólitos penetram através do filme.[90] Entretanto, os íons cloretos, Cl^{-}, presentes na solução tendem a corroer o filme de $Mg(OH)_2$, seguindo a reação: [15,90,91,92]

$$Mg(OH)_2 + 2Cl^{-} \rightarrow Mg(Cl)_2 + 2OH^{-}$$

Neste estágio, os processos de formação e dissolução de $Mg(OH)_2$ se equilibram até um ponto crítico onde filme compacto para de crescer. Os defeitos estruturais da superfície então, tornam o substrato vulnerável, levando à corrosão da liga-como recebida.[90] Observado o diagrama de Bode, a região de alta frequência ($4x10^4 – 10^5$ Hz) indica a resistência à corrosão da liga AZ31 sem tratamento. Entre 42.706 e 46.009 Hz, o ligeiro aumento da impedância pode ser atribuído à formação gradual do hidróxido de magnésio. Este novo filme aumento o |Z| da liga, mantendo sua integridade até o final do experimento.

Assim como mostrado nos diagramas de Nyquist (figura 25.b), os gráficos de |Z| apontam o aumento da impedância conforme o aumento da frequência de tratamento. O mesmo efeito foi observado por Song et al.[23,93] Apesar do baixo valor de |Z| (2.270 Ω), o revestimento com 300 Hz- unipolar, já indica uma resistência à

corrosão bastante superior à liga-como recebida. Aumentando a frequência de pulso para 800 Hz, a impedância sobe para 4.5700 Ω e analisando seu gráfico de ângulo de fase (figura 26.b) fica evidente a diferença de comportamento anti-corrosivo, em relação à amostra 300 Hz- unipolar. Todas as curvas de θ foram derivadas para melhor compreensão de seu comportamento.

De acordo com a figura 26.a), o ponto máximo do ângulo de fase da amostra 800 Hz- unipolar, 28º, se encontra na região de média/ baixa frequência (52 -13Hz). Este comportamento indica que a camada intermediária compacta atua como principal barreira contra as espécies corrosivas.

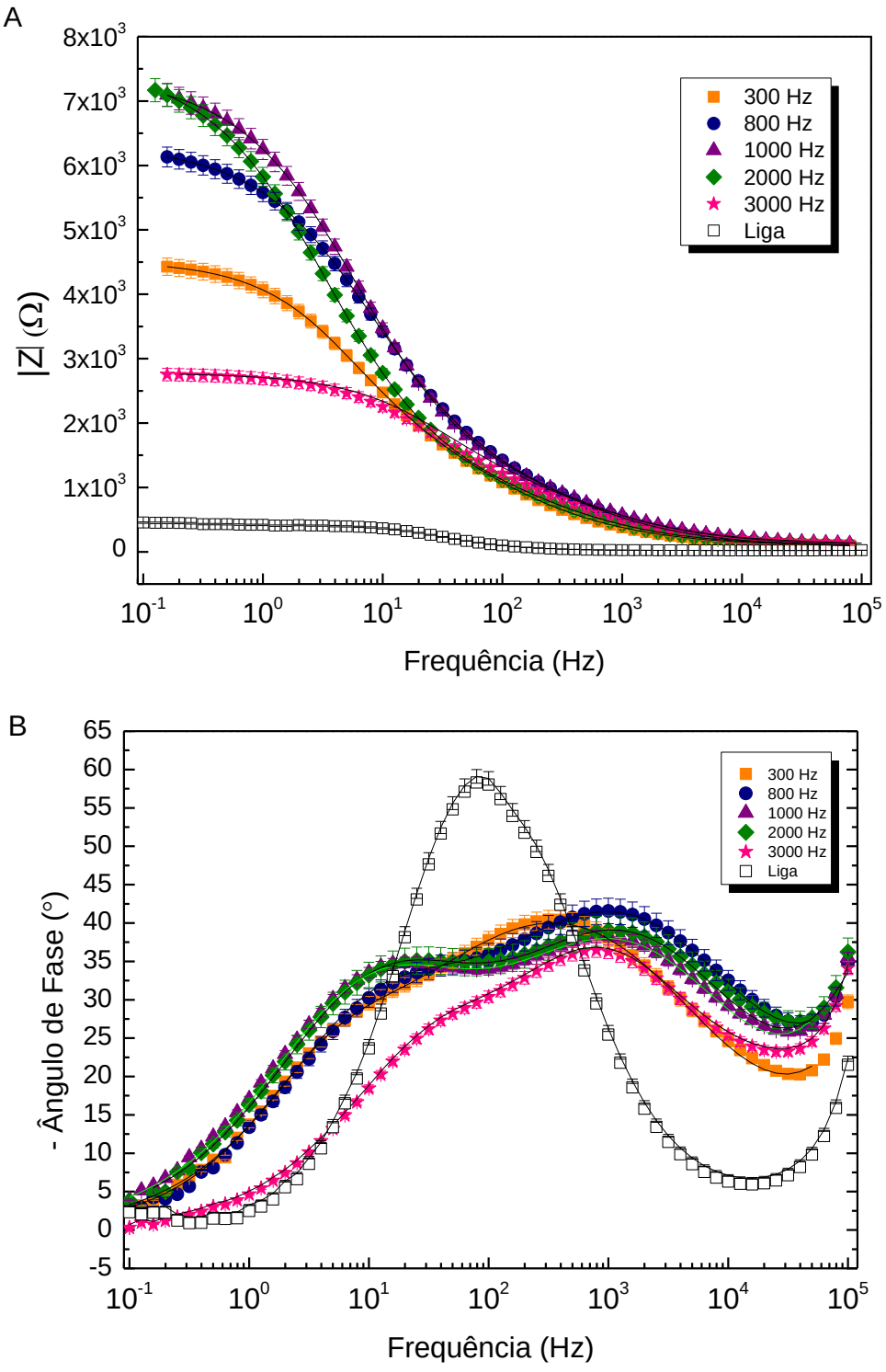
Revestimentos criados com 1000 e 2000 Hz, em modo unipolar, têm valores muito próximos de |Z|, 46.000 Ω para 1000 Hz e 49.000 Ω para 2000 Hz. Seus ângulos de fases também são similares, com máximos de 58º e 60º para 1000 e 2000 Hz, respectivamente. A amostra de 3000 Hz- unipolar possui o maior valor de impedância, 81.700 Ω, se mostrando como melhor opção de frequência de tratamento para corrente unipolar.

A resistência à corrosão de um revestimento é governada pela espessura, morfologia da superfície e sua composição química.[3,27,42,43,46,52,83,86] Como mostrado na figura 18.a), a espessura dos revestimentos aumenta com o aumento da frequência de tratamento, corroborando o crescimento da impedância para as amostras unipolar.

A porosidade e defeitos estruturais facilitam a entrada de eletrólitos corrosivos no filme, acelerando o processo de corrosão. Todavia, como pode ser visto na tabela 6 a porosidade dos revestimentos unipolares aumenta com a frequência aplicada. Neste contexto, pode-se justificar o aumento de |Z| pela alta espessura da camada externa porosa, sendo necessário um tempo maior para que o volume interno dos poros seja saturado com SBF. Esse comportamento é justificado pelas curvas de impedância, que apontam valores constantes por uma larga faixa de frequência (10^5-10^2 Hz).[35]

A figura 27 exibe os gráficos de Bode das amostras com frequências de tratamento variadas, em modo de tensão bipolar.

Figura 27. Diagramas de Bode das amostras com produzidas com frequências de tratamento variadas, em modo bipolar. a) Módulo de impedância e, b) ângulo de fase.

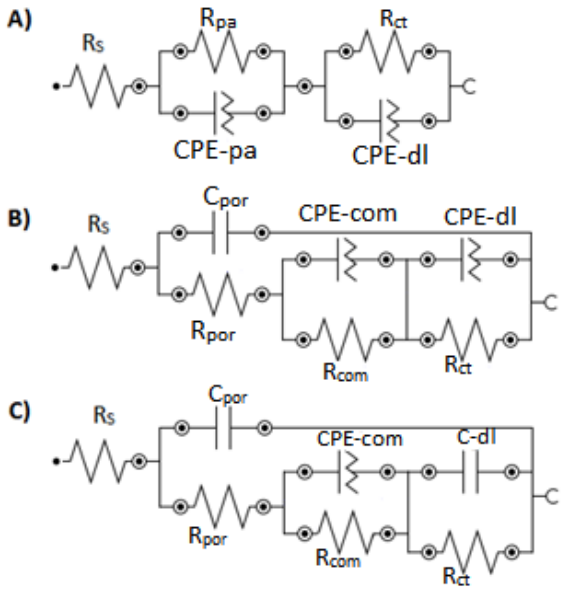


Com exceção da amostra 3000 Hz- bipolar, o aumento da impedância é observado com o aumento da frequência aplicada durante a oxidação eletrolítica. O revestimento 300 Hz-bipolar indica |Z| de 4.420 Ω, valor um pouco superior à mesma

frequência em modo unipolar. Este comportamento pode ser atribuído à espessura do filme bipolar, 800 Hz, que é quase o dobro em relação ao revestimento unipolar. Filmes produzidos com 800, 1000 e 2000 Hz têm impedâncias de 6.161, 7.040 e 7.264Ω, respectivamente. Ao contrário do esperado, o revestimento 3000Hz- bipolar demonstrou |Z| de 2.723 Ω. A queda intensa de impedância pode ser relacionada à grande densidade de poros (13,46% da área superficial) e trincas (figura 17.e). Seu ângulo de fase exibe um máximo em 36º na região de altas frequências.

Os espectros de impedância também foram analisados através de circuitos eletroquímicos, (CEQ), permitindo uma visão quantitativa dos processos eletroquímicos envolvidos. Na literatura, para materiais tratados por PEO, CEQ com duas constantes de tempo são amplamente utilizados.[22,27,42,46,90] Entretanto, Gu et al. propôs circuitos mais complexos, formados por três constantes de tempo.[3,22,43] No presente trabalho, diversos circuitos eletroquímicos foram utilizados com o intuito de garantir o melhor ajuste, menores valores de χ^2 e de porcentagem de erro de cada elemento, além de representar processos eletroquímicos que correspondam à realidade do sistema. Os CEQ's empregados para as amostras tratadas com variações de frequência de pulsos são mostrados na figura 28.

Figura 28. Circuitos eletroquímicos utilizados na análise das amostras tratadas com variação de frequência de pulso.



Fonte: A Autora.

O circuito eletroquímico A, representa o processo de corrosão da liga AZ31 sem tratamento. Equivalente aos outros circuitos, R_s, se refere à resistência da solução (SBF) entre a amostra e o eletrodo de referência. R_{pa} e CPE-pa estão relacionados ao filme de óxido passivo, formado naturalmente, sobre o substrato. A resistência à transferência de cargas na região da dupla-camada, ou seja, o filme fino e denso na interface liga/ camada interna compacta (ou óxido nativo), é denominado R_{ct}, enquanto que CPE-dl relata a capacitância dispersa dessa região. Para os CEQ B e C, R_{por} e C_{por}/ CPE-por, ilustram a resistência e capacitância da camada externa porosa. As propriedades da camada intermediária compacta, são descritas por R_{com} e CPE-com. O elemento de fase constante, CPE, (do inglês *constant phase element*) expressa a reatividade da superfície, rugosidade, porosidade, e a distribuição da corrente e potencial associados à geometria da amostra.[41,42,90] Considerando as heterogeneidades dos revestimentos e a distribuição dos tempos de relaxação, a substituição de um elemento capacitor absoluto por um CPE, permite um ajuste melhor entre os dados experimentais e teóricos. Dependendo do valor do índice, *n*, o CPE pode apresentar comportamento puramente resistivo (n=0), puramente capacitivo (n=1), difusão de espécies (n=0,25-0,5) ou indutivo (n=-1).[42] Para todos os revestimentos da série de variação de frequência de tratamento, seja em modo unipolar ou bipolar, o valor *n* variou entre 0,54 e 0,89, apontando a pobre uniformidade dos filmes.[94] Com a finalidade de ampliar a exploração dos resultados obtidos, CPE foi convertido para capacitância, *C*, por,

$$C_x = \frac{(R_x.CPE_x)^{1/n}}{R_x} \tag{48}$$

onde, *R* é a resistência, CPE, é o elemento de fase constante, e, *n* é o índice do CPE.[95,96,97,98,99]

Os valores dos componentes do circuito eletroquímico empregado no ajuste da liga AZ31- como recebida, bem como o erro e χ^2 são mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Resultados do ajuste de EIS da liga AZ31 sem filme.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{pa} (Ω/cm^2)	C_{pa} (nF/cm^2)	R_{ct} (Ω/cm^2)	C_{dl} (nF/cm^2)	χ^2
Liga AZ31	20 (± 0,08)	401,36 (±2,76)	$1,88x10^4$ (±556)	123,0 (±10,1)	321 (±28,5)	$2,8x10^{-3}$

R_s não representa nenhum processo envolvendo o eletrodo, sendo que seu valor depende, principalmente, da geometria da célula eletroquímica.[42] Nos CEQ estudados, R_s foi fixado em 20 Ω, condutividade da solução determinada antes do ensaio de corrosão. O baixo valor de R_s indica a alta condutividade elétrica do SBF.[22] Como descrito anteriormente, logo que imerso em SBF, um filme de $Mg(OH)_2$ é formado, impedindo a penetração de eletrólitos pelo substrato. Essa tendência é observada por R_{pa}, que é, aproximadamente, quatro vezes maior que a resistência da liga, R_{ct}, validando que a camada de óxido passivo é o maior responsável pelo aumento da resistência à corrosão da liga. Para distribuições das constantes de tempo onde a constante dielétrica é independente da posição, a capacitância pode ser relacionada à espessura dos filmes por,[97,99]

$$C_{eff} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon A}{d} \tag{49}$$

sendo, ε_0, a permissividade do vácuo ($8,854x10^{-14}$ F/cm), ε, é a constante dielétrica do MgO (ε= 10),[99] *A*, é a área e, *d*, a espessura. Através dessa relação é possível saber a espessura de cada camada do revestimento. Desta forma, a liga-como recebida apresentou uma camada extremamente fina de óxido passivo, $4,23x10^{-9}$ nm, justificando sua pobre resistência à corrosão. Obviamente esta espessura calculada é uma estimativa, uma vez que a capacitância coletada é limitada pela resolução do equipamento.

As curvas de |Z| dos revestimentos produzidos com 300 e 800 Hz-unipolar foram ajustados através do circuito 26.b), enquanto que para 1000, 2000 e 3000 Hz-unipolar, melhores resultados foram obtidos pelo CEQ 38.c). Os resultados obtidos são indicados na tabela 11.

Tabela 11. Resultados dos circuitos equivalentes das amostras criadas com variadas frequências de tratamento em modo unipolar.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{por} (Ω/cm^2)	C_{por} (nF/cm^2)	R_{com} ($k\Omega/cm^2$)	C_{com} ($\mu F/cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega/cm^2$)	χ^2
300 Hz	20 (±0,08)	79,0 (±1,6)	6,5 (±0,09)	0,93 (±0,02)	$2,15x10^4$ (±66,6)	2,0 (±0,06)	1,6 (±0,01)	10^{-3}
800 Hz	20 (±0,08)	181,0 (±8,7)	4,4 (±0,4)	3,2 (±0,08)	6,4 (±0,18)	0,33 (±0,008)	0,8 (±0,02)	10^{-3}
1000 Hz	20 (±0,08)	52,3 (±3,3)	4,2 (±0,15)	47,1 (±2,8)	3,1 (±0,13)	0,09 (±0,002)	5,0 (±0,1)	10^{-3}
2000 Hz	20 (±0,08)	51,4 (±1,0)	4,4 (±0,2)	47,15 (±1,8)	3,14 (±0,06)	0,035 (±0,004)	5,3 (±0,12)	10^{-3}
3000 Hz	20 (±0,08)	110,0 (±13,0)	8,0 (±0,4)	79,0 (±1,5)	4,5 (±0,26)	3,3 (±0,1)	10,2 (±0,17)	10^{-3}

Através dos ajustes das curvas de impedância, percebe-se que a camada externa porosa tem pouco efeito sobre a resistência à corrosão, sendo o baixo valor de R_{por}, associado aos poros preenchidos por SBF.[29] O maior valor de R_{por} da amostra 800 Hz-unipolar pode ser justificado pelos maiores diâmetros dos poros. O significado físico de R_{por} é dado por,

$$R_{por} = \rho \frac{d}{A} \tag{50}$$

onde, ρ é a resistividade dos eletrólitos nos poros, d, e, A, são a profundidade média e diâmetro dos poros, respectivamente.[86,93] Desta forma, fica evidente que quanto maior o poro, menor R_{por}. O alto valor de C_{por} para 3000 Hz- unipolar pode ser associado à maior quantidade de poros presentes na superfície do revestimento.[88]

A camada intermediária, R_{com}, se mostrou mais efetiva como barreira protetora contra a permeação do SBF, sendo que para todas as amostras, a camada intermediária compacta apresentou maior resistência se comparadas à R_{por}. Com exceção de 3000Hz- unipolar, R_{com}, aumenta com o aumento da frequência de tratamento, o que pode ser relacionado com o aumento da espessura dos filmes. Segundo Ko et al. (2010), o aumento da porcentagem de fase MgO na estrutura do revestimento otimiza a resistência à corrosão do material.[25] Considerando que baixas frequências de pulsos implicam em descargas mais intensas, quanto menor a frequência aplicada mais porosa será a camada intermediária. Este comportamento justifica a baixa resistência da camada intermediária do revestimento formado com frequência de 300Hz em modo de corrente unipolar. Neste mesmo contexto, é

observado os altos valores de C_{com}, indicando um número maior de poros cobertos com $Mg(OH)_2$.[100] O revestimento 3000 Hz-unipolar exibe o menor R_{com}, porém, tem a maior R_{ct}, elucidando que as camadas internas têm o papel principal na resistência à corrosão da amostra. Apesar de ser mais fino, se comparado aos filmes de 1000 e 2000 Hz, a amostra de 3000 Hz tem maior quantidade de cristais de MgO e, consequentemente, maior grau de cristalinidade. O aumento da cristalinidade provém maior compactação da estrutura, dificultando a permeação dos eletrólitos do SBF. A resistência à transferência de carga é o parâmetro determinante no comportamento eletroquímico das amostras. Quanto maior R_{ct}, maior a resistência à corrosão, logo, 3000 Hz se apresenta como melhor frequência de tratamento para corrente unipolar. Esta conclusão valida as observações feitas a partir dos gráficos de impedância eletroquímica.

Os gráficos de impedância dos revestimentos criados com variação de frequência de pulsos, em modo de tensão bipolar, foram ajustados utilizado o circuito 28.b). Os resultados são mostrados na tabela 12.

Tabela 12. Resultados dos circuitos equivalentes das amostras criadas com variadas frequências de tratamento em modo bipolar.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{por} (Ω/cm^2)	C_{por} (nF/cm^2)	R_{com} ($k\Omega/cm^2$)	C_{com} ($\mu F/cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega/cm^2$)	χ^2
300 Hz	20 (±0,08)	75,0 (±2,5)	10 (±0,1)	2,7 (±0,05)	21 (±0,3)	2,3 (±0,05)	1,7 (±0,1)	10^{-4}
800 Hz	20 (±0,08)	71,5 (±1,6)	12 (±0,6)	5,2 (±0,06)	7,8 (±0,2)	88 (±5,5)	1,1 (±0,09)	10^{-3}
1000 Hz	20 (±0,08)	103 (±1,4)	10 (±0,2)	6,4 (±0,06)	8,6 (±0,8)	0,73 (±0,03)	0,8 (±0,03)	10^{-4}
2000 Hz	20 (±0,08)	96,5 (±1,4)	10 (±0,2)	8,1 (±0,4)	0,7 (±0,03)	7,6 (±0,2)	6,6 (±0,1)	10^{-3}
3000 Hz	20 (±0,08)	109,7 (±2,7)	9,1 (±0,2)	1,7 (±0,13)	7,0 (±0,5)	0,83 (±0,03)	0,95 (±0,02)	10^{-4}

Os revestimentos produzidos com baixas frequências de tratamento, em modo bipolar, apresentam menores R_{por}, em relação às amostras 300 e 800 Hz- unipolar. Por outro lado, para as amostras 1000, 2000 e 3000 Hz, R_{por} é superior às mesmas frequências com corrente unipolar. Esse comportamento é justificado pela maior

quantidade de poros presentes e preenchidos por SBF. As camadas intermediárias apresentam maior resistência à passagem de eletrólitos. Uma vez que R_{com} de 300 e 800 Hz bipolar, são maiores que R_{com} em modo unipolar, compreende-se que há mais poros internos. Os altos valores de C_{com} corroboram essa situação. Quando comparadas às mesmas frequências em corrente unipolar, R_{com} apresentam valores bastante inferiores, o que pode ser justificado pela maior quantidade de poros. Assim, seu efeito de barreira contra eletrólitos corrosivos é atribuído, principalmente, às maiores espessuras dos filmes bipolares. A aplicação de um campo elétrico ao sistema gera a transferência de elétrons entre a solução e o eletrodo de trabalho. Este efeito tem como consequência, a formação de uma dupla-camada na interface revestimento/liga.[101] A amostra produzida com 2000 Hz, em modo bipolar, apresentou o maior R_{ct}, se mostrando como melhor opção de frequência de pulsos para as condições empregadas durante a oxidação eletrolítica. Juntamente à alta espessura do revestimento 2000 Hz- bipolar, o alto grau de cristalinidade defere maior compactação à estrutura deste filme. Srinivasan et al. (2010), relatou que a fase cristalina é um fator importante no aumento da resistência à corrosão da liga AM50, e a fase ferringtonita tem um papel importante como barreira.[51] Desta forma, a presença de uma boa quantidade de $Mg_3(PO_4)_2$ na amostra criada com 2000 Hz e corrente bipolar, também contribui para seu alto valor de impedância.

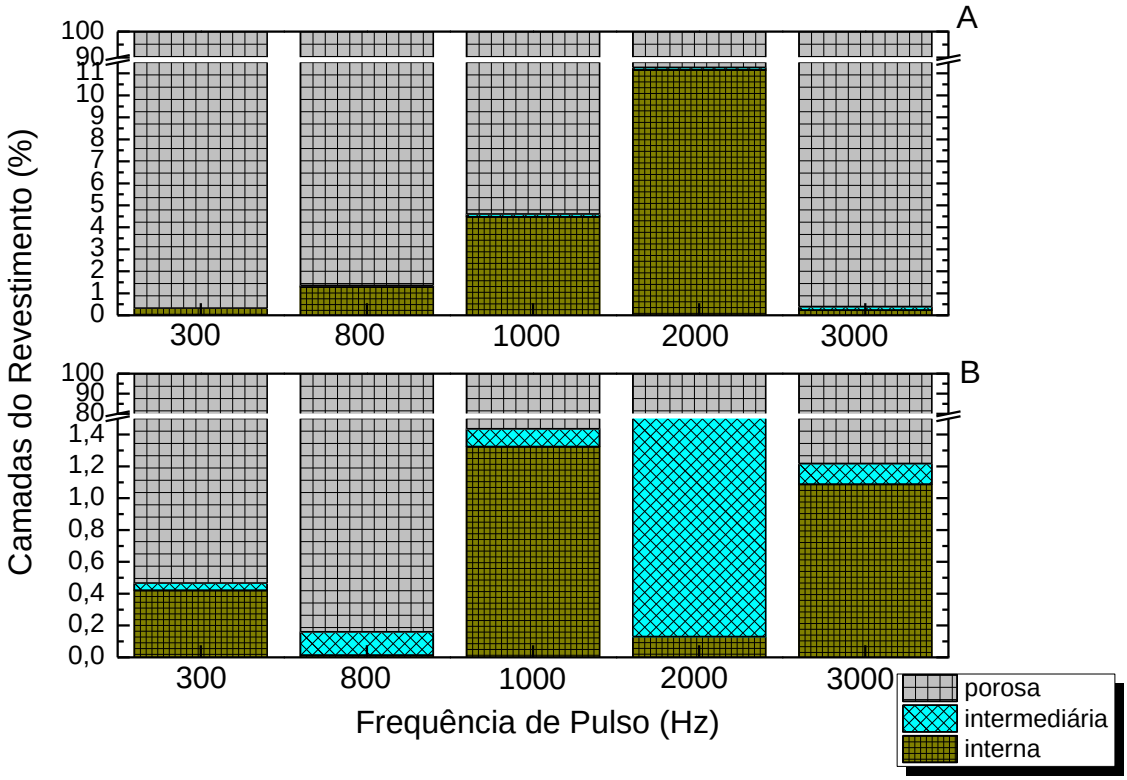
A espessura de cada camada constituinte dos revestimentos foi calculada através da equação 49. Para este cálculo, a constante dielétrica, ε, foi determinada por Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) e estes valores são mostrados na tabela 13. A constante dielétrica do MgO cristalino equivale à 10 F/m, entretanto, os revestimentos produzidos neste trabalho apresentaram outras fases cristalinas, além de defeitos estruturais, acarretando na variação da grandeza ε. Zimmer et al. (2017), obteve constantes dielétricas superiores ao MgO cristalino e sugeriu que estes desvios foram causados pela baixa cristalinidade e alta rugosidade dos revestimentos.[99]

Tabela 13. Constantes dielétricas dos revestimentos, criados em modo (azul) unipolar e, (rosa) bipolar, com variação de frequência de pulso.

Unipolar	Constante Dielétrica (F/m)	Bipolar	Constante Dielétrica (F/m)
300 Hz	42,6	**300 Hz**	41,9
800 Hz	23,2	**800 Hz**	72,6
1000 Hz	82,9	**1000 Hz**	55,2
2000 Hz	23,6	**2000 Hz**	972,0
3000 Hz	53,7	**3000 Hz**	41,6

As espessuras de cada camada dos revestimentos são apresentadas na figura 29.

Figura 29. Espessuras das camadas constituintes dos revestimentos criados com variação de frequência de pulso, a) modo unipolar, e, b) modo bipolar.



Os valores de espessuras calculados a partir dos dados de impedância devem ser interpretados como sendo a espessura de uma área de alta resistividade que pode ser detectada por EIS.[97] Além do mais, considerando o fato de que as reações de corrosão levam à dissolução e perda de massa da amostra, as espessuras apresentadas na figura 29 são uma estimativa após 30 minutos de imersão em SBF.

Durante a oxidação eletrolítica, as descargas de tipo B levam ao crescimento do filme, todavia, ao atingir uma espessura crítica, as descargas deixam de otimizar e passam a destruir parcialmente os filmes.[102] Isto resulta em uma camada externa porosa espessa, fato validado pelos resultados exibidos nas figuras 14.c) e 17.a)

Em regime unipolar, as camadas intermediárias e internas se tornam mais densas com o aumento da frequência de tratamento, com exceção de 3000 Hz, o que pode ser resultado do intervalo de tempo maior de resfriamento do óxido fundido. O revestimento de 3000Hz- unipolar é constituído por uma espessa camada externa porosa, com poros de alto volume interno (alto R_{por}) pavimentados por MgO e $Mg(OH)_2$. Quando os eletrólitos de SBF atravessam a camada porosa, atingem uma camada intermediária espessa e compacta, formada preferencialmente por MgO cristalino. O filme de MgO, da amostra 3000 Hz, na interface substrato/camada intermediária se mostrou o mais espesso dentre a série unipolar, atribuindo uma alta resistência à transferência de cargas ao material.

Os revestimentos produzidos em modo bipolar têm camadas intermediárias compactas mais espessas em relação aos seus pares unipolares, o que é justificado pela redução da intensidade das descargas e pelo aumento do meio-ciclo *off*, que leva ao aumento do tempo de resfriamento do óxido. A menor espessura da camada externa é uma consequência de poros finos e rasos recobertos durante o período de medição de OCP. A amostra bipolar de 2000 Hz apresentou uma camada externa porosa espessa e uma camada intermediária compacta densa de baixa porosidade e alta resistência (8,14 $k\Omega/cm^2$). Apesar de ser a mais fina, a camada interna se mostrou altamente resistente à passagem de SBF (6,6 $k\Omega/cm^2$), o que sugere uma alta cristalinidade desta região.

Neste cenário, é possível constatar que o espessamento das camadas intermediárias e internas compactas são parâmetros positivos para o aprimoramento da resistência à corrosão para ligas de Mg tratadas por PEO.

A resistência à polarização pode ser obtida através do ajuste não-linear de quadrados-mínimos, e é um parâmetro comumente utilizado na avaliação de resistência à corrosão.[3,4,22,41] Muitas vezes R_p é tomado como R_{ct}, um erro grave que compromete a confiabilidade de alguns trabalhos. A R_{ct} mede as mudanças de corrente causadas pelas oscilações de potencial da dupla-camada, mantendo as condições da superfície constantes.[103] Ou seja, R_{ct} é uma resistência pura que manifesta as cinéticas heterogêneas de transferência de cargas na dupla-camada.[67] Por outro lado, a R_p, mede a resistência à passagem de corrente quando o potencial é aplicado lentamente levando a alterações na superfície.[103] A resistência à polarização foi calculada pela equação adaptada de Gao et al (2014),[41] e King et al (2014)[104] para os CEQ empregados neste trabalho,

$$R_p = \left(\frac{1}{R_{por}+R_{com}+R_{ct}}\right)^{-1} \quad (51)$$

Para a liga AZ31 sem tratamento, R_p foi determinado por,

$$R_p = R_{pa} + R_{ct} \quad (52)$$

De acordo com Macdonalds e Barsoukov, (2005) os dados utilizados para determinar R_p são independentes da técnica empregada para medição, tornando possível o cálculo de R_p por vários métodos, o que atribui maior confiabilidade aos mecanismos propostos.[62] Os diagramas de Nyquist, assim como os circuitos eletroquímicos, foram utilizados para a determinação de R_p.[62,67,104] O uso da transformada de Kramers-Krönig (KK) valida os dados de |Z| para um sistema linear com um longo intervalo de frequência, por:

$$R_p = \left(\frac{2}{\pi}\right)\int_0^{\infty} \frac{Z''(X)}{X}\,dx \quad (53)$$

onde *X* é a frequência.[62] A validação dos ajustes por CEQ foi realizada através de KK, e R_p foi calculado a partir da intersecção dos eixos Z" (Nyquist), em pontos de alta e baixa frequências. A precisão do KK é válida quando o erro entre os dados

experimentais e “transformados” é <1%. Os valores de Rp são exibidos na figura 30 e os valores de erro estão dispostos na tabela 14.

Figura 30. Resistência à polarização dos revestimentos formados com variação de frequência de pulsos.

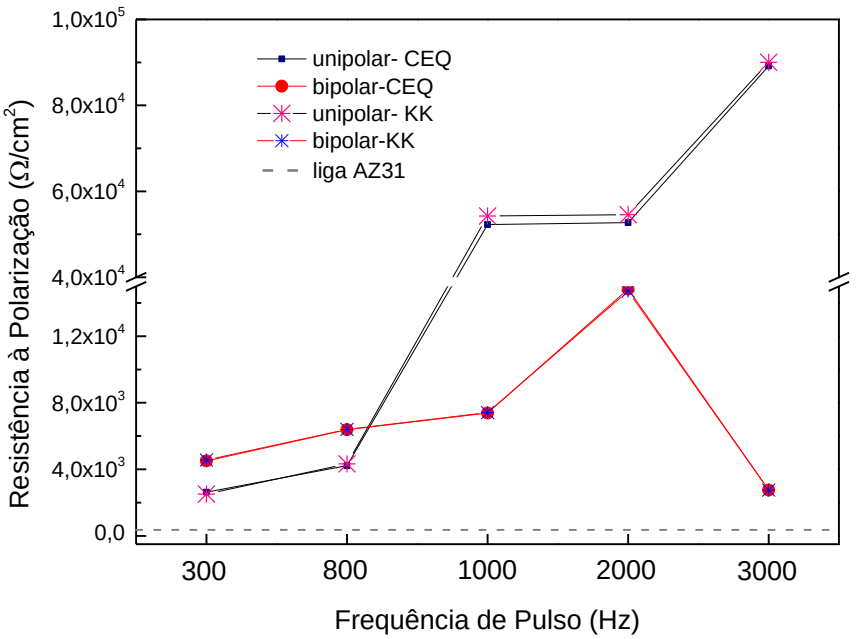


Tabela 14. Erros da transformada de Kramers-Krönig para as amostras produzidas com variação de frequência de trabalho, em modo unipolar (azul) e bipolar (rosa).

	Erro Z’ (%)	Erro Z” (%)	Erro Z’ (%)	Erro Z” (%)	Z’ X^2	Z” X^2	Z’ X^2	Z” X^2
300 Hz	0,0039	0,011	0,0016	0,0041	$1,8x10^{-9}$	$1x10^{-9}$	$7x10^{-10}$	$1x10^{-9}$
800 Hz	0,0015	0,0041	0,0021	0,004	$6x10^{-10}$	$9x10^{-10}$	$8x10^{-10}$	$1x10^{-9}$
1000Hz	0,0021	0,004	0,0018	0,004	$8x10^{-10}$	$2x10^{-9}$	$8x10^{-10}$	$1x10^{-9}$
2000Hz	0,0024	0,004	0,001	0,003	$8x10^{-10}$	$1x10^{-9}$	$4x10^{-10}$	$1x10^{-10}$
3000Hz	0,0017	0,0024	0,0025	0,009	$5x10^{-10}$	$6x10^{-10}$	$1x10^{-10}$	$1x10^{-9}$

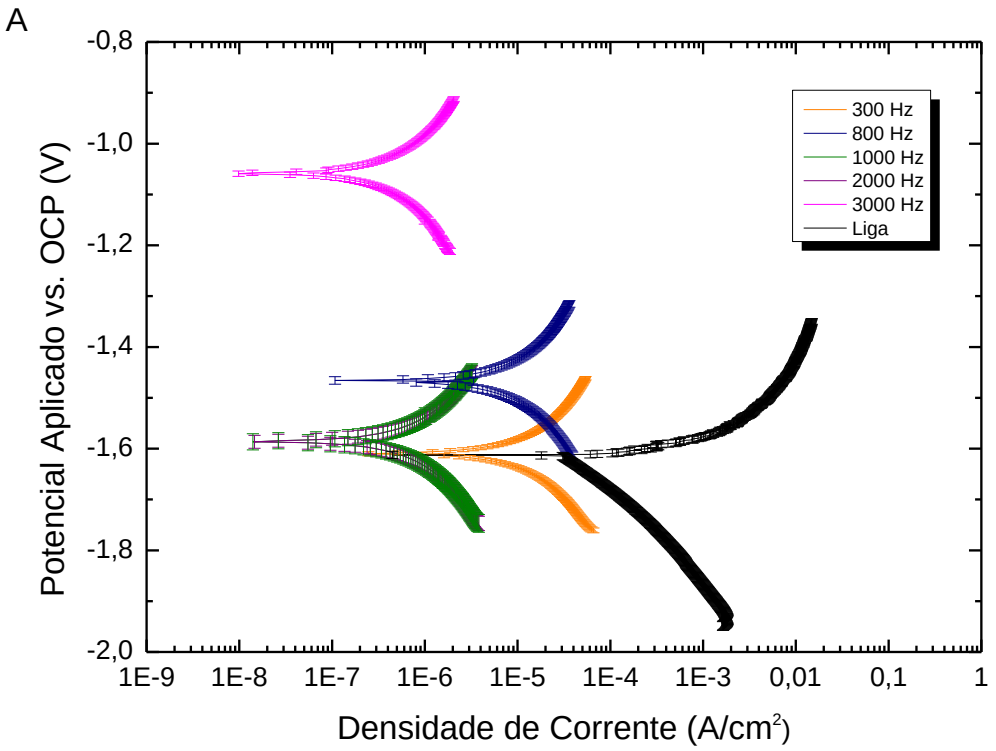
As diferenças entre os valores de R_p calculados pela equação 66 e por KK são mínimas, sugerindo a alta confiabilidade nos ajustes dos CEQ’s.[104] Para baixas frequências de tratamento, o regime de corrente bipolar produziu filmes com maior R_p, enquanto que para altas frequências, maiores R_p são observados para corrente

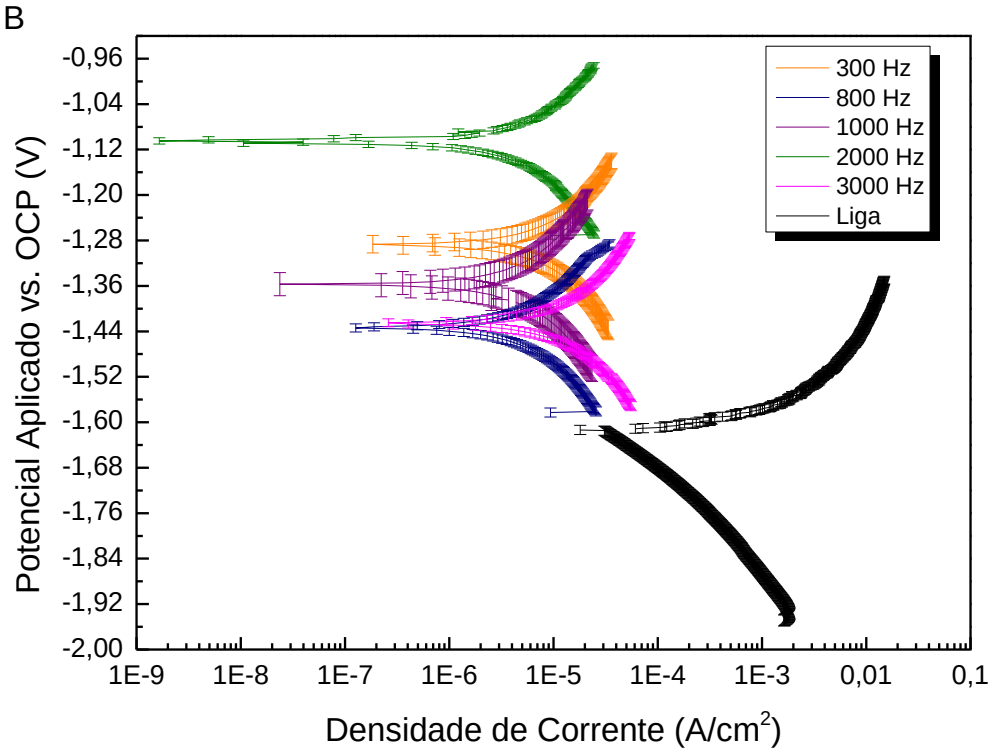
unipolar. Com exceção da amostra de 3000Hz-bipolar, o aumento de R_p é acarretado pelo aumento de frequência dos pulsos. Comparando os dois regimes de corrente, fica evidente que os revestimentos formados em modo unipolar são mais eficientes contra a corrosão.

5.1.3.3 Polarização Potenciostática

A figura 31 demonstra as curvas de polarização dos revestimentos formados com diversas frequências de tratamento.

Figura 31. Curvas de polarização potenciostática dos revestimentos formados com variadas frequências de tratamento em modo a) unipolar, e, b) bipolar.

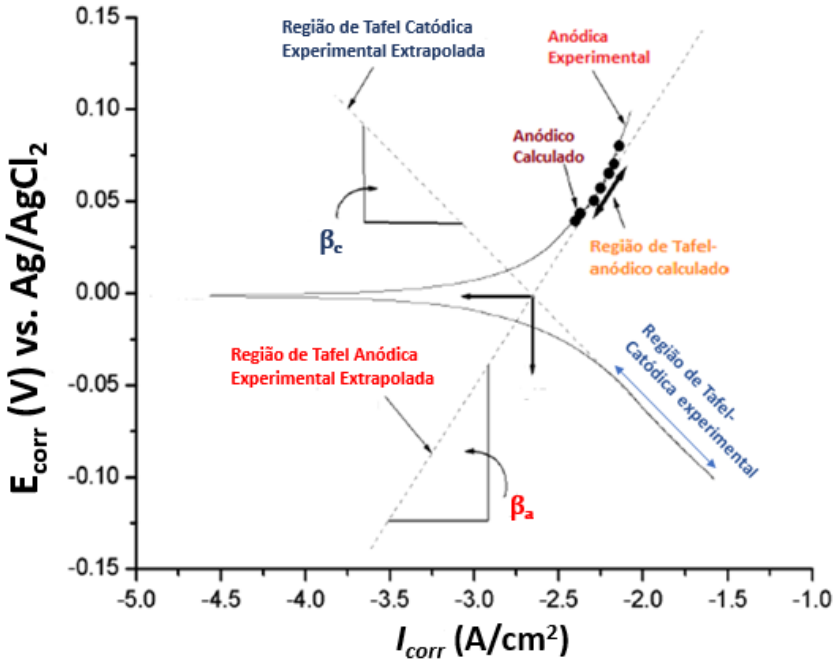




Como é visto nas curvas de polarização, todos os revestimentos apresentam deslocamentos anódicos do potencial de corrosão, E_{corr}, sugere que o OCP corresponde a E_{corr}. Todos os filmes formados por PEO também apresentaram sobrepotenciais superiores à liga- como recebida, indicando que as taxas de reações de oxidação e redução foram retardadas.[101]

No presente trabalho, é evidente a falta de linearidade na parte anódica da curva, exigida para extrapolação de Tafel. Esta situação é consequência da rugosidade, porosidade e formato dos revestimentos. A compensação da falta de linearidade foi realizada de acordo com o procedimento proposto por Amin et al. (2014).[101]

Figura 32. Extrapolação das regiões catódica e anódica de Tafel para curvas com ausência de linearidade.



Fonte: Imagem adaptada da referência [101].

Neste método, as linhas das partes catódica e anódica são estendidas até o potencial abaixo do potencial de corrosão. A densidade de corrente, i_{corr}, é determinada por,

$$i_{corr} = i_a - |i_c| \tag{54}$$

onde, i_a é a corrente da região anódica e, i_c, corrente catódica.[101]

Os parâmetros de cinética eletroquímica de corrosão da liga AZ31 sem revestimento e das amostras produzidas com variação de frequência de pulsos são exibidos nas tabelas 15, 16 e 17.

Tabela 15- Parâmetros de cinética eletroquímica determinados pela extrapolação de Tafel da liga AZ31.

	$\lvert\beta_a\rvert$ (V/dec)	$\lvert\beta_c\rvert$ (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	E_{corr} (V)	R_p (Ω/cm²)
AZ31- como recebida	0,33	0,1621	$4,55x10^{-5}$	-1,61	262,03

Tabela 16- Parâmetros de cinética eletroquímica determinados pela extrapolação de Tafel dos revestimentos formados com variação das frequências de pulsos- unipolar.

Unipolar	$\lvert\beta_a\rvert$ ***(V/dec)***	$\lvert\beta_c\rvert$ ***(V/dec)***	i_{corr} ***(A/cm²)***	E_{corr} ***(V)***	R_p ***(Ω/cm²)***
300 Hz	0,23	0,206	$1,16x10^{-5}$	-1,60	$4,05x10^{3}$
800 Hz	0,025	0,021	$9,13x10^{-7}$	-1,46	$5,5x10^{3}$
1000 Hz	0,030	0,024	$8,87x10^{-8}$	-1,58	$4,7x10^{4}$
2000 Hz	0,030	0,028	$9,59x10^{-8}$	-1,58	$5x10^{4}$
3000 Hz	0,16	0,20	$3,15x10^{-7}$	-1,05	$1,32x10^{5}$

Tabela 17- Parâmetros de cinética eletroquímica determinados pela extrapolação de Tafel dos revestimentos formados com variação das frequências de pulsos- bipolar.

Bipolar	$\lvert\beta_a\rvert$ ***(V/dec)***	$\lvert\beta_c\rvert$ ***(V/dec)***	i_{corr} ***(A/cm²)***	E_{corr} ***(V)***	R_p ***(Ω/cm²)***
300 Hz	0,06	0,054	$2,09x10^{-6}$	-1,28	$5,9x10^{3}$
800 Hz	0,132	0,165	$3,8x10^{-6}$	-1,43	$8,4x10^{3}$
1000 Hz	0,018	0,015	$3,67x10^{-7}$	-1,35	$1,0x10^{4}$
2000 Hz	0,01	0,0098	$1,48x10^{-7}$	-1,10	$1,45x10^{4}$
3000 Hz	0,029	0,033	$1,73x10^{-6}$	-1,42	$3,9x10^{3}$

A resistência à polarização, R_p, foi determinado pela equação de Stern-Geary,[68]

$$R_p = \frac{\beta_a.|\beta_c|}{2{,}3.i_{corr}.(\beta_a.|\beta_c|)} \quad (55)$$

A 25ºC, em água pura, o magnésio apresenta potencial de corrosão de -2,37 V [105] entretanto, o atual potencial da liga AZ31 é de -1,61 V, sugerindo que o metal não está em contato com o SBF. A corrosão do Mg tem dois pontos principais: i) um filme passivo que recobre a liga e, ii) evolução de hidrogênio. A evolução de H_2 associada à corrosão é dividida em duas partes, *a)* a reação de redução equilibra a dissolução do metal e *b)* hidrogênio pode ser formado pela reação de Mg^+ com água. O magnésio tem um comportamento peculiar, conhecido como “efeito de diferença negativa”, NDE, (do inglês, *negative difference effect*), onde a liberação de hidrogênio aumenta com o aumento do potencial catódico. O NDE tem dois elementos chaves, o primeiro elucida que aumentando potencial acima do potencial de pite, E_{pit}, aumenta a área sem filme, onde as reações anódicas e catódicas ocorrem livremente. O segundo ponto diz que

aumento de potencial, acima de E_{pit}, acelera a taxa da reação de redução (equação 6) devido ao aumento da concentração de Mg^{2+}.[105] A linearidade bem definida da parte catódica da curva de polarização da liga, sugere que a reação de redução é governada por controle de ativação.[101] O alto valor de β_c (tabela 15) também indica a redução do H_2 não é a única reação catódica, sendo acompanhada pela redução do oxigênio como,

$$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^-$$

Como visto na curva de polarização da liga-como recebida, a densidade de corrente aumenta drasticamente quando anodicamente polarizada. Mesmo para pequenos potenciais (i.e 20 mV), a corrente aumenta até duas ordens de grandeza, sugerindo baixa polarização por ativação na reação de oxidação do magnésio.[41] Todos revestimentos tiveram pequenas variações de i_{corr} quando anodicamente polarizados, apontando o aumento da resistência à corrosão em relação à liga sem tratamento.

Durante a polarização, em geral, a reação de redução do hidrogênio é responsável pela formação da parte catódica da curva, enquanto que a dissolução anódica (equações 5 e 47) dá origem à parte anódica da curva.[40] A queda da taxa de corrosão, para todas as amostras tratadas por PEO, também é elucidada pela queda da corrente de corrosão quando comparada ao Mg. O deslocamento das curvas para menores valores de i_{corr} pode ser justificado pela supressão da corrosão devido à menor área do metal exposta ao SBF.[40] A linearidade observada nas partes catódicas indica que a reação é controlada pelo processo de ativação.[40]

Analisando os dados das amostras unipolares, (tabela 16), observa-se que a densidade de corrente diminui com o aumento da frequência dos pulsos, bem como o E_{corr}. O filme de 300 Hz teve o maior potencial de corrosão e menor i_{corr}, se mostrando pouco resistente ao ataque do SBF. Porém, seu valor de β_a indica boa resistência à corrosão por pite.[25,29] O revestimento formado com 3000 Hz-unipolar, teve o menor deslocamento de corrente durante a polarização anódica, i_{corr}= 1,32x10^5 Ω/cm^2, demonstrando maior resistência à dissolução anódica. Outro fato que aponta sua alta

resistência à corrosão é o aumento de E_{corr} para regiões mais nobre, -1,05 V, apontando a alta estabilidade química do filme.[3]

Assim como mostrado pelos ensaios de impedância, as amostras formadas com corrente bipolar exibem menor resistência à corrosão para as mesmas frequências em modo unipolar. Ainda que o revestimento 300Hz- bipolar tenha um alto potencial de corrosão, -1,28V vs. Ag/AgCl, a i_{corr} é bem alta, $2{,}09 \times 10^{-6}$ A/cm^2. Investigando mais profundamente sua curva, (figura 31.b), a densidade de corrente aumenta rapidamente com a polarização anódica, mesmo para um pequeno potencial, (i.e 5mV), a corrente aumenta duas ordens de grandeza para um sobrepotencial baixo. Confirmado os resultados de impedância, a amostra 2000Hz- bipolar é a mais resistente à corrosão. Seu potencial de corrosão é de -1,10V e i_{corr} de $1{,}48 \times 10^{-7}$ A/cm^2, apontando a baixa transferência de cargas entre o revestimento e o meio.

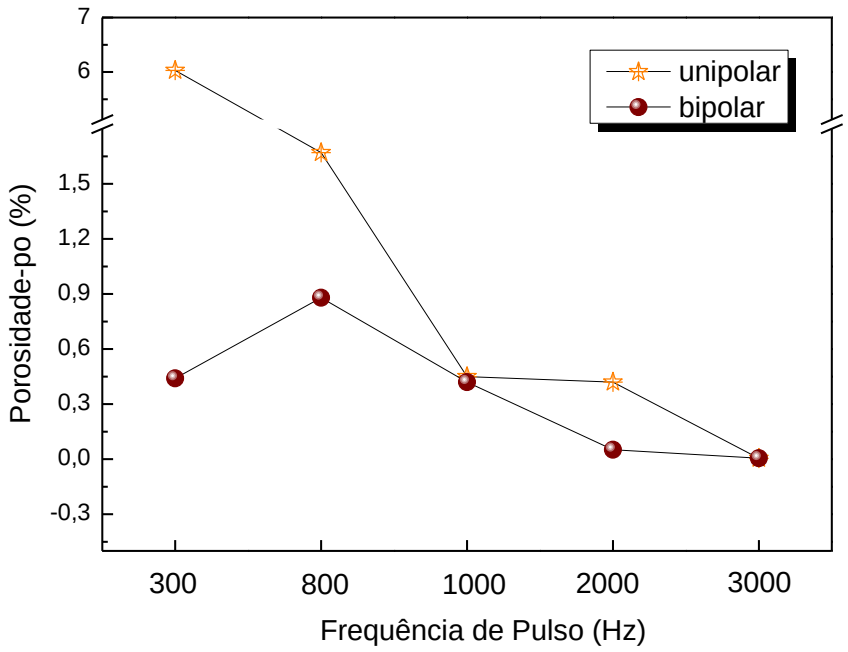
Comparando as curvas de polarização das amostras formadas em modo unipolar e modo bipolar, para as mesmas frequências, com exceção de 300Hz, as densidades de corrente dos revestimentos unipolares são inferiores aos filmes bipolares. Este comportamento indica a boa estabilidade da fase MgO formada durante o processo de oxidação eletrolítica utilizando tensão e corrente unipolares, as quais apresentaram maior grau de cristalinidade em relação às amostras bipolares. Neste contexto, o baixo fluxo de corrente nas amostras produzidas em modo unipolar é causado pela dissolução de áreas menores expostas pelos poros.[106] Entretanto, os potenciais de corrosão das amostras conduzidas em modo bipolar são menores que E_{corr} dos revestimentos formados em modo unipolar. Este fato propõe que o aumento da resistência à corrosão das amostras unipolares é dado, principalmente, pelo bloqueio dos poros por produtos de corrosão. E de um ponto de vista geral, conclui-se que apesar de os revestimentos unipolares apresentarem menor i_{corr}, seus potenciais de corrosão são menores que E_{corr} para os filmes bipolares, indicando que nem sempre o maior E_{corr} corresponde à melhor resistência à dissolução. O mesmo comportamento foi observador por Sun et al. (2015).[40]

A partir dos dados obtidos pela extrapolação das curvas de polarização, a porosidade da região da amostra analisada (1cm^2) foi calculada por,

$$\%P = \left[\frac{R_{p-liga}}{R_{p-amostra}} . 10^{-\left(\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_{a-liga}}\right)}\right] x\ 100 \qquad (56)$$

ΔE_{corr} se refere à diferença entre E_{corr} revestimento e E_{corr} liga.[107] A porcentagem de porosidade das amostras produzidas com variação de frequência de pulso é apresentada na figura 33. Para diferenciar da porosidade obtida por imagem, denominamos a porosidade por polarização como porosidade-po.

Figura 33. Porcentagem de porosidade-po dos revestimentos formados com variação de frequência de tratamento- obtidos a partir das curvas de polarização.



A comparação entre os métodos de determinação de porosidade por polarização e por imagem (tabelas 6 e 7) é inviável, já que a polarização potenciostática é um ensaio destrutivo e, portanto, a porosidade-po corresponde à porosidade após o processo de corrosão. O revestimento 300 Hz-unipolar tem a maior porosidade-po, o que pode ser justificado pelo grande diâmetro dos poros antes da corrosão, atribuindo mais caminhos para passagem do SBF e, consequentemente, facilitando a dissolução do filme. A baixa porosidade-po para todos filmes, tanto no modo unipolar e bipolar, é decorrente do bloqueio dos poros nativos do revestimento por produto de corrosão. Contrapondo os dois modos de corrente, os revestimentos criados em modo bipolar apresentaram as menores porcentagens de porosidade-po.

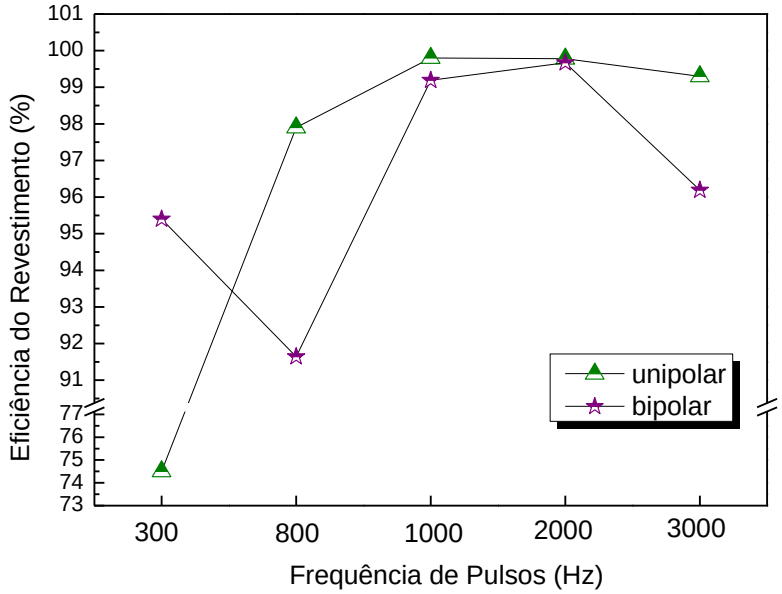
Esse comportamento é explicado pela existência de grande quantidade de micro-poros, de menores diâmetros e volume interno, antes da corrosão, que são mais facilmente recobertos pelo produto de corrosão formado quando as amostras são anodicamente polarizadas.

A eficiência como barreira protetiva foi determinada a partir das densidades de corrosão por,[101]

$$\%E_{ff} = \frac{i_{corr-liga} - i_{corr-amostra}}{i_{corr-liga}} x\ 100 \quad (57)$$

O gráfico da porcentagem de eficiência de cada filme é apresentado na figura 34.

Figura 34. Eficiência das amostras produzidas com variação de frequência de tratamento.



Assim como previamente observado através dos testes de corrosão, os filmes formados com corrente unipolar apresentaram maior eficiência, com exceção do revestimento 300 Hz-bipolar. As amostras 2000 Hz unipolar e bipolar indicam eficiência bastante parecidas, sendo a 2000 Hz-bipolar a mais eficiente para esta corrente. Em contrapartida, o revestimento 3000 Hz se mostrou a mais eficiente contra corrosão por SBF para modo unipolar. Como conclusão é observado que a oxidação

eletrolítica aumentou, consideravelmente, a resistência à corrosão da liga AZ31, mesmo para amostra com menor |Z|, 300 Hz- unipolar, que é quatro vezes mais resistente que a liga- como recebida.

5.2 Efeitos da Tensão no Aumento da Resistência à Corrosão dos Revestimentos Produzidos por PEO

A tensão aplicada durante a oxidação eletrolítica assistida a plasma tem efeito direto no tipo de descarga formada, uma vez que está diretamente relacionada à corrente e ao campo elétrico sobre e ao redor da amostra. O efeito das diferentes tensões aplicadas durante a oxidação eletrolítica, bem como, o modo de tensão e corrente, são mostrados a seguir. É válido ressaltar, que de acordo com os resultados obtidos no estudo das melhores condições de frequência de pulsos, as amostras unipolares foram conduzidas com frequência de 3000 Hz, enquanto que em regime bipolar, a frequência empregada foi de 2000 Hz. O tempo de tratamento foi de 10 minutos e ciclo de trabalho de +60%, -20% para todas os revestimentos, como descrito na tabela 3.

5.2.1 Características das Correntes de Tratamento

Durante o PEO, o perfil de corrente varia conforme os estágios do processo, e é uma função da tensão aplicada, da condutividade e volume da solução eletrolítica, da temperatura do sistema e da área do eletrodo de trabalho (amostra). A figura 35 exibe curvas de corrente em função do tempo de tratamento com cinco regiões distintas, delimitadas pelas diferentes colorações. A figura 36 elucida os processos correspondentes aos diferentes comportamentos de corrente, *i*, observados na imagem 35.

Figura 35. Curvas de correntes anódica e catódica em função do tempo de tratamento, em modo unipolar a), e bipolar b).

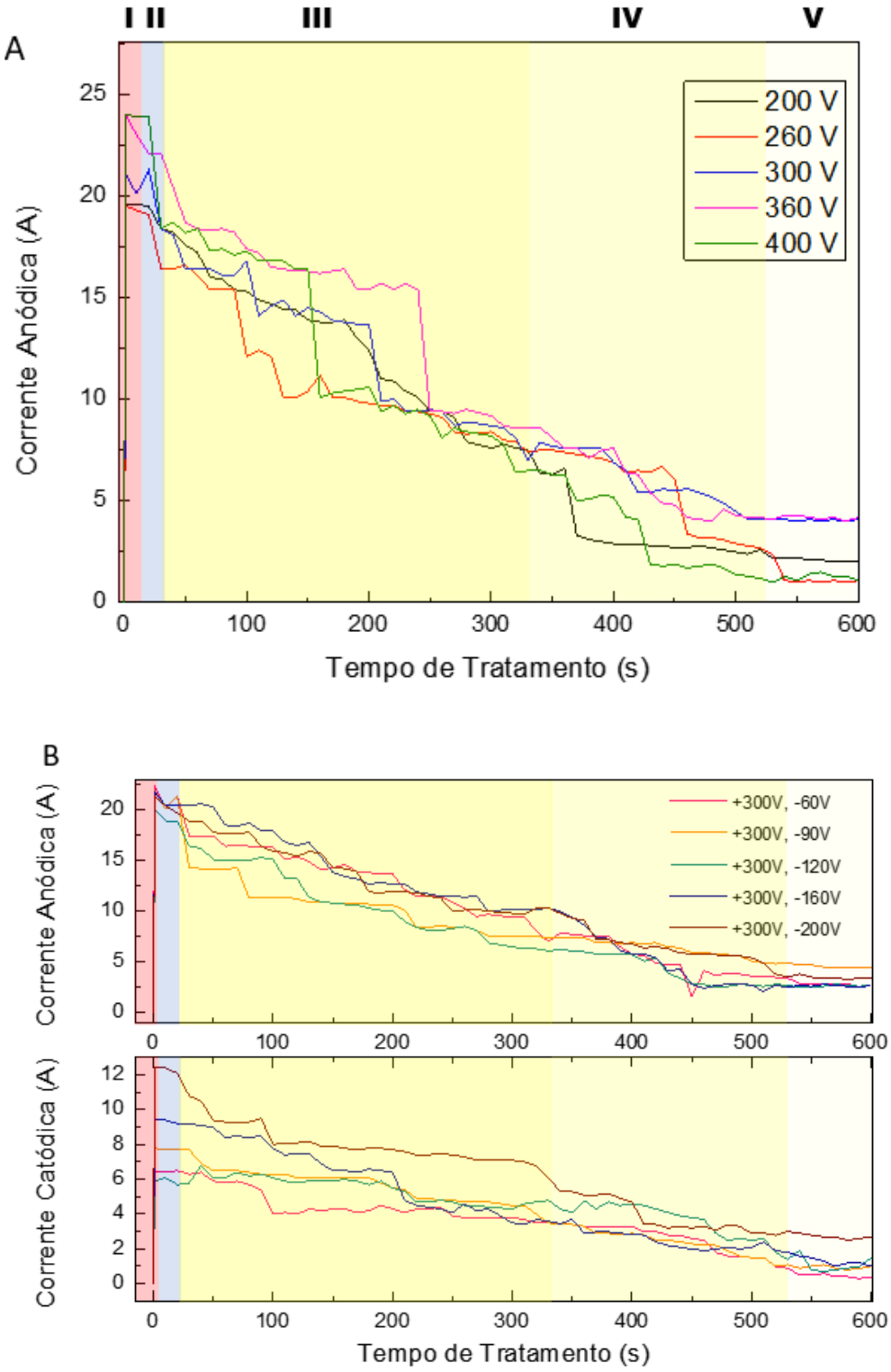
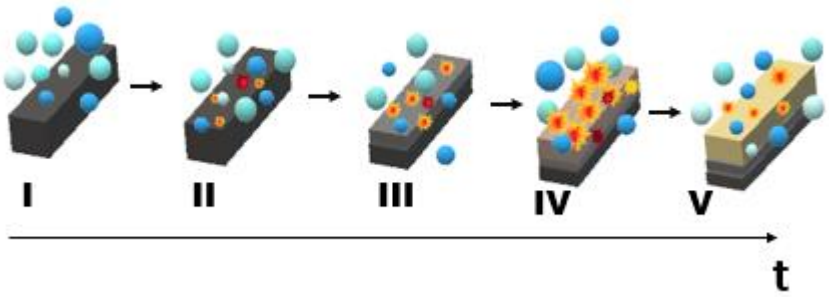


Figura 36. Evolução da oxidação eletrolítica com o tempo. A numeração corresponde aos estágios de corrente indicados na figura 35.



Fonte: A autora.

Nos estágios iniciais, sob baixa tensão, a cinética do sistema obedece a Lei de Faraday (equação 16), enquanto que a corrente é regida pela Lei de Ohm (equação 17).[56] Na região vermelha dos gráficos de *i*, a alta condutividade da solução eletrolítica provém altos valores de corrente. Esse aumento de *i* é limitado pelo recobrimento parcial do substrato causado pela liberação de gases devido às reações eletroquímicas e aquecimento da solução nas regiões próximas ao anodo. Porém, em áreas desprovidas de gases a *i* continua a aumentar, levando à ebulição da solução eletrolítica (região vermelha, estágio I), e à ignição de algumas micro-descargas (estágio II). Atingindo um ponto máximo, a corrente começa a decair conforme a liga é envelopada por plasma de vapor (estágio III) de baixa condutividade (região azul).[56] Com o espessamento do "envelope gasoso", é observada à elevação da resistência e portanto, a *i* cai.[108] O campo elétrico neste ponto é de 10^6-10^8 V/m, ionizando as partículas de gás, o que leva à formação de micro-descargas luminescentes espalhadas pela superfície do eletrodo de trabalho. Com a estabilização hidrodinâmica, as descargas se intensificam (região amarelo-escuro). A ruptura do "envelope gasoso" acelera os cátions, que transferem energia cinética à superfície da amostra.[31] Essa energia transferida pode ser alta, dependendo do intervalo entre a tensão de deposição e a tensão de ruptura.[108] A partir deste ponto, com o aumento da espessura do filme de óxido depositado a quantidade e intensidade das descargas luminosas diminuem até o fim do tratamento (região amarelo-claro, estágio V).[56]

Relacionando à taxa de oxidação e crescimento do revestimento de óxido, em modo de corrente e tensão anódicas, é sabido que (i) anodização convencional (3-

5V)[109] ocorre no 1º estágio, com ausência de luminescência. Com o aumento de *i*, e o início dos micro-arcos, o substrato é fortemente oxidado (ii), e conforme as descargas se intensificam, a camada de óxido passa a ser, parcialmente, dissolvida e repassivada (iii). Nesta etapa, o filme cresce rapidamente (iv), em aproximadamente, 0,16µm/s. Quando atinge uma espessura crítica, o filme é rompido pela ionização de impacto ou de tunelamento.[56] Logo que a ionização termal é parcialmente bloqueada por cargas negativas, provenientes da dissolução parcial do revestimento, a energia e quantidade de descargas luminosas diminuem, levando ao crescimento mais lento do filme (v).[56]

A utilização de corrente bipolar vem sendo vastamente empregada, no intuito de refinar a micro-estrutura dos revestimentos.[27,41,42,83,110] Segundo Hussein et al. (2015), a taxa de crescimento, porosidade e as características micro-estruturais são significativamente influenciadas pelo regime de corrente de tratamento, e ajustando a razão corrente anódica/catódica, é possível eliminar e/ou reduzir as descargas fortes de plasma.[56]

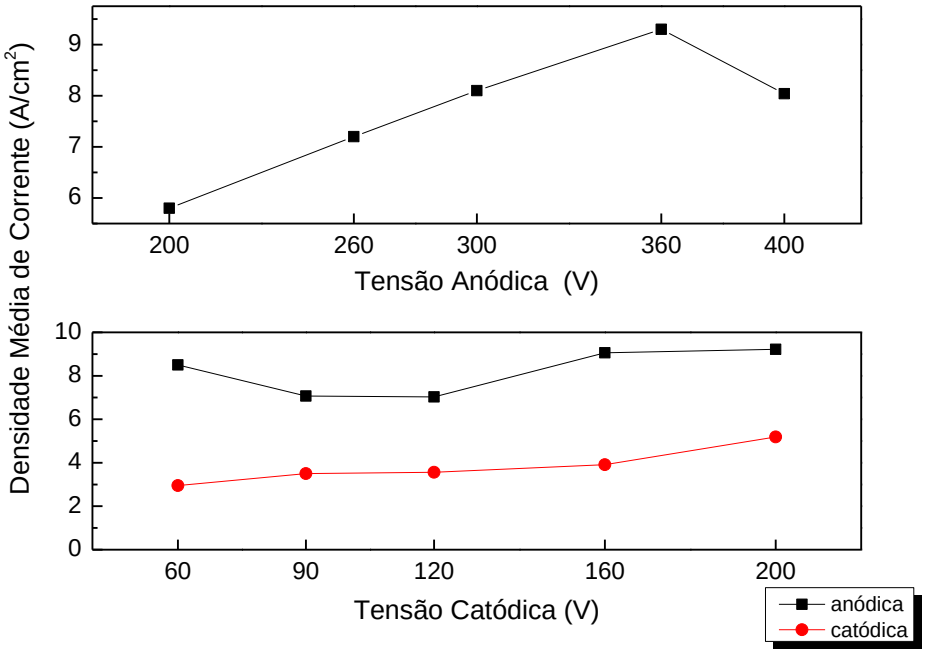
Wang et al. (2014), apontou que a dinâmica de crescimento do filme é alterada pela razão i_a/i_c.[45] Em modo bipolar, a componente catódica, i_c, é responsável pelo crescimento do filme,[45,111] ocorrendo durante a alternação anódica,[111] e para i_a/i_c= 2:1, Wang obteve o revestimento mais espesso. Entretanto, com o aumento da corrente anódica, i_a, foi observado a intensificação das descargas e posteriormente a dissolução parcial do filme, diminuindo sua espessura.[45] Por outro lado, quanto maior i_a/i_c menor a espessura da camada externa porosa e maior a espessura da camada intermediária compacta. Este efeito pode ser explicado pelo aumento de i_c responsável pela inibição do fenômeno de polarização causado pela corrente anódica.[45]

O mecanismo de ruptura catódica, ou seja, a formação de micro-descargas catódicas, foi proposto por Nominé et al. (2015).[111] (i) Quando imersa na solução eletrolítica a liga é oxidada, resultando na formação de um filme fino dielétrico sobre o substrato. (ii) Quando a corrente muda para valores negativos (alternação catódica), cargas elétricas se acumulam por toda amostra, aumentando o campo elétrico localizado. (iii) Assim que o campo atinge o valor crítico, ocorre a ruptura dielétrica e

então, a formação dos micro-arcos catódicos. A ruptura dielétrica leva à fragmentação do filme, permitindo o contato metal/solução. Consequentemente, grande parte das cargas acumuladas fluem para fora através dos poros, assim, com a limitação de cargas, (iv) o número de descargas diminui. Considerando que a fragmentação e, portanto, o contato elétrico, não são pontuais, pode ocorrer o acúmulo de cargas em outras regiões da amostra, levando a novas rupturas dielétricas. Essas rupturas posteriores ocorrem em menor grau, uma vez que as cargas podem escapar pelos poros anteriormente formados. Após alguns ciclos de acumulação/ruptura o acúmulo de cargas é totalmente inibido pela grande quantidade de poros formados, que atuam como atalhos de fuga dessas cargas. E logo, os micro-arcos catódicos são extinguidos (v) antes do fim do período catódico.[111] O comportamento das micro-descargas anódicas depende do meio-período catódico, porém, quando a corrente catódica é predominante, o número de descargas anódicas não é afetado por micro-descargas catódicas. E de acordo com Nominé et al. (2015), a formação de descargas catódicas diminui a corrente no pulso negativo subsequente.[111]

As médias da densidade de corrente utilizada durante as oxidações eletrolíticas são exibidas na figura 37.

Figura 37. Média da corrente de trabalho para diferentes tensões aplicadas.

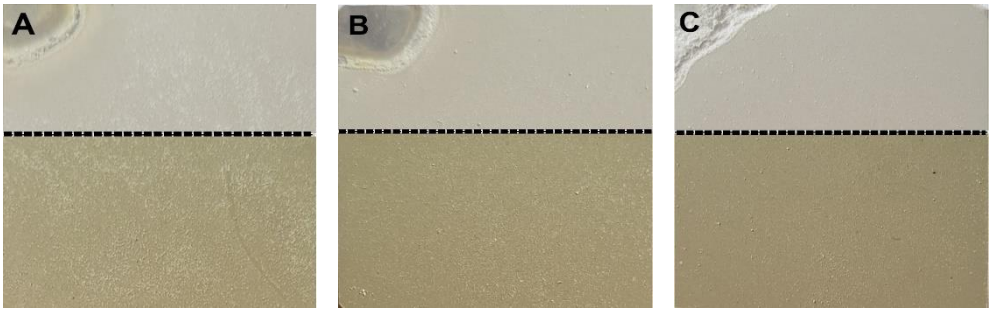


No presente trabalho, como visto na figura 35, para ambos os regimes de corrente, i_a e i_c caem com a progressão do tempo de tratamento. Para o modo unipolar, a corrente anódica inicial apresenta altos valores, entre 19,5 e 24 A/cm^2, indicando que a tensão anódica, U_a, tem influência nos estágios iniciais de reação. A queda rápida de i_a no início do tratamento, sugere que o crescimento do revestimento é mais rápido nos primeiros 180s. A amostra formada com U_a de 300 V apresentou o maior valor final de corrente, apontando alta atividade dos micro-arcos anódicos ainda nos momentos finais de oxidação. Em modo bipolar, os valores de densidade de corrente anódica foram similares à mesma tensão (300V) conduzida em modo unipolar, entretanto, a corrente catódica aumentou com o aumento da tensão catódica, U_c. A queda de i_c também foi constatada com a progressão do tempo de tratamento. Para as amostras produzidas com maiores valores de U_c, é visto uma queda mais rápida de corrente, insinuando que o crescimento do filme ocorre mais rapidamente para U_c de -160 e -200V. Comportamentos similares foram observados por Li et al. (2014).[44]

5.2.2 Morfologia e Espessura

As fotografias sem ampliação e micrografias obtidas por MEV das amostras formadas com variação de tensão, em modo unipolar, são mostradas nas figuras 38 e 39.

Figura 38. Fotografias, sem ampliação, dos revestimentos produzidos com variação de tensão anódica- modo unipolar. A região clara superior, digitalmente demarcada, representa a interface solução/pinça, e devido sua alta heterogeneidade não foi utilizada nas análises. a) 200V, b) 260V, c) 300V, d) 360V, e, e) 400V.



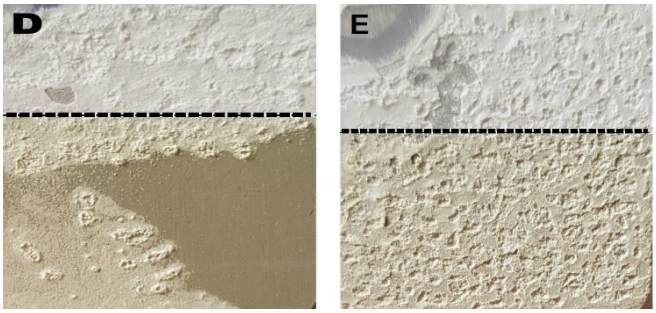
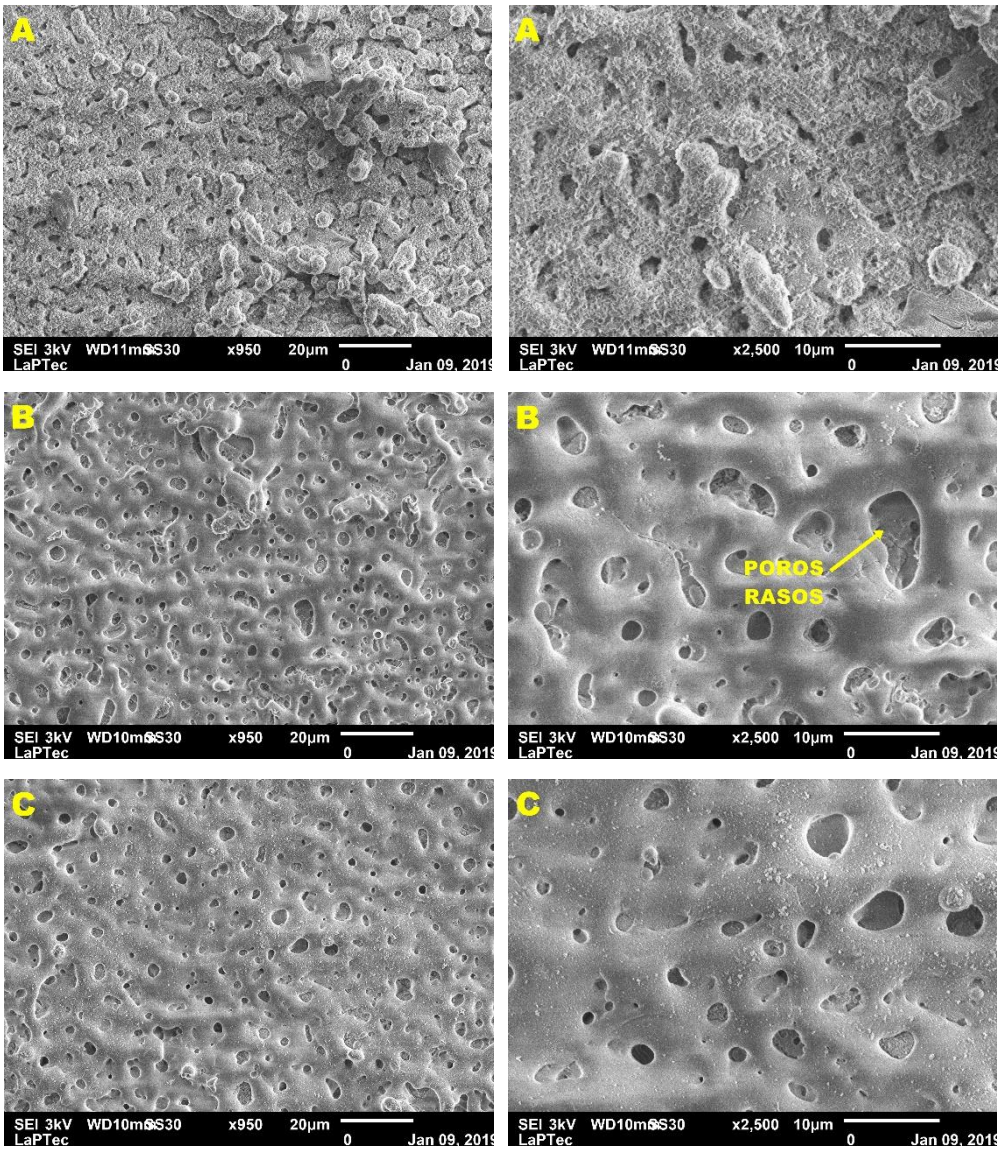
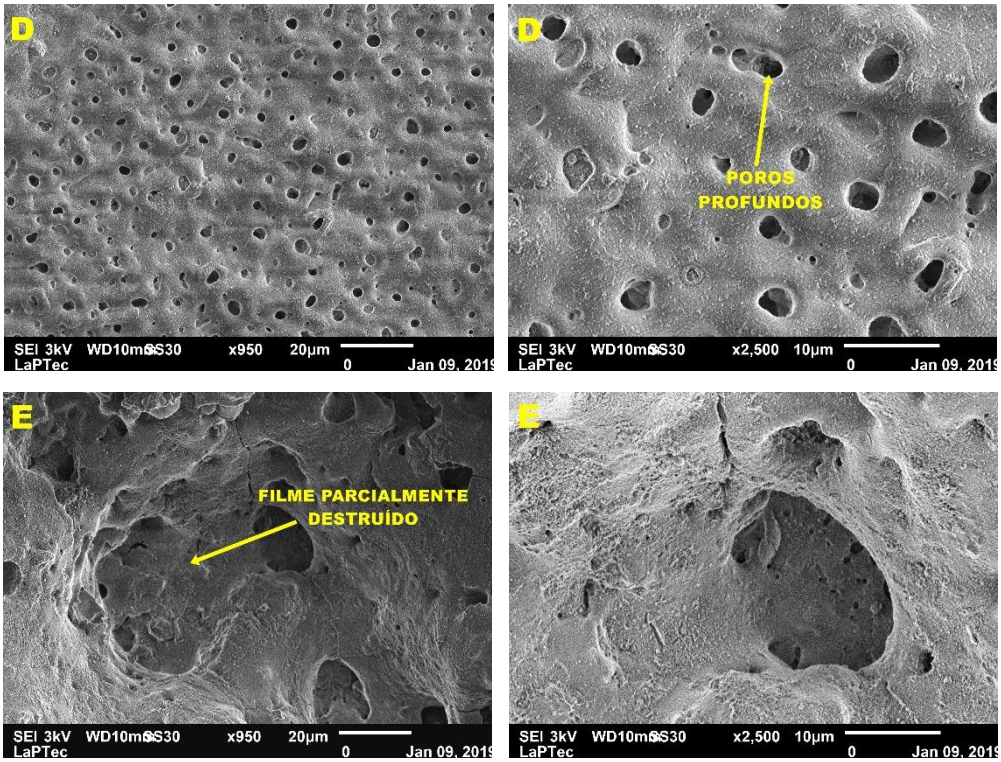


Figura 39. Micrografias dos revestimentos formados com variação de tensão, em modo unipolar- ampliações de 500x e 2.500x a) 200V, b) 260V, c) 300V, d) 360V e, e) 400V.

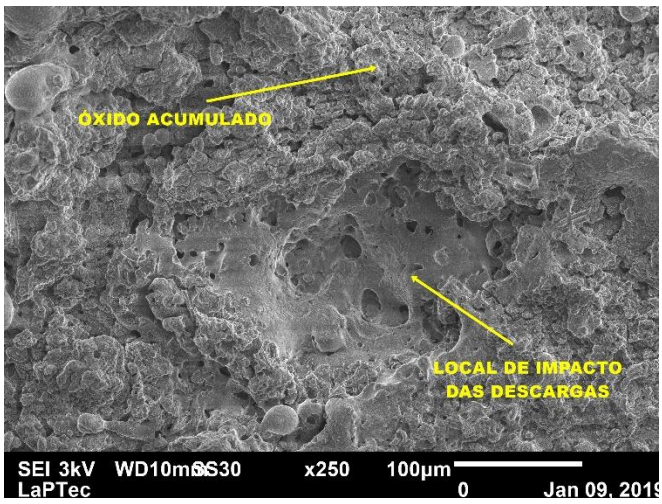




As amostras criadas com 200 e 400 V apresentaram as morfologias mais destoantes da série. O revestimento 200V é formado por estruturas alongadas, tipo bacilos, o que pode ser explicado pela falta de óxido pavimentando a superfície do metal. Desta forma, o material ejetado das minúsculas crateras de descargas se solidifica neste formato cilíndrico alongado, que corresponde à geometria interna dos canais. Como a corrente foi mantida flutuante durante os experimentos, a baixa U_a aplicada acarretou em uma menor densidade de corrente, e consequentemente, os micro-arcos foram predominantemente do tipo A, que se formam apenas nas crateras superficiais do filme.[27,32,42,44] Os revestimentos produzidos com tensões de 260, 300 e 360V apresentam morfologias similares e características do PEO, porém, é observado que o aumento de U_a leva ao aumento de porosidade. A profundidade dos poros também aumenta com a tensão, assim como visto na micrografia da amostra 360V (figura 39.d). Para o filme de 360 V, as análises foram realizadas na parte cinza da amostra (figura 39.d), mesmo que repetibilidade tenha comprovado que a região branca na parte esquerda da foto é uma propriedade intrínseca dos parâmetros utilizados. O filme formado com tensão anódica de 400V exibe uma grande quantidade de defeitos estruturais, como trincas e crateras. A grande quantidade de defeitos

estruturais vistos na amostra 400V, exibida em menor ampliação na figura 40, pode ser justificada pelas características das descargas anódicas. O aumento da tensão resulta no aumento da i_a intensificando a energia e temperaturas dos micro-arcos, danificando fortemente o revestimento formado.[102] Outro ponto a ser considerado é a pontualidade das descargas anódicas, que devido à distribuição não uniforme do campo elétrico na região leva a ocorrência de diversas descargas em um mesmo local.[56] Como consequência, a destruição de uma mesma área pode ser causada por diversas micro-descargas. A presença da fase $Mg(OH)_2$ também pode ser um dos motivos para a ocorrência de trincas nos filmes. A razão de Pilling-Bedworth, exprime a razão entre o óxido formado e a quantidade de metal consumido, e para MgO é de 0,81, enquanto que para $Mg(OH)_2$ é de 1,77. Desta forma, como o hidróxido de magnésio tem maior volume molar, com a hidratação do MgO o revestimento pode sofrer ruptura por compressão, levando à formação de trincas e lascas.[112] O aumento da espessura da amostra de 400V também é perceptível a olho nu.

Figura 40. Micrografia obtida por MEV do revestimento formado com 400 V e tensão unipolar. (ampliação 500x)



Os resultados do estudo da densidade de poros das amostras produzidas com variação de tensão anódica são apresentados na tabela 18.

Tabela 18. Porosidade das amostras formadas com variação de tensão, modo unipolar, obtida por análise de imagem – *Software ImageJ*

Amostra	***Área Total Analisada (μm^2) (±4)***	***% Porosidade (±0,8%)***	***Diâmetro Médio dos Poros (nm) (±4)***
200 V	678,6	4,41	8,0
260 V	601	4,98	22
300 V	762	6,2	17
360 V	962,9	9,92	19
400 V	1252,1	19,9	163

Como constatado previamente através das micrografias, a porosidade dos revestimentos aumenta com o aumento da tensão aplicada, bem como o diâmetro médio dos poros. A amostra 200V apresentou baixa porosidade devido à baixa intensidade das descargas provenientes da baixa U_a e i_a, por outro lado, apesar de baixa densidade de poros, o revestimento 260V contém poros maiores, indicando o aumento de energia dos micro-arcos anódicos. Os filmes 300 e 360V mostram maior porosidade, porém os diâmetros de seus poros são inferiores à amostra formada com 260V. Esse comportamento pode ser justificado pelo leve aumento da aleatoriedade das descargas. Já o revestimento criado com 400V apresenta uma grande porcentagem de poros grandes, devido à prevalência de descargas do tipo B atingindo os mesmos locais repetidas vezes.

As fotografias e micrografias dos revestimentos criados em modo bipolar, com tensão anódica de 300V e tensões catódicas variadas são exibidas nas figuras 41 e 42.

Figura 41. Fotografias, sem ampliação, dos revestimentos produzidos com variação de tensão catódica- modo bipolar. A região clara superior, digitalmente demarcada, representa a interface solução/pinça, e devido sua alta heterogeneidade não foi utilizada nas análises. a) -60V, b) -90V, c) -120V, d) 160V, e, e) -200V.

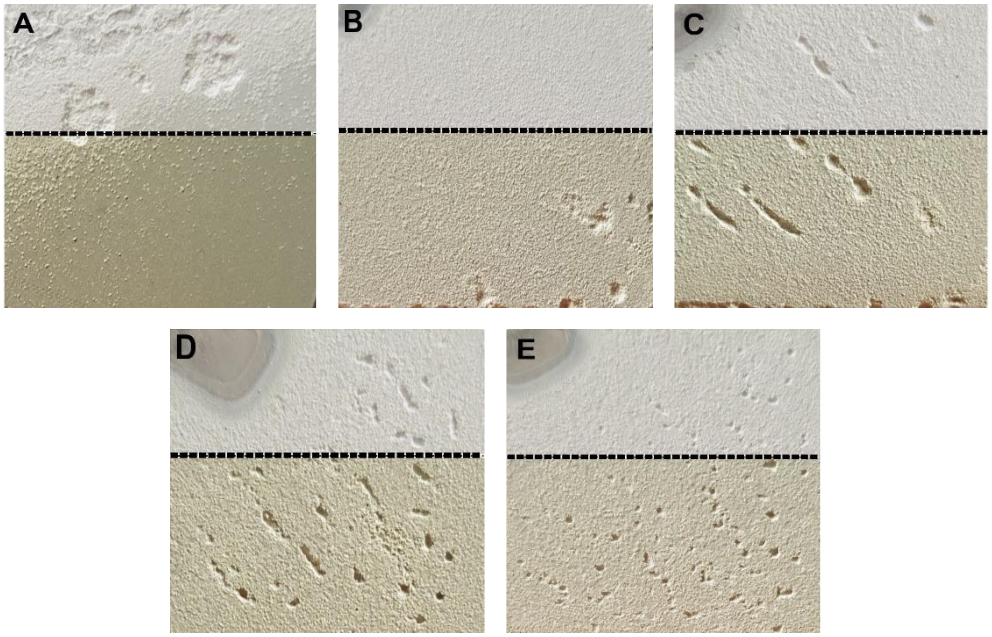
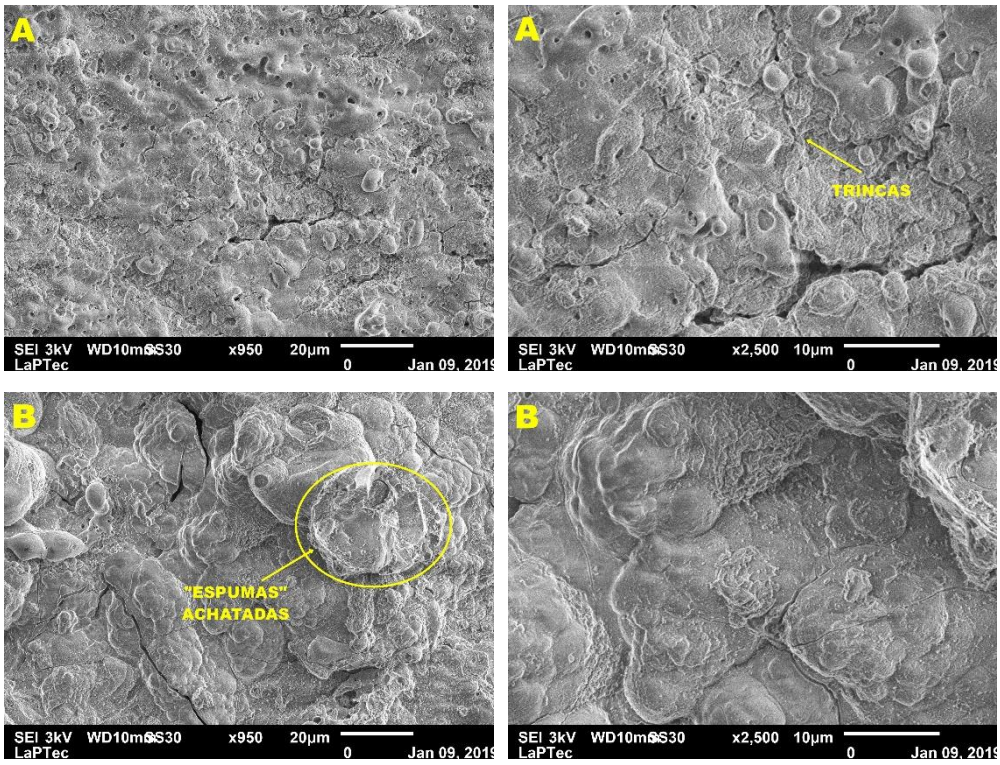
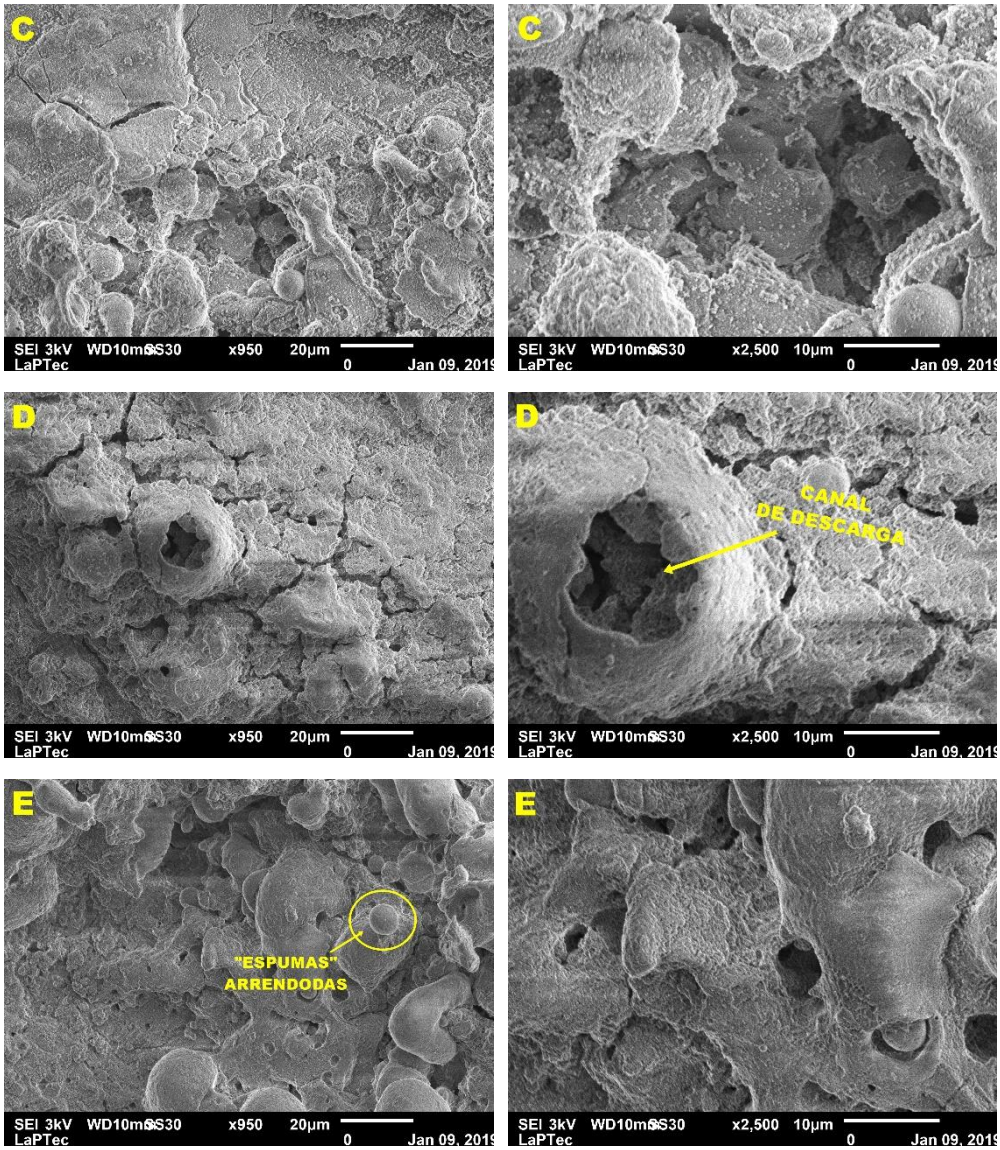


Figura 42. Micrografias obtidas por MEV das amostras criadas com variação de tensão catódica- modo bipolar- ampliações de 500x e 2.500x. a) -60V, b) -90V, c) -120V, d) -160V, e, e) -200V.





Quando comparados às amostras unipolares, os revestimentos formados em modo bipolar apresentam morfologias bastante diferentes. Para todas as U_c aplicadas, é observado um pequeno número de crateras de canais de descargas, e os filmes -60V e -90V são, praticamente, isentos destes canais. Estruturas similares foram observadas por Hussein et al. (2015), Li et al. (2014) e Wang et al. (2014).[42,44,45] Li se referiu a essas estruturas como “tipo-espuma”, enquanto Wang descreveu como “granular”.[44,45] Entretanto, ao contrário do relatado na literatura,[44] para baixas tensões catódicas, a morfologia granular se apresenta mais achatada e encolhida, enquanto que, aumentando U_c essas estruturas tipo-espumas se tornam mais esféricas e infladas. Uma grande quantidade de material granular acumulado é constatada nas amostras formadas com -160V e -200V, enquanto que, através da micrografia com

ampliação de 2.500x, é possível perceber que o revestimento -60V é mais compacto. A quantidade de defeitos estruturais, crateras e poros aumenta para maiores valores de tensão catódica aplicada. Defeitos mais profundos, como observado na micrografia de 2.500x da amostra -160V podem ser causados durante os pulsos negativos. Durante o tratamento bipolar, os meio-ciclos anódicos são responsáveis pelo crescimento do filme, uma vez que estes governam as reações de oxidação do metal. Já os meio-ciclos catódicos são responsáveis pelas reações de redução, levando à formação de bolhas de H_2 sob o filme, eventualmente, quando liberadas, essas bolhas rompem o revestimento, formando trincas e crateras.[41]

Os resultados obtidos a partir do tratamento de imagem pelo *software ImageJ* são expostos na tabela 19.

Tabela 19. Resultados obtidos das análises de porosidade das amostras formadas com variadas tensões catódicas, modo bipolar. a) -60V, b) -90V, c) -120V, d) -160V, e, e) -200V. (*Software ImageJ*)

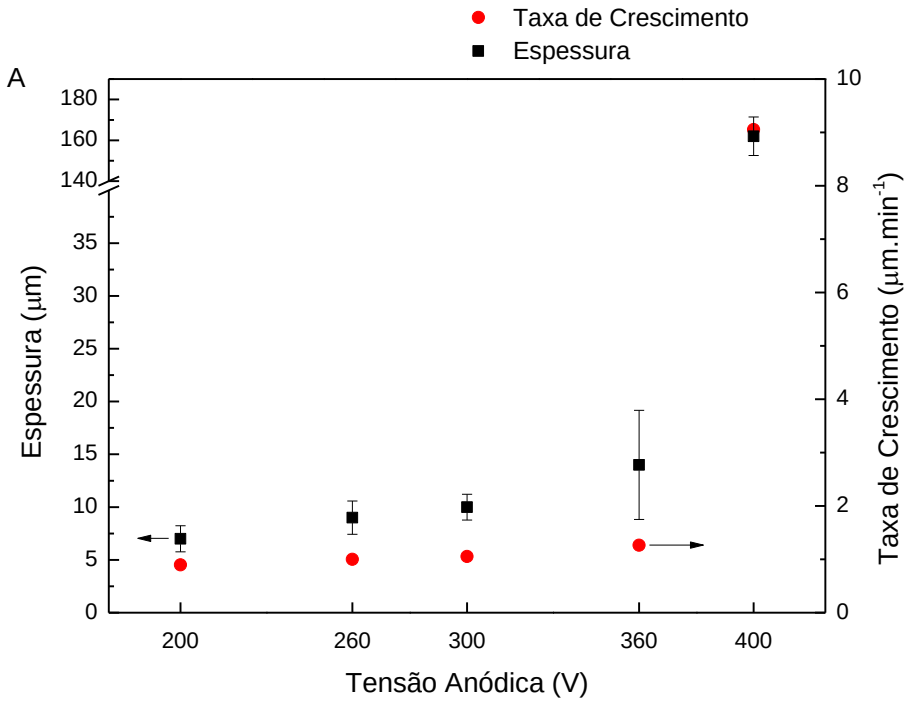
Amostra	***Área Total Analisada (μm^2) (±4)***	***% Porosidade (±0,8%)***	***Diâmetro Médio dos Poros (nm) (±0,4)***
-60 V	565,77	3,98	16
-90 V	566,0	1,93	16
-120 V	494,8	2,77	28
-160 V	604,6	4,25	41
-200 V	786,3	5,77	44

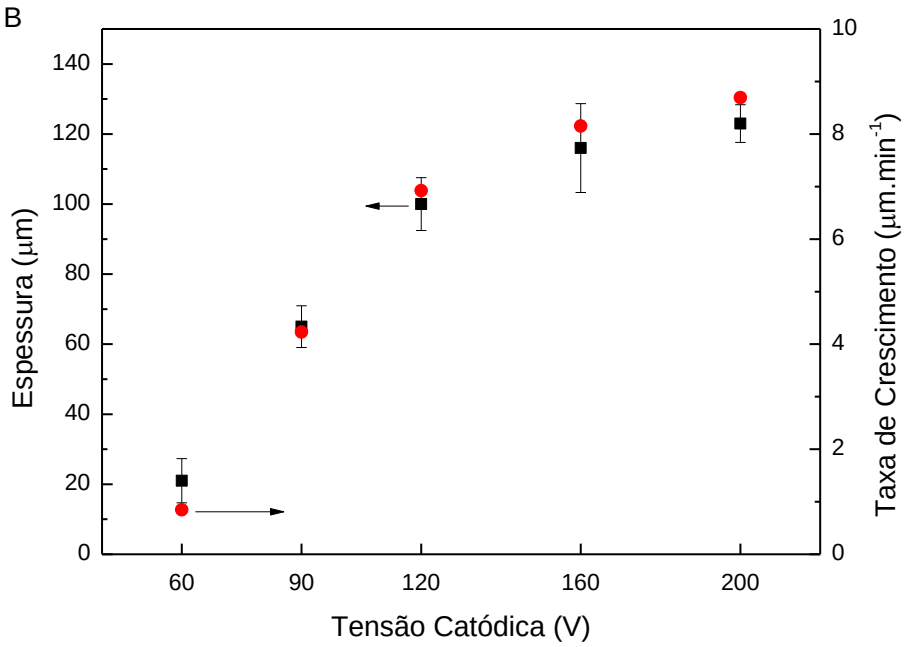
Corroborando as sugestões feitas através da análise das micrografias, para as amostras produzidas em modo bipolar, a densidade de poros aumenta com o aumento da tensão catódica aplicada, bem como o diâmetro destes poros. Todavia, quando comparados aos filmes unipolares, os revestimentos bipolares são menos porosos. A baixa porosidade da amostra com -90V pode ser justificada pelo alto grau de achatamento das micro-estruturas granulares. Para tratamentos realizados em modo bipolar, a baixa porosidade e menores diâmetros dos poros podem ser resultados da presença de descargas pouco energéticas e/ou da inibição da repetição do micro-arco em um mesmo local.[41] Aplicando uma corrente catódica, a ruptura anódica se torna

mais aleatória, reduzindo o tamanho dos poros formados.[41] Teoricamente, a corrente elétrica aplicada durante o PEO é formada por componentes eletrônicas e iônicas. Quando o pulso negativo é gerado, a corrente eletrônica é predominante, fator benéfico para a ruptura dielétrica e formação das descargas catódicas. Para o revestimento com -60V, é possível visualizar algumas trincas, as quais podem ter sido geradas quando os poros menores foram consumidos pelo produto de óxido.[114]

As espessuras e taxa de crescimento dos revestimentos produzidos com variação de tensão de tratamento, em modo unipolar e modo bipolar, são mostrados na figura 43.

Figura 43. Espessura e taxa de crescimento dos revestimentos formados com variação de tensão, em a) modo unipolar, e b) bipolar.





Muitos estudos indicam que o crescimento dos revestimentos tratados por PEO aumenta com a tensão aplicada, porém, alguns pesquisadores demonstram que essa linearidade pode ser quebrada para longos períodos de oxidação.[31,86,115] Assim como constatado nos experimentos de otimização da frequência de tratamento, as amostras produzidas em modo bipolar são mais espessas em relação aos filmes formados em modo unipolar.

Para regime unipolar, o aumento da tensão anódica, cresce a energia e temperatura das micro-descargas decompondo uma quantidade maior de H_2O, KH_2PO_4 e KOH em O_2, resultando em um alto teor de oxidação do eletrodo.[102] Altas temperaturas também facilitam a sinterização, tanto da liga, quanto da camada de óxido previamente formada. Estes fatores induzem o espessamento dos filmes. As amostras tratadas com 200, 260, 300 e 360V tiveram pouca diferença de espessura, variando entre 7 e 14 µm. Em contrapartida, o revestimento formado com 400V foi o mais denso, (162 µm) o que pode ser validado pela presença de grande quantidade de material granular mostrado na micrografia 39.e). Este fenômeno elucida que quanto maior a tensão anódica, mais descargas do tipo B são formadas, levando ao espessamento do revestimento.

Durante o crescimento do filme, três processos ocorrem simultaneamente: (i) reações eletroquímicas (interface revestimento/eletrólito), (ii) processos químicos

envolvendo plasma (incluindo transferências de cargas entre liga/eletrólito e ionização intensa) e, (iii) difusão térmica.[31,115] Em modo bipolar, o crescimento dos revestimentos é um pouco mais complexo, uma vez que ambos os meio-ciclos, anódico e catódico, têm alta relevância e influência na formação e nas características do óxido. No processo de PEO, a camada interna compacta cresce em direção à liga AZ31, enquanto que a camada externa porosa cresce no sentido para fora da superfície. Esses mecanismos ocorrem concomitantemente. No início do tratamento, o crescimento ocorre principalmente no sentido externo, e após atingir uma espessura específica, a camada interna cresce rapidamente. Entretanto, neste ponto, o crescimento ainda ocorre em ambos os sentidos.[31]

Analisando o gráfico 43.b) é visto que a espessura dos revestimentos aumenta com o aumento da tensão catódica aplicada. Mesmo tendo a menor U_c de tratamento, a amostra -60V apresentou o dobro de espessura (21 µm) do filme formado em modo unipolar com U_a de 300V. Os revestimentos de -90, -120, -160 e -200V mostram espessuras de 65, 100, 116 e 123 µm, respectivamente. Para baixas tensões catódicas, as descargas do tipo A e C são predominantes, e estas descargas têm pouco efeito no crescimento do óxido, atuando mais no aquecimento, re-fusão e sinterização do filme anteriormente formado. Este fenômeno explica os revestimentos mais finos formados com baixas U_c.[44] Já a aplicação de tensões catódicas maiores induz a formação de mais descargas do tipo B, responsáveis pela criação de novos montantes de MgO, e diminuem as descargas A e C.[44] Assim, em modo bipolar, quanto mais descargas do tipo B, maior a espessura do filme. Porém, assim como as descargas tipo B são responsáveis pela oxidação as descargas A e C são responsáveis pelas reações de redução, cuja liberação de gás é essencial para sustentar o plasma dos ciclos posteriores.[45,111]

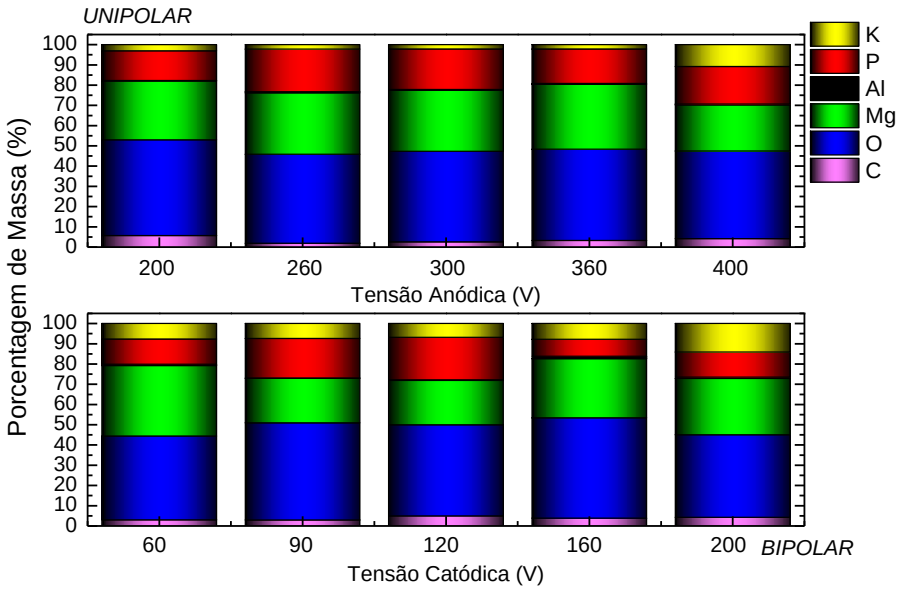
Analisando o comportamento dos revestimentos bipolares, a autora acredita que tensões catódicas muito superiores a -200V, não seriam tão eficazes no espessamento dos filmes. Observando as amostras produzidas com -60 e -120V, as taxas de crescimento de óxido tem uma diferença de 7,9 µm.min^{-1}. Por outro lado, acima de -120V, as taxas de crescimento apresentam diferenças mínimas, sendo que, o incremento de U_c em -80V, leva ao aumento de apenas 2,3 µm.min^{-1}. Portanto, a partir de uma tensão catódica crítica, (a qual, supõe não ser muito além de -200V) a

grande quantidade de descargas B teria um efeito destrutivo sobre os revestimentos. Nos trabalhos consultados ao longo da elaboração deste trabalho, não foram encontrados tratamentos com U_c superiores a -190V. Experimentos em modo potenciostático com tensão catódica acima de -200V não foram realizados devido às limitações da fonte tensão utilizada. Para fins de informação, em testes preliminares, experimentos foram conduzidos em modo unipolar apenas com tensão catódica e outros em modo bipolar com U_a de +0V e U_c de -40 a -200V. Não foram observados micro-arcos e crescimento significativo de filme, além do mais, as características das amostras não atenderam os objetivos deste trabalho. Dado a irrelevância dos materiais formados, os resultados foram omitidos da presente tese.

5.2.3 Composição Química e Fases Cristalinas

A composição química das amostras formadas em condições unipolar e bipolar são apresentadas na figura 44.

Figura 44. Composição química determinada por EDS das amostras produzidas com variação de tensão anódica (unipolar) e catódica (bipolar).

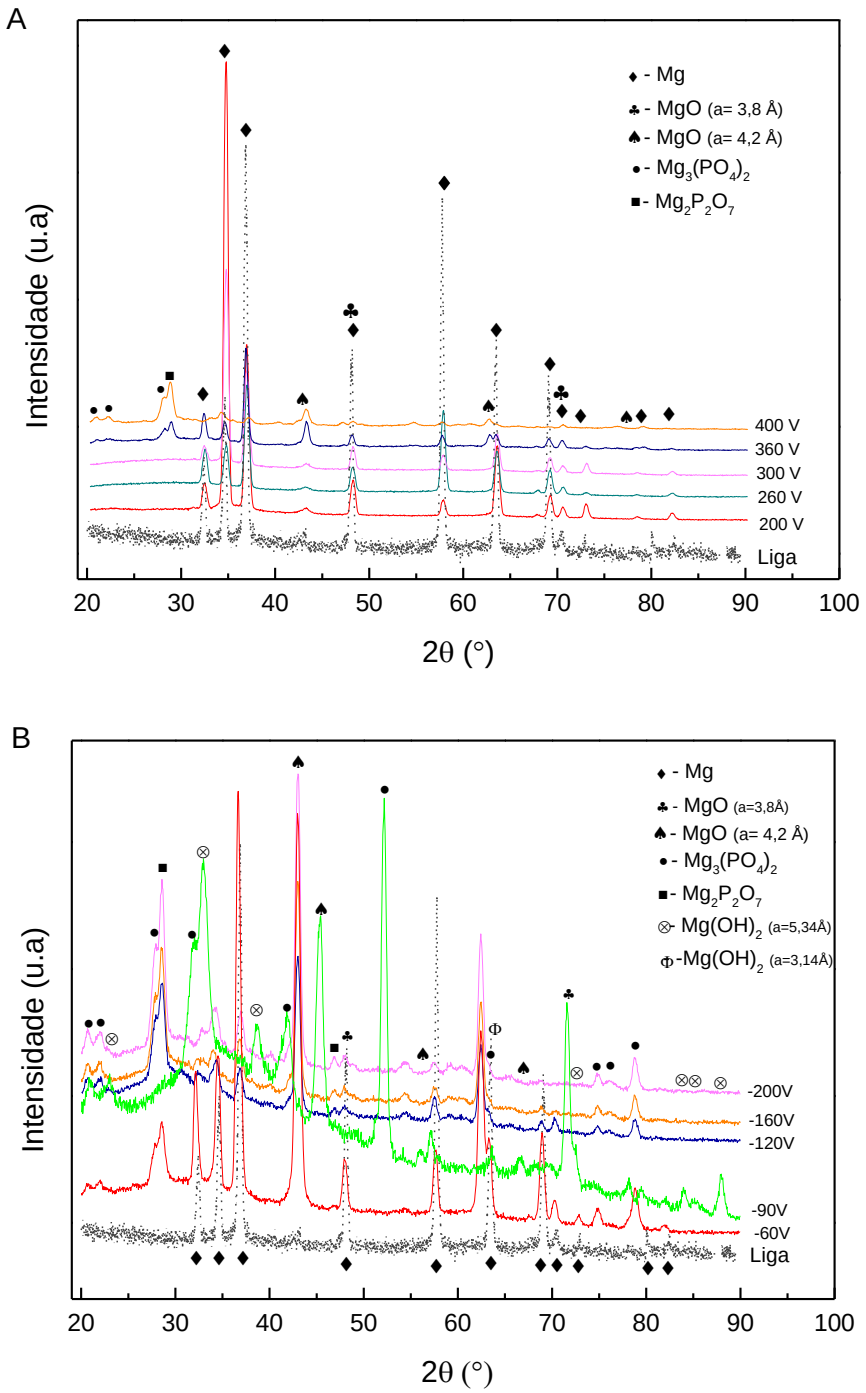


Os resultados de EDS indicam que, independente do regime de corrente, os revestimentos são formados por C, O, Mg, Al, P e K, sendo que P e K são provenientes, exclusivamente, da solução eletrolítica de tratamento. Levando em conta que o oxigênio é o elemento mais abundante, supõe-se que os filmes são formados principalmente por óxidos. Entretanto, como a razão Mg/O é < 1, compreende-se que o oxigênio está combinado, em sua grande maioria, com outros elementos. Para os revestimentos produzidos em regime unipolar, a amostra de 400V será tratada como exceção, uma vez que foge completamente da linearidade constatada nos outros filmes. Assim, com o aumento da tensão anódica é observada a diminuição de oxigênio e potássio, enquanto que o montante de Mg aumenta. Um decréscimo de P é notado com o aumento de U_a, o que pode ser justificado pelo aumento de descargas B, que leva à fusão de componentes da própria liga. O revestimento unipolar sintetizado com 400V é constituído por uma grande quantidade de P e K e pouco Mg, indicando que óxidos envolvendo fósforo e potássio estão presentes. A alta porcentagem de K também pode ser atribuída à adsorção do elemento durante a sinterização e resfriamento dos óxidos.

Para corrente bipolar, o montante de Al e K é superior quando comparado ao regime unipolar. A quantidade de oxigênio aumenta com o incremento de U_c, apontando que mais reações de oxidação ocorrem por conta do maior número de micro-arcos do tipo B. A amostra criada com -60V exibiu a maior quantidade de Mg, indiciando que a baixa U_c beneficiou a formação de mais MgO se comparado ao revestimento 300V- unipolar. Este comportamento pode ser elucidado pela grande diferença de espessura entre as duas amostras. A maior quantidade de K nos filmes bipolares pode ser justificada pela presença de mais micro-descargas do tipo A e C, que ocorrem acima e no topo dos revestimentos, facilitando a incorporação dos componentes presentes na solução eletrolítica.[44] O carbono detectado nas amostras, pode ser nativo da liga ou de contaminações durante a análise.

Os difratogramas dos revestimentos formados com variação de tensão de tratamento são apresentados na figura 45.

Figura 45. Difratogramas dos revestimentos formados com variação de tensão, a) em modo unipolar, e, b) modo bipolar



Fases cristalinas de MgO estão presentes em todas as amostras, seja esta produzida em modo unipolar, quanto bipolar. Os picos intensos de Mg correspondem ao metal nativo da liga que foram detectados através dos poros ou da baixa espessura dos filmes. Portanto, como esperado, com o aumento da tensão e da espessura a

intensidade dos picos de Mg diminuem. Estes picos não são vistos nas amostras de 400V-unipolar e -200V-bipolar, as quais apresentam a maior espessura dentre suas semelhantes (162 e 123µm, respectivamente). Em contrapartida, os revestimentos de 200V-unipolar e -60V-bipolar, os mais finos de suas séries (7 e 21µm, nesta ordem), exibem os picos mais intensos.

Para os revestimentos criados em regime unipolar, é notado o aumento da intensidade dos picos de MgO (4,2Å) e a diminuição de MgO (3,8Å) com o aumento da tensão anódica. Os filmes produzidos com 360V e 400V apresentaram picos de $Mg_3(PO_4)_2$ e $Mg_2P_2O_2$, sendo estes os picos proeminentes da amostra de 400V. A incorporação dos compostos fosfatados pode ter ocorrido pela migração de P, presente na solução, aos “poços” de material fundido, posteriormente resfriados.

Analisando os difratogramas dos revestimentos criados em modo bipolar, é possível perceber que alterações mínimas de U_c refletem fortemente nos parâmetros elétricos do sistema, atribuindo propriedades peculiares aos filmes. Neste trabalho, todos os experimentos foram realizados em triplicata, porém, devido ao seu comportamento peculiar, foram produzidas e analisadas sete amostras com U_c de -90V. Como os resultados se mostraram similares, para todas as análises, o comportamento singular foi considerado como característico da amostra, e neste contexto, seu estudo será feito à parte da série.

O difratograma do filme -90V não apresentou picos de Mg, apesar de sua espessura intermediária (65 µm). Esta situação pode ser justificada pela baixa porosidade (1,93%) e por sua microestrutura mais compacta, como visto na micrografia 52.b). Picos intensos de MgO e $Mg_3(PO_4)_2$ são notados. A comparação de intensidade relativa dos picos aponta distribuição preferencial dos cristais de fosfato de magnésio. Diferentemente de todas as outras amostras, o revestimento -90V exibe picos relacionados à brucita, $Mg(OH)_2$. A brucita pode ter se originado da interação entre o Mg^{2+}, proveniente da oxidação durante o pulso anódico, com os ânions OH^- da solução.[29] Este mesmo processo permite a formação de MgO a partir da desidratação do $Mg(OH)_2$ quando a temperatura é suficientemente alta para suprir o efeito do resfriamento rápido no próximo pulso. Desta forma, para a amostra -90V, a temperatura, ligeiramente menor, aliada ao resfriamento rápido inibiu a desidratação,

resultando na presença de brucita. Este efeito também explica a característica compactada, mais “achatada” do revestimento, uma vez que o óxido ejetado dos canais de descargas é prontamente resfriado e solidificado. Observando a linha de base do difratograma, é visível que a amostra -90V é formada, predominantemente, por compostos amorfos.

Os revestimentos produzidos com corrente bipolar e U_c de -60, -120, -160 e -200V apresentaram picos de MgO, Mg, $Mg_3(PO_4)_2$ e $Mg_2P_2O_7$. A intensidade dos picos relacionados aos fosfatos aumenta, ligeiramente, com o aumento da tensão catódica. O P destas fases pode ser incorporado devido à atração eletrostática durante os pulsos negativos ou por adsorção. Como mencionado previamente, a região de solução logo acima da superfície da amostra, tem alta concentração de ânions dos eletrólitos durante o meio-ciclo catódico, facilitando a adsorção de espécies negativas. Com o aumento da tensão catódica, também é observada a diminuição de intensidade dos picos de MgO.

Os resultados do refinamento de Rietveld e o grau de cristalinidade são apresentados na tabela 20.

Tabela 20- Resultados do refinamento de Rietveld, valores de erro, fator R de Bragg e grau de cristalinidade para amostras produzidas com variação de tensão.

Tensão (V)	***Mg (%)***	***∑MgO (%)***	***$Mg(OH)_2$ (%)***	***$Mg_2P_2O_7$ (%)***	***$Mg_3(PO_4)_2$ (%)***	***Rp (%)***	***χ^2***	***GC (%)***
200	98,5	1,5	--	--	--	11,6	2,4	48,8
260	95,5	4,5	--	--	--	7,2	7,3	33,6
300	85,6	14,4	--	--	--	9,8	5,9	48,8
360	59,8	34,3	--	3,4	2,5	6,3	5,2	32,5
400	3,9	59,2	--	17	19,9	11,4	8,1	46,3
-60	31,2	52,5	--	4,9	11,4	6,6	4,5	39,8
-90	--	42,6	22,5	--	34,9	16,3	5,2	12,5
-120	13,5	70,4	--	8,5	7,7	4,7	2,9	23,2
-160	12,8	73,5	--	5,1	8,6	24,7	5	24,7
-200	4,6	84,6	--	3,7	7,2	23	7,2	31,7

Os revestimentos criados em modo unipolar apresentaram maior grau de cristalinidade se comparados aos filmes bipolares.

A amostra unipolar de 200V é constituída por apenas 1,5% de Mg, o que pode ser relacionado à baixa temperatura consequente dos micro-arcos mais fracos. Seu alto grau de cristalinidade é atribuído ao Mg nativo da liga AZ31. As amostras formadas com 260 e 300V apresentaram 4,5 e 6% de MgO, respectivamente. Já o filme de 400V é constituído, majoritariamente por MgO (59,2%) e apresenta a maior parcela de compostos fosfatados (36,90%). Os revestimentos com maiores montantes de MgO, 300V e 400V, são os mais cristalinos da série, demonstrando que altas tensões anódicas levam ao aumento de temperatura, favorecendo a sinterização do MgO.

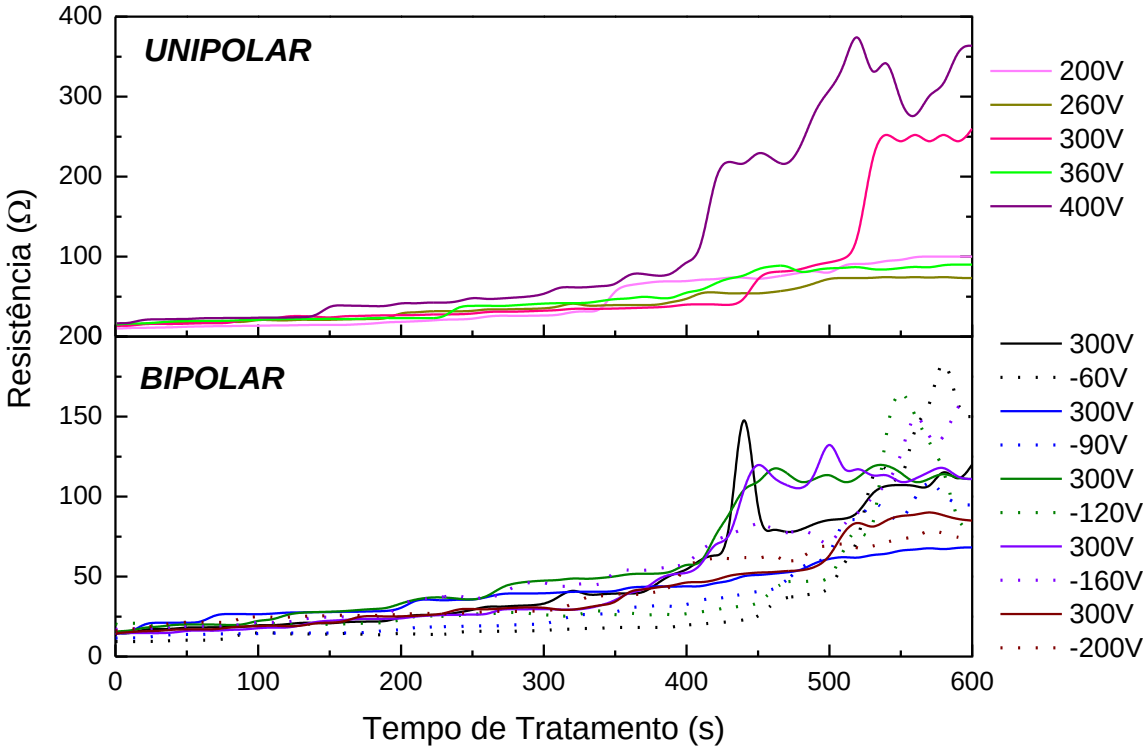
Quantidades superiores de MgO são vistas nas amostras formadas em modo bipolar. O filme de -60V é o mais cristalino de seu grupo, entretanto, este resultado não compreende apenas a camada de óxido, uma vez que o Mg nativo da liga representa 31,2% da cristalinidade. Explorando melhor, com -60V e -90V, é notado a porcentagem de material amorfo diminui com o incremento de U_c, consequência de maiores montantes de MgO. Ao contrário do comportamento de MgO, $Mg_3(PO_4)_2$ e $Mg_2P_2O_7$ são mais abundantes em filmes formados com menores U_a, sendo que a maior parcela de ferringtonita é encontrada na amostra -60V. O filme de -90V é constituído principalmente por MgO (3,7Å), além de ser o mais amorfo da série (87,4%), elucidando as considerações apresentadas pela análise de seu difratograma. A baixa cristalinidade desta amostra também está relacionada ao rápido resfriamento do material fundido, o qual impede a cristalização do óxido. Ademais, a amostra de -90V apresentou quantias significativas de $Mg_3(PO_4)_2$ e $Mg(OH)_2$.

5.2.4. Resistência dos Revestimentos Durante à Oxidação Eletrolítica Assistida a Plasma

Durante a oxidação eletrolítica, a resistência à passagem de cargas dos revestimentos varia com o tempo, uma vez que a corrente sofre alterações com o

crescimento do filme. Para analisar sua evolução, as resistências, dinâmica, R_{dd}, e reversa, R_{du}, foram calculadas a partir das tensões e correntes (anódica para R_{dd}, e catódica para R_{du}), através da equação 17. Os resultados obtidos foram plotados em função do tempo de tratamento e são mostrados na figura 46.

Figura 46. Evolução da resistência dinâmica (corrente anódica- linhas sólidas) e resistência dinâmica reversa (corrente catódica- linhas pontilhadas) dos revestimentos durante o crescimento.



O aumento exponencial da resistência ocorre devido ao crescimento do filme ao longo do tratamento, onde o aumento da espessura resulta no aumento de R_{dd} e R_{du}. Os revestimentos formados em modo unipolar se mostraram mais resistentes à passagem de corrente se comparados aos filmes bipolares. Este fenômeno sugere que a adição de um componente negativo leva à diminuição da corrente de trabalho do sistema. Em regime unipolar os primeiros 80s, os valores de R_{dd} são similares para todas as tensões, e com exceção do filme de 400V, esse comportamento é mantido até 344s. As quedas bruscas de R_{dd} entre 531-560s são decorrentes do preenchimento dos poros pela solução eletrolítica.[115] A amostra de 260V se mostrou ser a menos resistente da série unipolar.

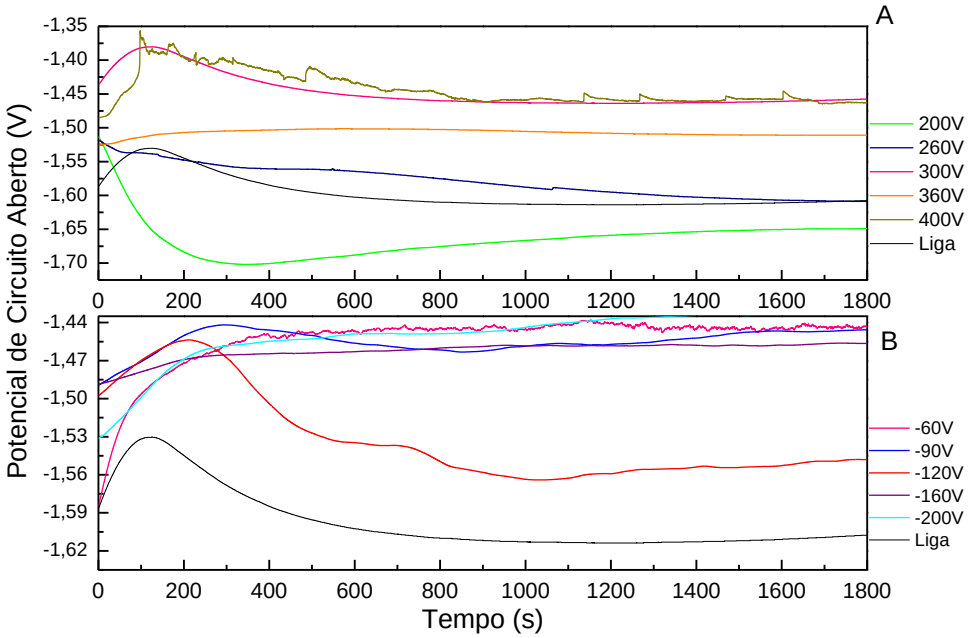
Para os revestimentos formados em modo bipolar, as R_{dd} e R_{du} também aumentam com o tempo. É interessante notar que as R_{dd} e R_{du} não coincidem em nenhum ponto. Long et al. (2005), descreveu que em seus experimentos R_{dd} foi sempre superior à R_{du} e que este último não variou com o tempo.[115] Como observado, no presente trabalho os resultados foram opostos aos propostos por Long. R_{du} variou com o tempo, bem como R_{dd}, e além do mais, as amostra -60V, -90V e -120V apresentam R_{du} superiores à R_{dd}. A amostra de -60V teve maior R_{dd} e R_{du}, enquanto que o filme de -90V demonstrou menor R_{dd} em contraste ao alto valor de R_{du}. Apenas a amostra de -200V apresentou R_{du} inferior a R_{dd}.

5.2.5 Resistência à Corrosão

5.2.5.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O OCP das amostras criadas com tensões diversas é mostrado na figura 47.

Figura 47. Potencial de circuito aberto, medido após 30 minutos, dos revestimentos formados com variadas tensões de tratamento em, a) modo unipolar, e, b) modo bipolar.



O revestimento unipolar de 200V apresenta OCP inicial de -1,56V vs. Ag/AgCl e decai para -1,70V nos primeiros 360s, indicando a saturação dos poros por SBF. Entre 360 e 1365s, o potencial aumenta em 41mV, como consequência do efeito barreira por parte dos produtos de corrosão provenientes da dissolução interna dos poros. A saturação dos poros por eletrólitos de SBF também observada na amostra de 260V, cujo OCP decai 30mV entre 0 e 352s, produtos de dissolução estabilizam o potencial até o final da medição. A passivação dos filmes, resultante do contato eletrodo/SBF é vista nos primeiros 127s para tensões anódicas de 300 e 400V. A queda de OCP destas amostras ocorre entre 130 e 965s, até que se estabiliza em torno de -1,46V vs. Ag/AgCl (300V) e -1,45V vs. Ag/AgCl (400V). A flutuação de OCP do filme de 400V, observada entre 865-1800s é devida à morfologia não uniforme do revestimento. A boa estabilidade do OCP para a amostra de 360V sugere que a mesma foi passivada em $Mg(OH)_2$, que é mais estável se comparado à fase MgO.[88]

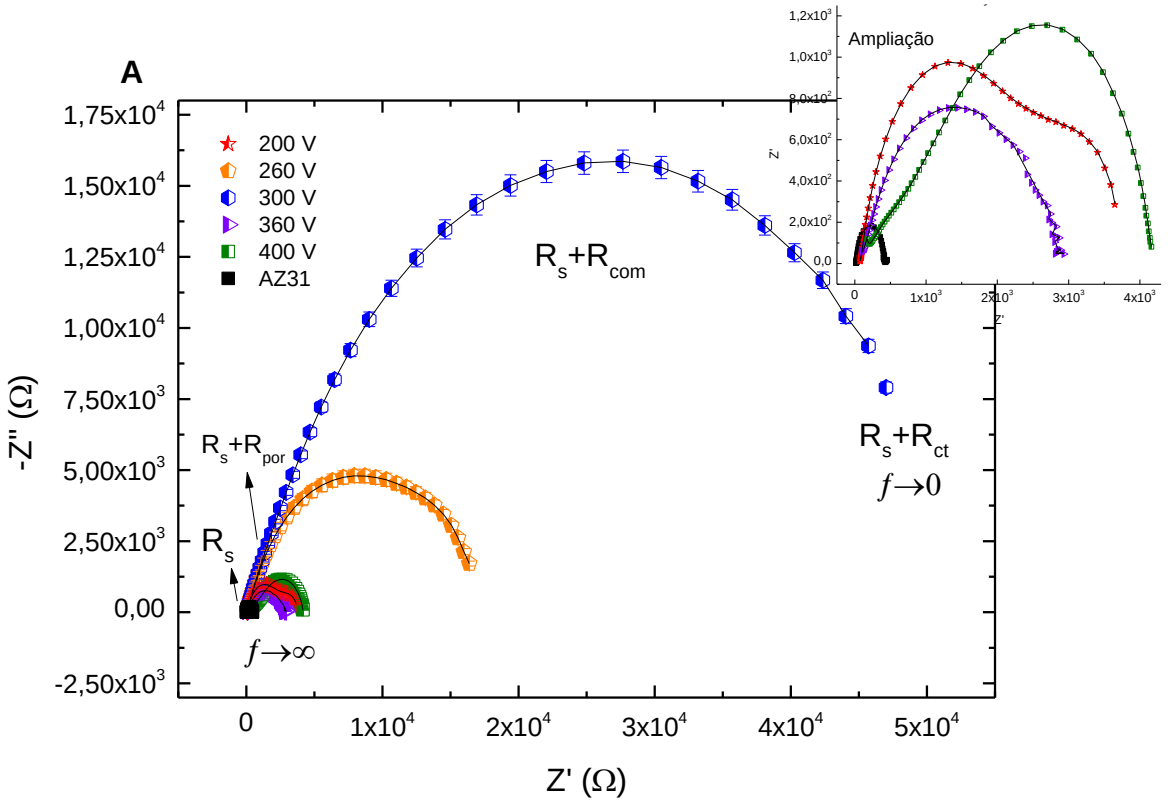
Comparando os dois regimes de corrente, unipolar e bipolar, é visto que as amostras bipolares apresentam OCP's mais nobres, dando indícios que estas possam ser mais resistentes ao ataque corrosivo.

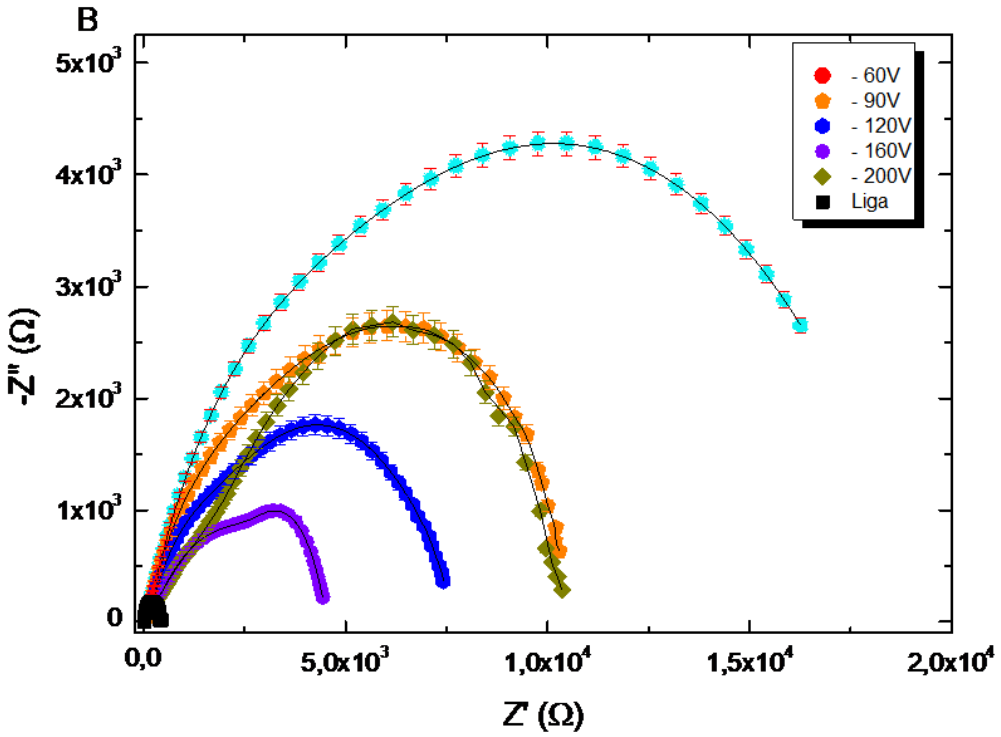
A passivação da camada de óxido criada com tensão catódica de -60V acontece entre 0 e 375s, onde o OCP aumenta de -1,50V para -1,44V vs. Ag/AgCl. O revestimento se mostra estável até o fim do experimento, o que pode ser indicativo da formação de $Mg(OH)_2$. A amostra de -90V tem OCP inicial de -1,48V e sobe em direções mais nobres, atingindo o valor de -1,44V, e entre 301 e 852s a camada passiva sofre oxidação redutiva, levando à queda de potencial para -1,46V. Um ligeiro aumento de OCP é observado entre 890 e 1800s, indicando o bloqueio de poros e defeitos por produtos de corrosão. A amostra de -120V sofre passivação até 214s de tratamento, atingindo OCP de -1,45V. Além deste ponto, o potencial decai para -1,56V vs. Ag/AgCl, sugerindo a corrosão da camada passivadora e do revestimento pela da permeação dos eletrólitos através dos poros. O incremento de 0,2mV nos primeiros 243s da amostra de -160V aponta a passivação rápida do filme que então prossegue estável até o fim da medição. Já o revestimento de -200V sofre passivação, onde seu OCP inicial de -1,53V sobe para -1,46V vs. Ag/AgCl. Um breve efeito Plateau é visto entre 580 e 1045s, seguido de um ligeiro aumento de potencial. Este comportamento demonstra a instabilidade da fase MgO formada.[88]

5.2.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os diagramas de Nyquist referentes aos revestimentos criados com tensões variadas são mostrados na figura 48.

Figura 48. Diagramas de Nyquist das amostras produzidas com variações de tensão, em a) modo unipolar e, b) modo bipolar.





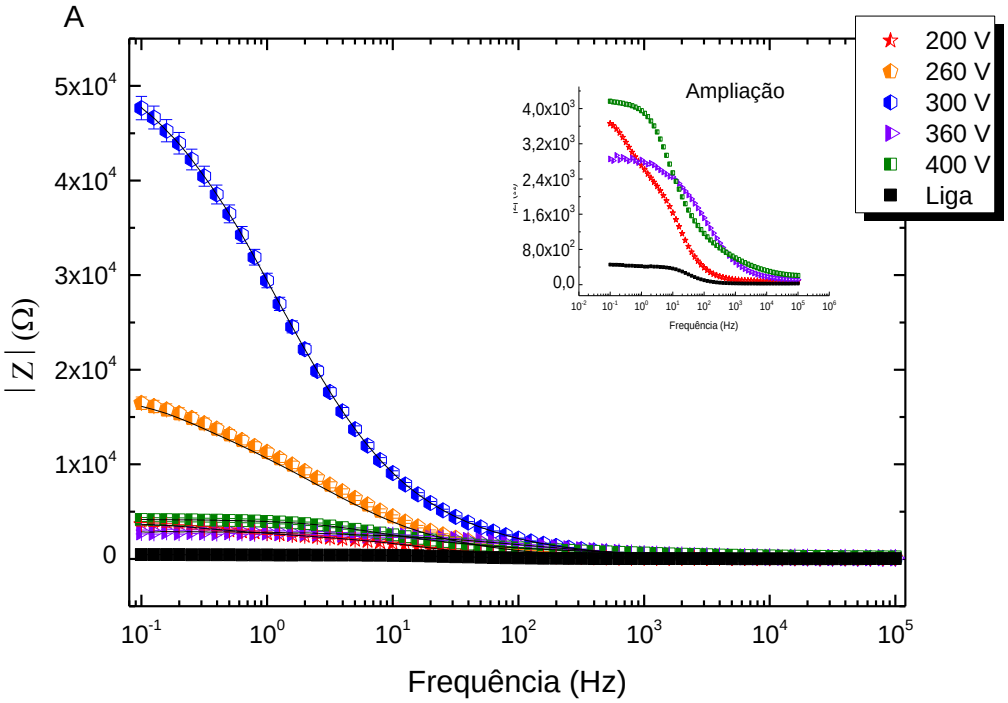
Analisando as curvas dos diagramas de Nyquist, independente da tensão e regime de corrente, é notável que os revestimentos criados por PEO se apresentaram mais resistentes à corrosão se comparados à liga AZ31. Até mesmo para as amostras com menores valores de impedância, 360V e -160V, a resistência contra ataques de SBF foi de, no mínimo, 6x superior à liga. E analisando de forma mais generalizada, os revestimentos bipolares são mais resistentes à corrosão.

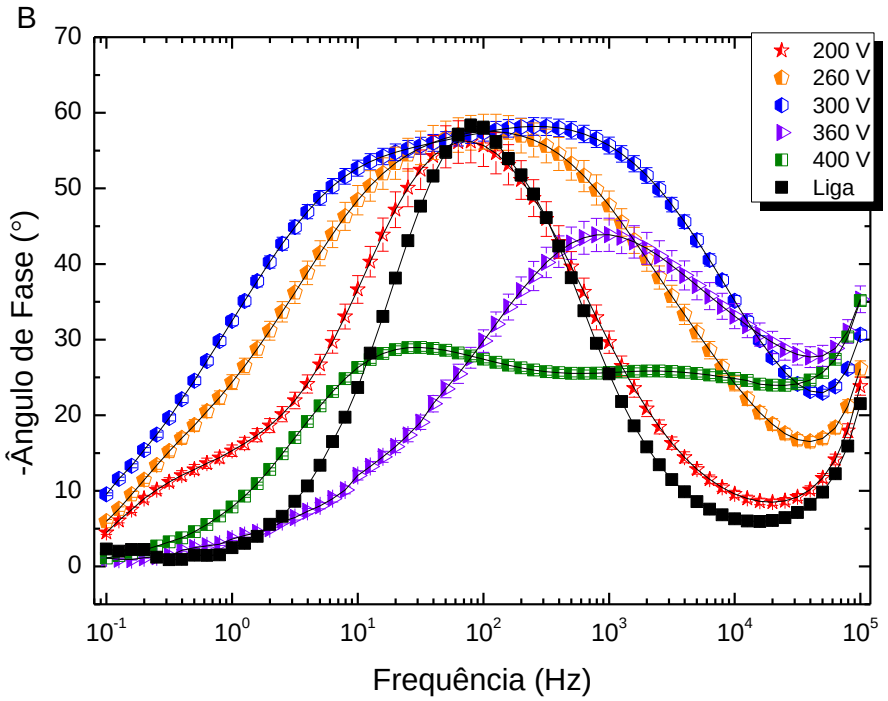
O aumento da impedância não segue a linearidade do aumento de tensão anódica, sugerindo que os defeitos estruturais e poros têm mais influência e que nem sempre, os filmes mais espessos têm a melhor resistência à corrosão. A amostra produzida com 360V teve a menor Z' (2.853Ω) da série unipolar, o que pode ser atribuído à baixa cristalinidade e alta porosidade do filme. Duas constantes de tempo são vistas no diagrama da amostra de 200V, sendo o primeiro arco maior que o segundo, indicando que a camada externa porosa e a camada intermediária atuam como principais componentes na inibição da corrosão. O filme de 300V teve o maior Z' atingindo 47.087Ω, se mostrando como melhor opção de tensão anódica na série unipolar.

Com exceção da amostra de -160V, todo os diagramas de Nyquist são formados por um único arco capacitivo. O filme de -60V demonstrou ser o mais eficiente contra corrosão, exibindo impedância de 16.300Ω, enquanto que a amostra de -160V foi a mais severamente corroída pelo meio (4.470Ω). Impedâncias de 10.309; 7.425 e 10.379Ω foram apresentadas pelos revestimentos de -90, -120 e -200V, respectivamente. O espalhamento observado em baixas frequências nas amostras de -90V e -200V é relacionado ao acúmulo de cargas na superfície.[41]

Os diagramas de Bode das amostras criadas com diferentes tensões de tratamento, em regime de corrente unipolar, são mostrados na figura 49.

Figura 49. Gráficos de Bode das amostras produzidas com tensões variadas, em modo de corrente unipolar, a) módulo de impedância e, b) ângulo de fase. As linhas sólidas indicam as curvas simuladas por circuitos eletroquímicos.



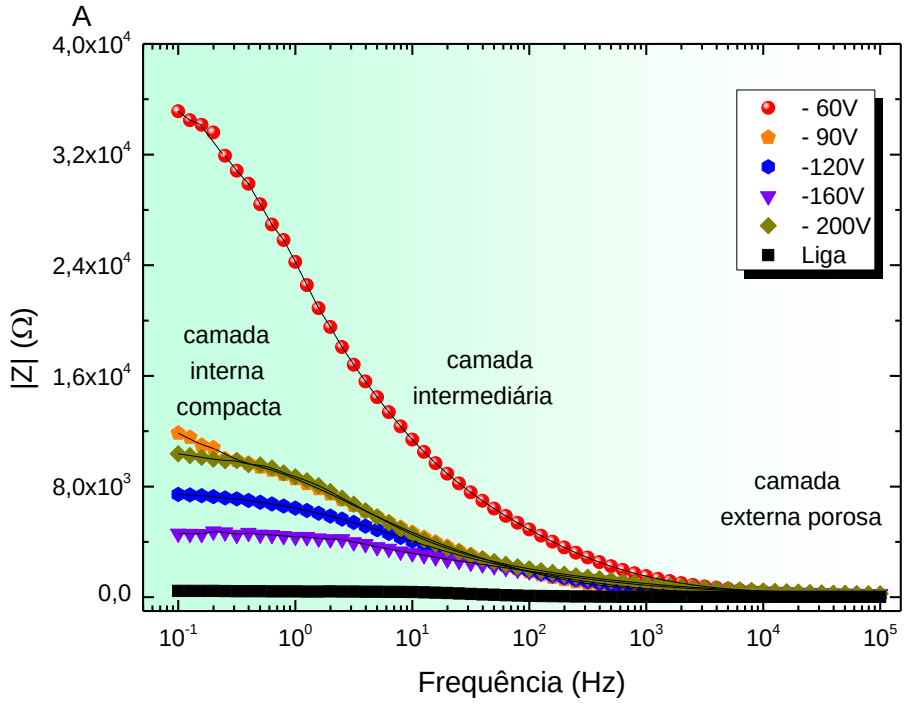


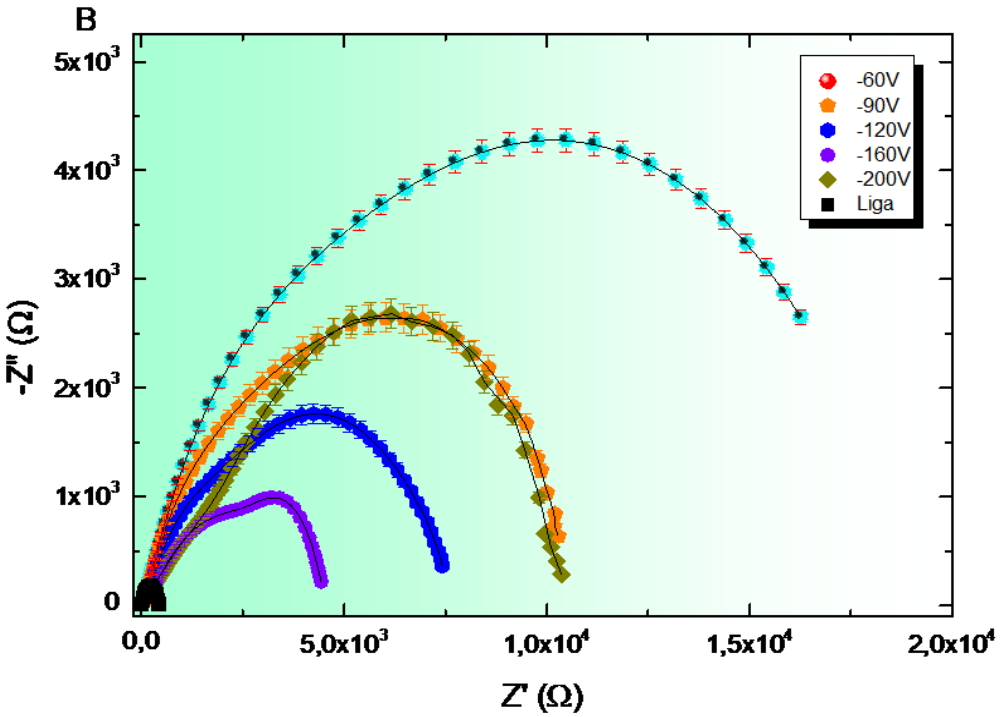
Estudando o diagrama de Bode é possível obter os primeiros vestígios da cinética de corrosão dos filmes produzidos com variação de tensão. Em modo unipolar, o revestimento de 200V (3.700 Ω) teve sua camada externa porosa, lentamente, dissolvida pelo SBF,[35] o que é elucidado pelo largo intervalo referente à primeira constante de tempo, entre 10^5 e 10^4 Hz. Assim que ultrapassa a camada externa, a camada intermediária é atacada pelos eletrólitos, porém, esta última ainda mantém o papel de barreira. O ângulo de fase do filme de 200V corrobora o diagrama de Nyquist, que insinua que a camada externa é a maior responsável na prevenção da corrosão. As amostras de 260V e 300V demonstraram os maiores |Z|, 16.323 Ω e 47.656 Ω, respectivamente. De acordo com suas curvas de θ, é perceptível que em ambos os revestimentos, as camadas externas e intermediárias garantiram à inibição da passagem de eletrólitos, uma vez que seus máximos se encontram em regiões de altas frequências (57º para 260V e 58º para 300V). Este comportamento pode ser explicado pela hidratação do filme de óxido passivo, (formado durante o período de OCP), que mantém a estabilidade da amostra por mais tempo. A amostra de 360V teve a menor impedância da série unipolar (2.749 Ω), o que pode ser atribuído à presença de muitos poros grandes. Um indício deste fenômeno é visto pelo comportamento da curva de |Z|, que se inclina rapidamente logo nos primeiros pontos de frequência. Este mesmo efeito é observado para a amostra de 400V (4.170 Ω).

Analisando seu diagrama de θ, dois picos quase sobrepostos dominam a região entre 10^5 e 100 Hz, sendo que o primeiro arco corresponde aos poros do revestimento preenchidos por eletrólitos. O filme de 400V é o mais poroso do grupo unipolar e apresenta defeitos estruturais, ou seja, existe uma área muito maior saturada de SBF e/ou produtos de corrosão. Neste contexto, embora os eletrólitos e produtos de corrosão bloqueiem parcialmente o ataque químico, estas mesmas partículas levam à dissolução do revestimento.

As curvas de impedância e ângulo de fase das amostras criadas em regime bipolar, com variação de tensão catódica são apresentadas na figura 50.

Figura 50. Gráficos de Bode das amostras produzidas com tensões variadas, em modo de corrente bipolar, a) módulo de impedância e, b) ângulo de fase. As linhas sólidas indicam as curvas simuladas por circuitos eletroquímicos



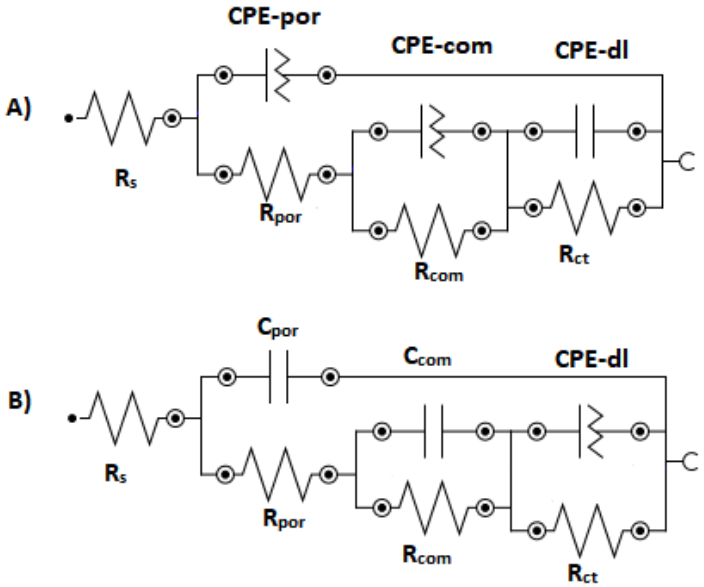


Examinando o comportamento das curvas de |Z| dos revestimentos produzidos com corrente bipolar é perceptível que todas as camadas constituintes são resistentes à infiltração dos eletrólitos. A região branca do gráfico implica à camada externa porosa (10^5-10^3 Hz), enquanto que o gradiente de verde compreende às camadas internas. O amplo intervalo de |Z| na região de AF sugere que a componente externa porosa sofre uma corrosão mais lenta devido à alta densidade de micro-poros. Presumindo que os micro-poros destes filmes sejam pequenos e rasos (morfologia característica do regime bipolar), o caminho livre para os eletrólitos é bem menor, garantindo a estabilidade da camada externa por um intervalo de tempo maior.[15] Este fenômeno também é visto através das curvas de ângulo de fase. Para todas as amostras, picos largos de θ são observados perdurando por um longo tempo nas regiões de AF e médias frequências, MF. Conforme o SBF penetra, o volume interno dos poros começa a ser corroído, permitindo que os eletrólitos cheguem às camadas internas. Estas camadas também se mostraram resistentes por um longo tempo, o que é justificado pela região constante em BF. A amostra de -60V teve a melhor performance contra corrosão, |Z| de 35.145 Ω e θ de 50º. De acordo com o refinamento de Rietveld (figura 56), o filme é constituído por ~50% de MgO e 11% de fases fosfatadas, atribuindo um alto grau de cristalinidade à amostra (~40%), e quanto

mais cristalina, mais compacta é a estrutura, e consequentemente, menor área livre para o transporte dos eletrólitos de SBF. A baixa resistência à corrosão das amostras -120V e -160V (7.349 Ω e 4.389 Ω) pode ser observada através de suas curvas de ângulo de fase, cujos picos de corrosão são predominantes. A camada externa porosa foi a principal responsável contra ataques corrosivos na amostra de -90V, como é notado por seu θ. Apesar de seu, relativo, baixo valor de |Z| (10.205 Ω), o revestimento de -200V se mostrou bastante estável durante toda a análise, o que pode ser justificado pela sua alta espessura (123 µm), requerendo um tempo maior para que o SBF chegue às camadas internas.

Dois circuitos eletroquímicos foram escolhidos para fazer o ajuste através dos diagramas de Bode. Para a série unipolar foram usados os circuitos mostrados nas figuras 51.a) (260V, 300V), 63.b) (200V) e 28.b) (360V e 400V). O circuito 28.b) foi utilizado para todos os revestimentos produzidos em regime bipolar.

Figura 51. a) Circuito eletroquímico utilizado para as amostras com variação de tensão anódica, 260V e 300V, e, b) circuitos empregados para o ajuste da amostra 200V.



Fonte: A autora.

Os resultados obtidos com os ajustes de circuito para os filmes formados em modo unipolar são exibidos na tabela 21.

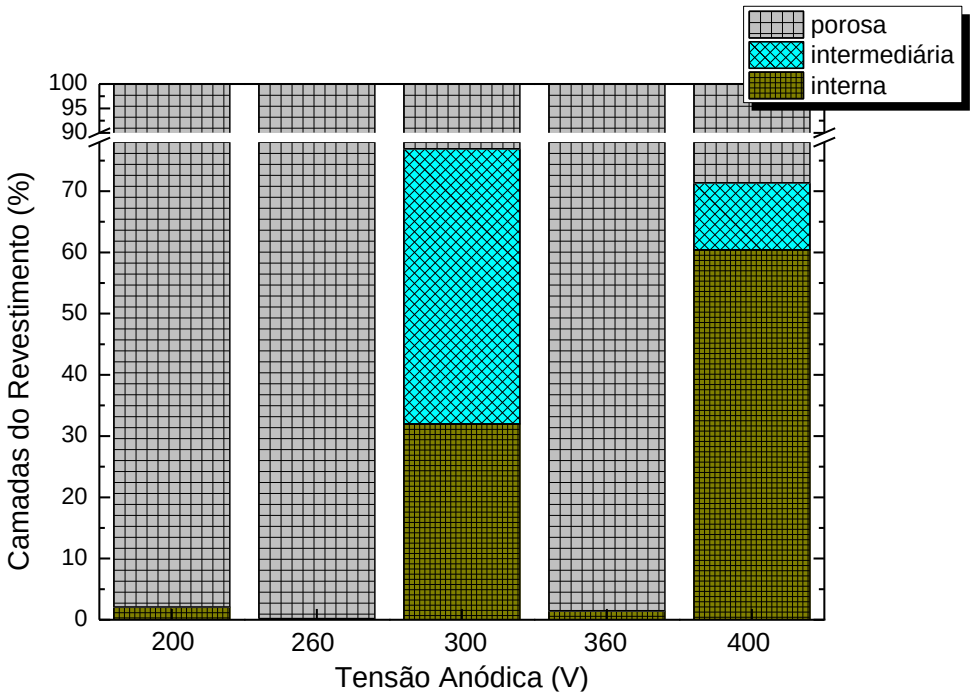
Tabela 21. Resultados dos circuitos equivalentes das amostras criadas com variadas tensões de tratamento em modo unipolar.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{por} (Ω/cm^2)	C_{por} ($\mu F/cm^2$)	R_{com} ($k\Omega/cm^2$)	C_{com} ($\mu F/cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega/cm^2$)	χ^2
200 V	20 (±0,08)	58 (±1,0)	0,0136 (±0,0009)	1,2 (±0,02)	330 (±8,2)	6,5 (±0,02)	2,5 (±0,03)	10^{-3}
260 V	20 (±0,08)	77 (±5)	0,0056 (±0,0002)	26 (±1,5)	3,6 (±0,07)	10,2 (±0,06)	12 (±0,9)	10^{-3}
300 V	20 (±0,08)	59 (±3)	6,6 (±0,5)	53 (±0,4)	3,4 (±0,02)	4,8 (±0,03)	0,22 (±0,01)	10^{-4}
360 V	20 (±0,08)	96 (±3)	0,01 (±0,0004)	0,4 (±0,01)	54,3 (±0,02)	0,7 (±0,01)	2,3 (±0,01)	10^{-3}
400V	20 (±0,08)	180 (±6,0)	2,4 (±0,07)	3,2 (±0,06)	6,4 (±0,12)	1,2 (±0,03)	0,85 (±0,02)	10^{-3}

O ajuste das curvas de |Z| através da utilização de CEQ fornece uma melhor compreensão de como ocorrem as reações químicas durante o processo de corrosão, e os componentes de circuito descrevem o comportamento de cada camada do revestimento. Para todos os circuitos, R_s, foi mantido fixo, que de acordo com a alta condutividade da solução, arremete a baixos valores de resistência.[14]

Os valores de CPE's obtidos pelos ajustes foram convertidos para *C*, com o intuito de explorar as espessuras das camadas dos filmes. Os índices de CPE, *n*, variaram entre 0,5 e 0,98. A amostra de 200V teve CPE-por de $9{,}08\times10^{-6}$ $F.s^n$ ($\pm 2{,}8\times10^{-7}$), cujo índice foi de n= 0,5 ($\pm$0,007), que é atribuído à difusão de cargas na solução. Porém, não foi observado inclinação de 45 º do arco capacitivo no diagrama de Nyquist (figura 60.a). A amostra de 300V apresentou CPE-por de $2{,}31\times10^{-7}$ $F.s^n$, ($\pm$ $6{,}93\times10^{-9}$), cujo n=0,98 ($\pm$0,0019), e de acordo com o alto valor de *n*, é perceptível o alto grau de homogeneidade do revestimento.[94] A espessura relativa das camadas componentes dos revestimentos unipolares foi determinada através da equação 49, assumindo os valores de capacitância apresentados na tabela acima, e os resultados são apresentados na figura 52.

Figura 52. Espessuras das camadas constituintes dos revestimentos produzidos em regime unipolar.



Para o grupo unipolar, o revestimento de 200V exibe a menor R_{por} elucidando a baixa porosidade da amostra. Entretanto, devido ao alto C_{por}, é possível perceber que os poros estão parcialmente saturados, retardando a corrosão da espessa camada externa. Este comportamento é visto através de sua curva de impedância (figura 49.a). O alto C_{por} da amostra de 200V também indica que a camada intermediária é bastante fina, sendo a camada interna a melhor barreira contra corrosão, com R_{ct} de 2,5 kΩ/cm^2. Um componente de CPE foi adicionado ao CEQ do revestimento de 260V, outro indicativo de que o aumento da tensão anódica resultou em um filme mais heterogêneo. A amostra de 260V teve a camada externa mais espessa da série unipolar, todavia, a alta R_{por} aponta que os poros não foram pavimentados e preenchidos por MgO e/ou $Mg(OH)_2$ durante o período de OCP. Desta forma, ao invés da formação de um filme óxido passivo, como seria esperado acontecer durante o tempo em que a amostra passa imersa durante a medida de OCP, a camada externa os eletrólitos de SBF dissolveram o volume interno dos poros. Esta conduta é bastante perceptível através da curva de OCP exibida na figura 47.a). Para o revestimento de 260V, a camada intermediária, a mais espessa da amostra, foi a principal responsável na otimização da resistência à corrosão, com R_{com} de

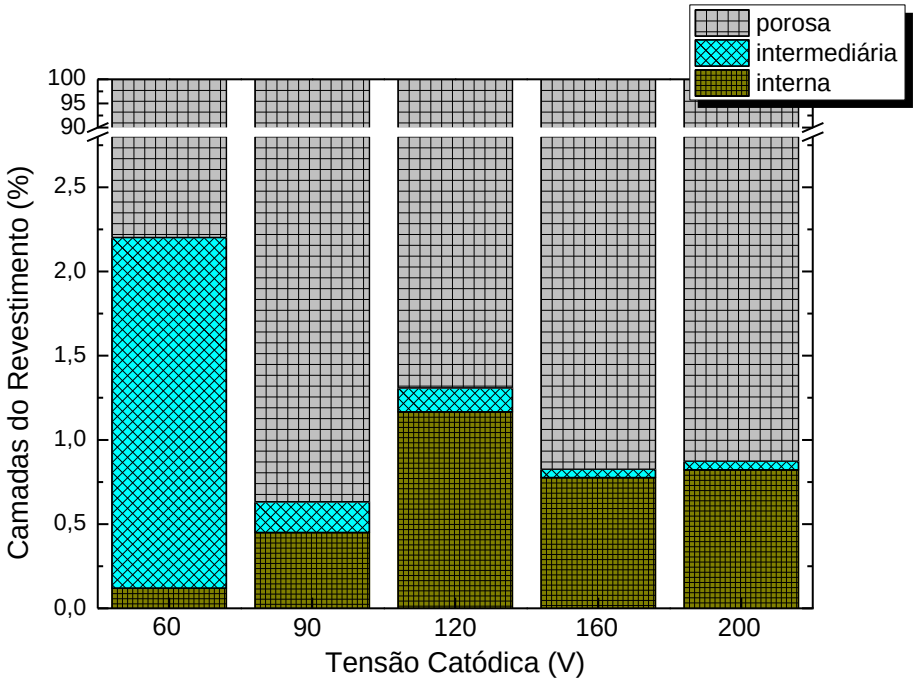
25,8 kΩ/cm^2. O alto C_{por} da amostra de 300V sugere um alto grau de porosidade da fina camada externa, a qual se mostrou pouco resistente à corrosão, R_{por} de 58,8 Ω/cm^2. Por outro lado, este filme é composto por uma espessa camada intermediária, de baixa porosidade e alta resistência, R_{com} de 52,6 kΩ/cm^2 fato que atribuiu uma ótima resistência à corrosão por SBF à amostra. A camada interna se mostrou bastante espessa se comparada às outras amostras da série unipolar, com R_{ct} de 2.200 Ω/cm^2. A fina camada intermediária do filme de 360V demonstrou baixíssima eficiência contra o ataque de SBF, sendo estes eletrólitos barrados de forma mais efetiva pela camada interna, de R_{ct} de 2,3 kΩ/cm^2. Já o revestimento de 400V, como observado em sua curva de |Z| apresentou baixa resistência à corrosão, consequência da presença de poros grandes. Esta situação é verificada pelo C_{por} maior que C_{com}[94] que facilita a permeação de uma grande quantidade de eletrólitos corrosivos.

A tabela 22 mostram os resultados dos ajustes por CEQ dos revestimentos criados em modo bipolar. As espessuras relativas das camadas dos revestimentos sintetizados em modo bipolar são exibidas na figura 53.

Tabela 22. Resultados dos circuitos equivalentes das amostras criadas com variadas tensões de tratamento em modo bipolar.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{por} (Ω/cm^2)	C_{por} (μF/cm^2)	R_{com} (kΩ/cm^2)	C_{com} (μF/cm^2)	C_{dl} (μF/cm^2)	R_{ct} (kΩ/cm^2)	χ^2
-60 V	20 (±0,08)	112 (±1,5)	0,006 (±0,0001)	4,4 (±0,1)	0,31 (±0,01)	5,4 (±0,1)	39,4 (±0,9)	10^{-4}
-90 V	20 (±0,08)	86 (±4,3)	0,0096 (±0,003)	10 (±0,3)	5,0 (±0,2)	2,0 (±0,08)	0,9 (±0,04)	10^{-4}
-120 V	20 (±0,08)	133 (±4)	0,0091 (±0,0001)	5,6 (±0,05)	6,3 (±0,2)	0,8 (±0,03)	1,8 (±0,06)	10^{-4}
-160 V	20 (±0,08)	202 (±4)	0,0054 (±0,0001)	0,8 (±0,007)	11 (±0,4)	0,7 (±0,02)	3,5 (±0,08)	10^{-4}
-200 V	20 (±0,08)	173 (±8)	0,0034 (±0,0002)	7,6 (±0,15)	6,5 (±0,3)	0,4 (±0,02)	2,5 (±0,04)	10^{-4}

Figura 53. Espessuras relativas das camadas constituintes dos revestimentos formados com tensões catódicas variadas- modo bipolar.



Os filmes formados em modo bipolar apresentaram camadas mais espessas que os filmes unipolares, o que já era previsto devido às espessuras bastante superiores determinadas pelo método de corrente parasita. A adição do pulso catódico acarretou no aumento da espessura da camada interna, e com exceção da amostra de -60V, as espessuras das camadas intermediárias tiveram poucas alterações com o incremento de tensão catódica. Os altos valores de R_{por} das amostras bipolares corroboram a alta porosidade dos filmes, como indicado pelo tratamento das micrografias (tabela 19). Contudo, a baixa C_{por} aponta que os poros são bastante rasos, proporcionando uma maior eficiência contra a passagem de eletrólitos, quando comparado aos filmes unipolares. O revestimento de -60V é formado por uma camada externa com alta densidade de poros rasos, os quais são cobertos por óxido passivo durante o período de OCP. A camada intermediária espessa, de baixa porosidade, se mostrou ser uma boa barreira protetora, com R_{com} de 4,4 kΩ/cm^2, mas foi a camada interna fina quem garantiu a otimização da amostra. O índice *n* de 0,57 ($\pm$0,0045), do CPE-dl, bem como o alto C_{dl} do filme de -60C, apontam a presença de poros finos e/ou defeitos na camada interna. Portanto, a alta resistência à corrosão, R_{ct} de 39,4 kΩ/cm^2, desta região pode ser atribuída à presença de alguns cristais de MgO e

fases cristalinas fosfatadas, uma vez que, de acordo com Srinivasan et al (2010), a presença de $Mg_3(PO_4)_2$ aumenta a resistência à corrosão.[51] Com exceção da amostra -60V, a parcela externa porosa se tornou mais espessa com o aumento da tensão catódica, o que é explicado pela formação de mais arcos do tipo B. O revestimento de -90V teve baixa R_{ct} (980 Ω/cm^2), sendo a camada intermediária porosa a mais resistente ao SBF. O filme de -120V se mostrou pouco resistente à corrosão, que devido à alta porosidade das três camadas exibiu R_{ct} de 1.868 Ω/cm^2. A camada interna da amostra de -160V foi a maior responsável na proteção contra o ataque dos eletrólitos, enquanto que a camada intermediária do filme de -200V foi a mais resistente desta amostra.

A resistência à polarização dos revestimentos produzidos com tensões diversas, calculada através da equação 51, é mostrada na figura 54.

Figura 54. Resistência à polarização das amostras formadas com tensões variadas.

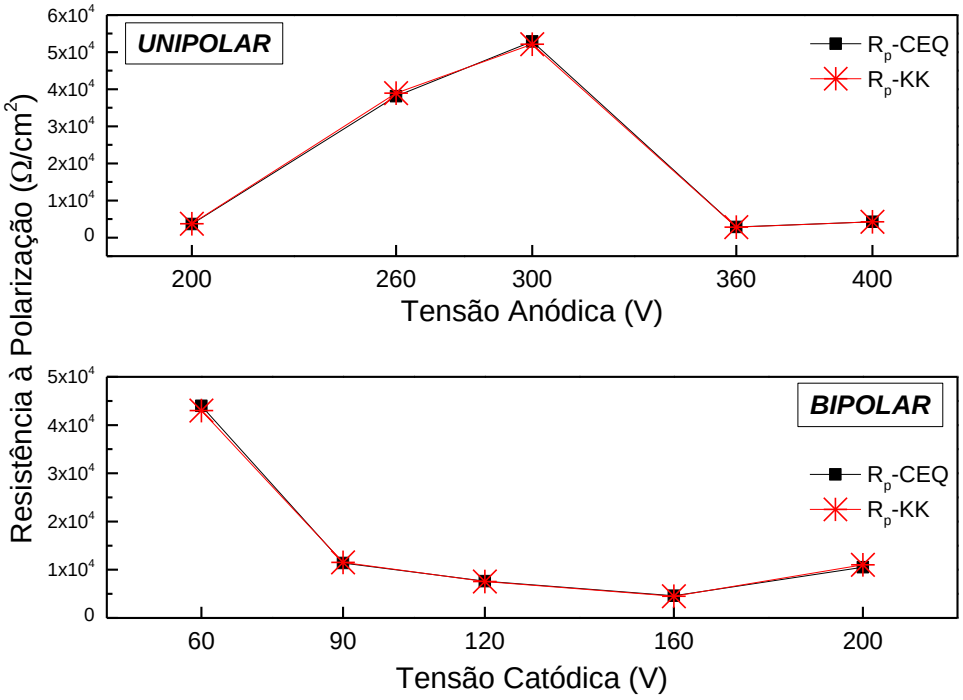


Tabela 23. Erros da transformada de Kramers-Krönig das amostras produzidas com tensões variadas, em modo unipolar (azul) e bipolar (vermelho).

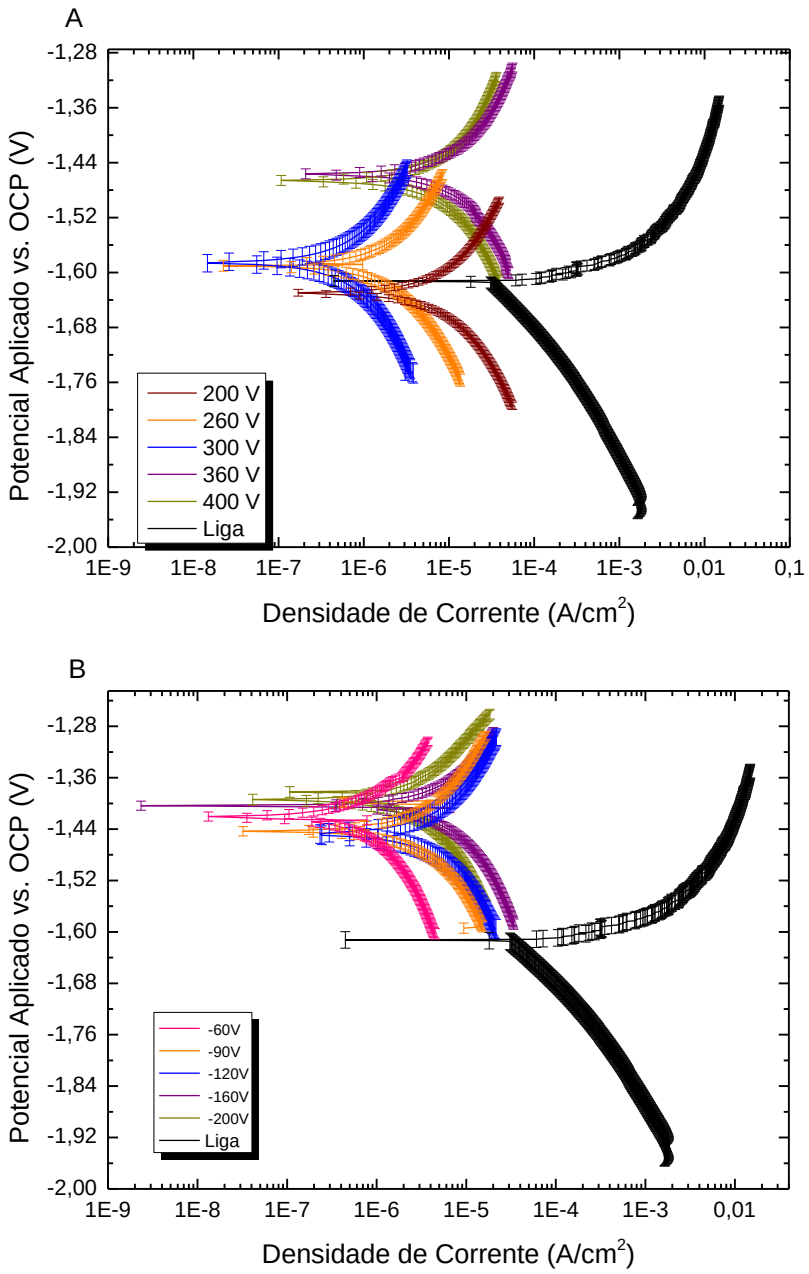
	Erro Z' (%)	Erro Z'' (%)	Z' X^2	Z'' X^2		Erro Z' (%)	Erro Z'' (%)	Z' X^2	Z'' X^2
200V	0,002	0,007	$1x10^{-10}$	$1x10^{-9}$	**-60V**	0,001	0,002	$3x10^{-10}$	$2x10^{-10}$
260V	0,001	0,004	$3x10^{-10}$	$5x10^{-9}$	**-90V**	0,002	0,004	$5x10^{-10}$	$6x10^{-9}$
300V	0,003	0,005	$1x10^{-9}$	$2x10^{-9}$	**-120V**	0,001	0,003	$2x10^{-9}$	$3x10^{-10}$
360V	0,002	0,003	$4x10^{-10}$	$5x10^{-10}$	**-160V**	0,002	0,002	$6x10^{-8}$	$6x10^{-8}$
400V	0,002	0,004	$7x10^{-10}$	$9x10^{-10}$	**-200V**	0,001	0,004	$3x10^{-10}$	$4x10^{-10}$

O aumento de R_p, em regime unipolar, ocorre com a tensão anódica, porém, a partir de 360V R_p decai, elucidando o fato de que altas U_a resultam em micro-arcos intensos. A adição de uma pequena U_c garantiu a alta resistência da amostra -60V que apresentou a maior R_p da série bipolar. A R_p diminuiu com o incremento de U_c mas um leve aumento é observado para -200V, consequência de sua alta espessura. Os baixos valores de erro da validação por KK demonstraram a boa qualidade e consistência dos ajustes de CEQ's.

5.2.5.3 Polarização Potenciostática

As curvas de polarização potenciostática dos revestimentos produzidos com variação de tensão, em modo unipolar, são vistas na figura 55.

Figura 55. Curvas de polarização potenciostática das amostras formadas com diversas tensões e, a) corrente unipolar, e, b) bipolar.



Analisando a E_{corr} é possível ter alguma noção sobre o comportamento das amostras em meio corrosivo. Porém, assumir E_{corr} como parâmetro único na verificação da resistência à corrosão é errônea, e desta forma, a densidade de corrente também deve ser levada em consideração. O deslocamento dos picos para regiões de baixa corrente, aponta o aumento da performance contra os eletrólitos corrosivos, confirmando os testes realizados por EIS. Nenhum revestimento, unipolar

ou bipolar, apresentou regiões lineares excluindo a existência de reações controladas por ativação.[116] A ausência de linearidade pode ser relacionada à adsorção de produtos de corrosão, à polarização por concentração de solutos na vizinhança da amostra e à queda de resistência ôhmica devido à oxidação.[68] A polarização por concentração acontece quando a corrente aplicada é tão alta que as espécies oxidadas e reduzidas não chegam à superfície do filme.[117]

Se a perturbação aplicada é igual ao o potencial de corrosão, E_{corr}, as taxas de reações anódicas e catódicas são iguais, logo, a densidade de corrente é zero e quando o potencial é diferente de E_{corr}, a evolução da corrente corresponde à cinética das reações eletroquímicas.[118] O comportamento similar das curvas de polarização indica cinéticas de corrosão semelhantes para todas as amostras. O revestimento 300V teve deslocamentos lentos de corrente durante as polarizações anódica e catódica, implicando uma alta proteção contra corrosão. O filme de 200V- unipolar apresentou E_{corr} ligeiramente inferior (-20 mV) ao E_{corr} da liga-como recebida, no entanto, a queda de i_{corr} assegura a resistência à dissolução anódica do filme. Os revestimentos produzidos em regime bipolar demonstraram E_{corr} bem mais nobres se comparado à liga. O rápido aumento de i_{corr} quando o sinal negativo é aplicado na amostra de -60V indica que a taxa de reação catódica, e assim, a evolução de hidrogênio, ocorre de forma mais rápida, enquanto a oxidação se dá mais vagarosamente. O deslocamento para altos valores de corrente elucida a susceptibilidade da amostra -200V à oxidação. A curvatura da componente anódica, observada em todas amostras, para ambos regimes de corrente, indica a deposição de produtos de corrosão não-passivadores, provenientes de reações com os eletrólitos de SBF.[119]

Os resultados parâmetros de cinética química obtidos através das curvas de polarização são mostrados nas tabelas 24 e 25.

Tabela 24. Parâmetros cinéticos obtidos pela extrapolação de Tafel dos revestimentos formados com tensões variadas- regime unipolar.

Unipolar	$\lvert\beta_a\rvert$ *(V/dec)*	$\lvert\beta_c\rvert$ *(V/dec)*	i_{corr} *(A/cm²)*	E_{corr} *(V)*	R_p *(Ω/cm²)*
200 V	0,101	0,092	$4{,}16\text{x}10^{-6}$	-1,63	$5{,}0\text{x}10^{3}$
260 V	0,053	0,057	$5{,}33\text{x}10^{-7}$	-1,58	$16{,}4\text{x}10^{3}$
300 V	0,018	0,019	$6{,}1\text{x}10^{-8}$	-1,58	$49{,}7\text{x}10^{3}$
360 V	0,073	0,071	$4{,}0\text{x}10^{-8}$	-1,45	$2{,}8\text{x}10^{3}$
400 V	0,098	0,095	$3{,}7\text{x}10^{-6}$	-1,46	$4{,}5\text{x}10^{3}$

Tabela 25. Parâmetros cinéticos obtidos pela extrapolação de Tafel dos revestimentos formados com tensões variadas- regime bipolar.

Bipolar	$\lvert\beta_a\rvert$ *(V/dec)*	$\lvert\beta_c\rvert$ *(V/dec)*	i_{corr} *(A/cm²)*	E_{corr} *(V)*	R_p *(Ω/cm²)*
-60 V	0,024	0,024	$9{,}2\text{x}10^{-8}$	-1,45	$57\text{x}10^{3}$
-90 V	0,013	0,015	$2{,}0\text{x}10^{-7}$	-1,44	$10\text{x}10^{3}$
-120 V	0,010	0,020	$3{,}29\text{x}10^{-7}$	-1,45	$9{,}0\text{x}10^{3}$
-160 V	0,057	0,063	$1{,}6\text{x}10^{-6}$	-1,40	$8{,}1\text{x}10^{3}$
-200 V	0,028	0,025	$3{,}8\text{x}10^{-7}$	-1,42	$15\text{x}10^{3}$

Como dito anteriormente, para o Mg puro β_c é de 120 mV/dec. O aumento de β_c observado para os revestimentos produzidos por PEO é uma consequência da polarização adicional gerada pela presença do filme e de produtos de corrosão.[41] A inclinação anódica, por sua vez, também se mostrou diferente do teórico (40mV/década), o que é atribuído à existência de um processo de oxidação com duas etapas de oxidação, equações 5 e 47, que relembrando,

$$Mg \leftrightarrow Mg^{+} + \bar{e}$$

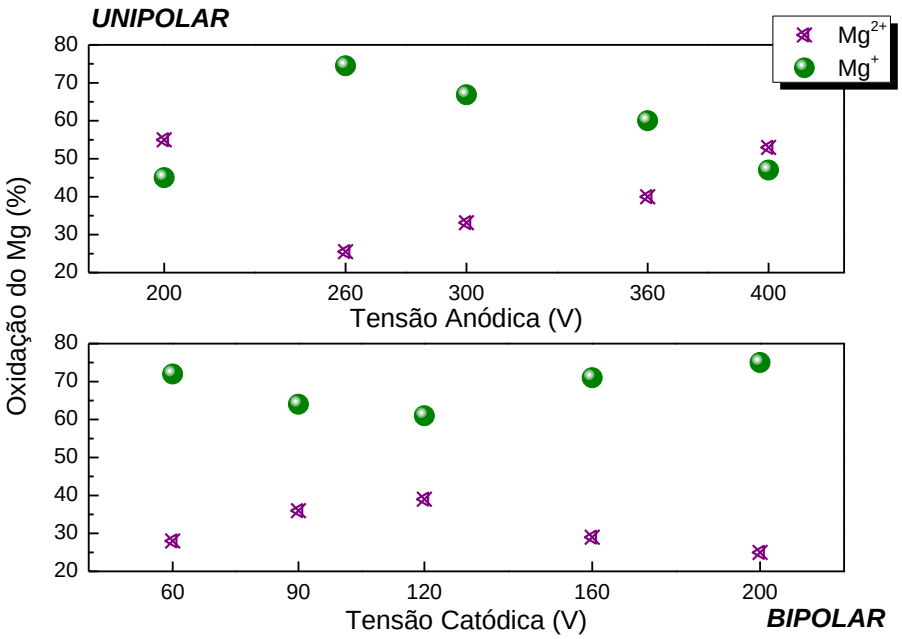
$$Mg + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + OH^{-} + {}^{1}/_{2}\, H_2$$

Este processo envolvendo duas etapas diminui a barreira de energia, se apresentando como um fenômeno, cineticamente, mais favorável.[41] Gao et al (2014), salientou que ausência de linearidade vista nas curvas de polarização pode ser resultado de uma taxa menor da reação 47. A fração da reação de formação de Mg^{2+} pode ser determinada por,[41]

$$\beta_a = 240X + 40(1 - X) \quad (58)$$

Os valores relatados por Gao foram de 16,5% e 2,5% [41] porém, uma situação contrária é vista nesta tese. Através dos dados apresentados nas tabelas 24 e 25, as parcelas das reações 5 e 47 foram calculadas, os resultados são mostrados na figura 56.

Figura 56. Fração de reação $Mg \leftrightarrow Mg^{2+}$



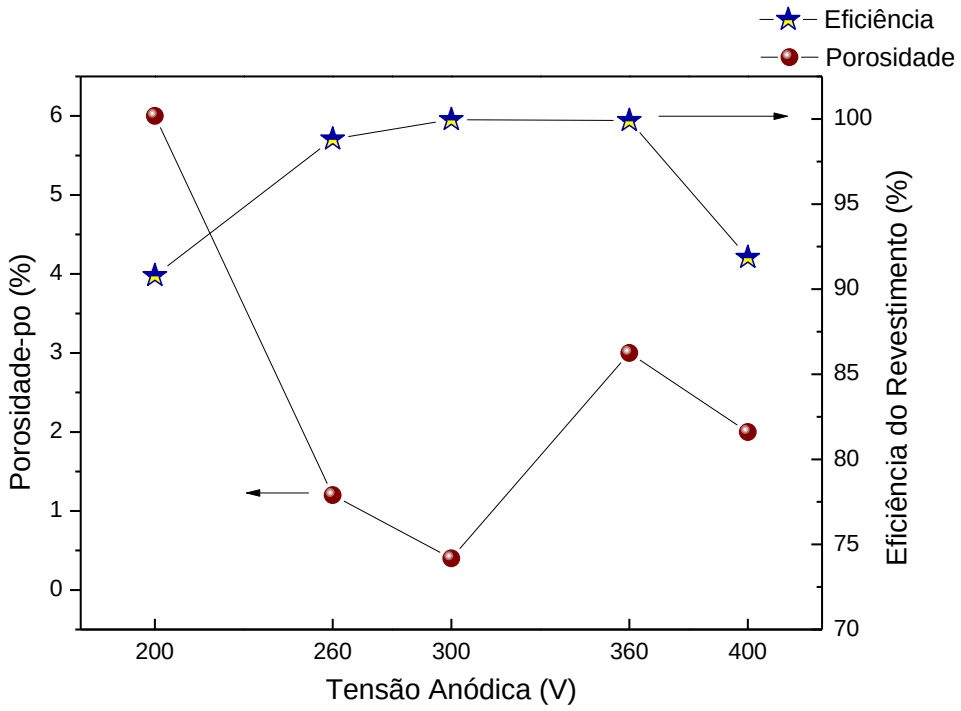
As frações de reação de oxidação de magnésio em Mg^{2+} variou entre 25,5% e 55% para um sistema unipolar e 25%- 39% para modo bipolar. Portanto, a porcentagem de reações não teve influência no formato das curvas de polarização, confirmando a possibilidade de deposição de produtos de corrosão. A fração de oxidação em Mg^{2+} aumenta com a tensão anódica, enquanto que o comportamento inverso é visto para as amostras bipolares. A quantia preferencial do tipo de reação de oxidação não evidenciou alguma influência enquanto à resistência à corrosão.

A resistência à polarização também foi calculada a partir dos dados tomados por polarização potenciostática (tabelas 24 e 25), e uma ligeira discrepância é observada entre os valores de R_p -Tafel e R_p-CEQ, que pode ter sido causada pelas perturbações mais intensas causadas pela polarização. Apesar destas diferenças, as

resistências à polarização determinadas pelos dois métodos eletroquímicos apresentaram valores bem consistentes, e assim, uma técnica valida a outra.

A porosidade-po e eficiência da proteção contra corrosão foram determinadas através dos dados de polarização, os resultados são exibidos na figura 57.

Figura 57. Porcentagem de porosidade-po e eficiência dos revestimentos, calculados pelos dados de polarização potenciostática das amostras criadas com tensões variadas- modo unipolar.



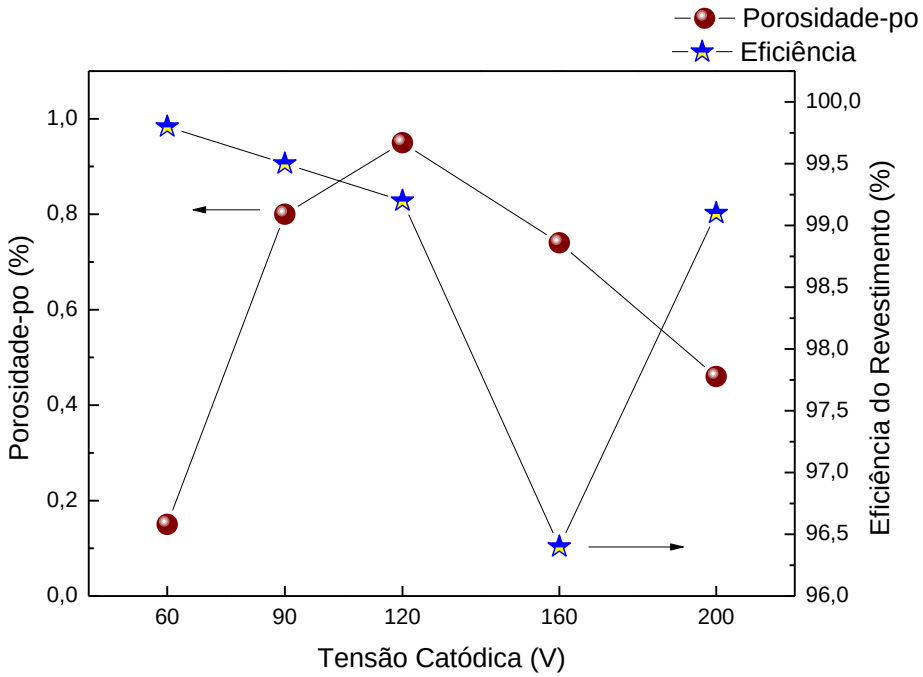
Comparando a porosidade determinada por análise de imagem com a porosidade-po é evidente a origem dos poros presentes na superfície dos filmes. Enquanto que a porosidade aumenta com a tensão anódica, a densidade de poros-po diminui com a tensão. Este fenômeno ilustra que os poros detectados por MEV (figuras 40 e 42) são provenientes dos efeitos físicos da intensidade dos micro-arcos sobre a amostra, ao passo que a porosidade-po é decorrente dos processos corrosivos durante o período de análise. A eficiência de proteção dos óxidos é inversamente proporcional à porosidade-po, mais uma vez mostrando que os poros-po foram causados durante os testes eletroquímicos.

A alta densidade de poros-po da amostra de 200V- unipolar é justificada pela baixa espessura e impedância do filme, que proveu uma proteção ineficiente (74%)

contra o ataque de SBF. A amostra de 300V-unipolar apresentou a menor porosidade-po, apontando que poucos danos foram causados pelo SBF. A porcentagem de eficiência, 99,9% corroborou que a tensão anódica de 300V foi a melhor opção em conjunto com os outros parâmetros de tratamento.

A porosidade-po e eficiência dos revestimentos produzidos sob regime bipolar são mostrados na figura 58.

Figura 58. Porcentagem de porosidade-po e eficiência dos revestimentos, calculados pelos dados de polarização potenciostática das amostras criadas com tensões variadas- modo bipolar.



A porosidade-po dos revestimentos bipolares aumentou com o aumento da tensão aplicada até -120V, e a partir deste ponto os poros-po diminuem, o que pode ser explicado pela deposição de produtos de corrosão, que pavimentam os poros e defeitos causados pela polarização. A amostra de -160V apresentou menor eficiência em relação à liga-como recebida, assim como predito pelos resultados de EIS. A tensão catódica de -60V levou à formação de um filme com alta performance contra corrosão, com eficiência de 99,8%.

A comparação de eficiência entre os filmes criados em modo unipolar e bipolar, é inviável uma vez que o parâmetro é calculado a partir dos dados de polarização das

amostras e do substrato. Assim, a eficiência dos revestimentos é dada em relação à resistência à corrosão da liga AZ31 sem tratamento.

5.3 Estudo da Inibição da Corrosão a Longo Prazo dos Revestimentos Produzidos por PEO

Nos subcapítulos anteriores, o refinamento dos parâmetros elétricos do processo de oxidação eletrolítica assistida a plasma, levou à formação de revestimentos com características satisfatórias de acordo com os objetivos do presente trabalho. Com o intuito de avaliar a proteção contra a corrosão a longo prazo, testes de imersão foram realizados. Os revestimentos previamente produzidos (tabela 26), que apresentaram as melhores condições de resistência à corrosão, foram mantidos imersos em SBF, a 36,5 ºC (± 0,2) por 30 dias. É válido ressaltar que, após retiradas da imersão, as amostras foram lavadas com água destilada e secas com o auxílio de um soprador com ar em temperatura ambiente. Os efeitos da corrosão a longo prazo serão apresentados a seguir.

Tabela 26. Parâmetros para síntese dos revestimentos testados contra a corrosão a longo prazo.

INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO A LONGO PRAZO			
Modo Unipolar		**Modo Bipolar**	
Ciclo de Trabalho	+ 60%, -20%	**Ciclo de Trabalho**	+60%, -20%
Tensão Anódica	300 V	**Tensão Anódica**	300 V
Frequência de Pulso	3000 Hz	**Tensão Catódica**	60 V
Tempo de Tratamento	10 minutos	**Frequência de Pulso**	2000 Hz
		Tempo de Tratamento	10 minutos

5.3.1 Morfologia dos Revestimentos Após Imersão em SBF

Fotografias sem ampliações e micrografias obtidas por MEV, das amostras criadas em regime de corrente unipolar e com variados tempos de imersão, são exibidas nas figuras 59 e 60.

Figura 59. Fotografias, sem ampliação, dos revestimentos produzidos em modo unipolar, após imersão em SBF. A região superior, digitalmente demarcada, representa a interface solução/pinça, e devido sua heterogeneidade, não foram consideradas nas análises. a) sem imersão, b) 3 dias, c) 7 dias, d) 14 dias, e) 21 dias e, f) 30 dias.

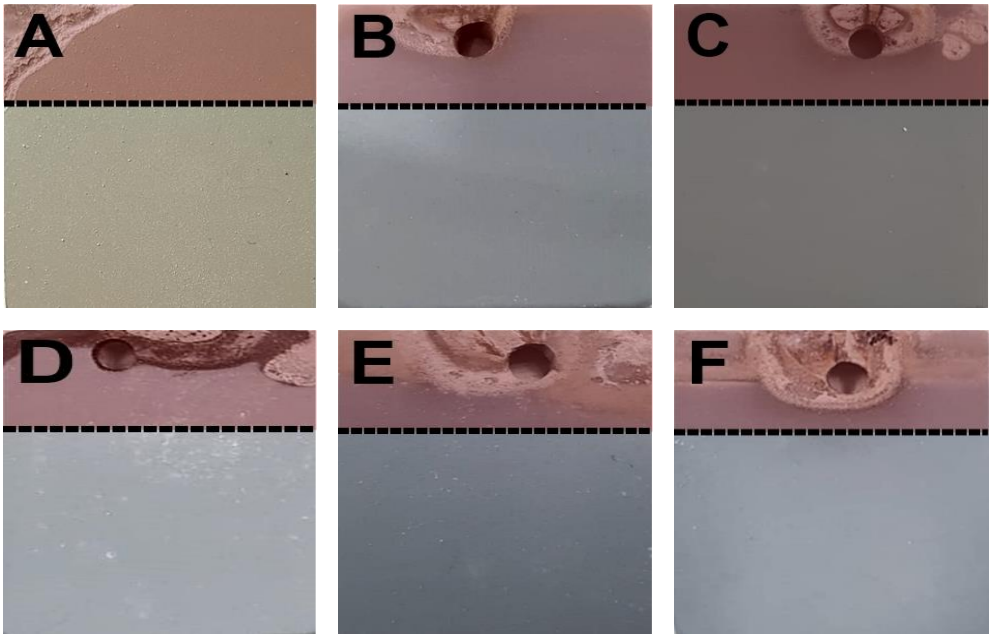
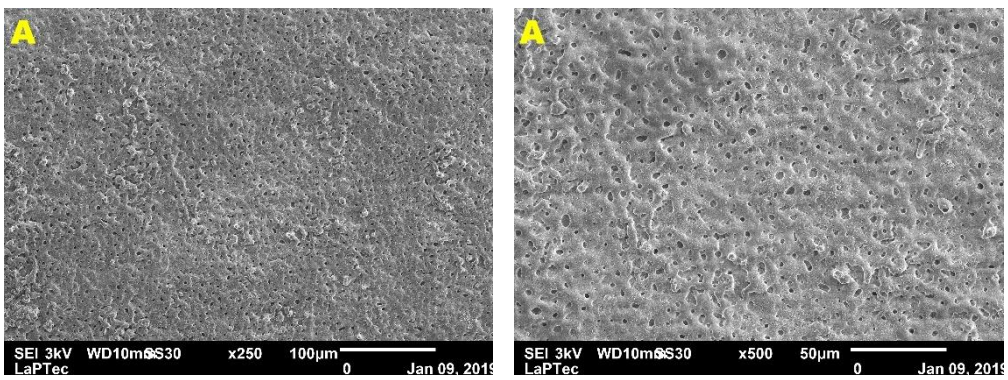
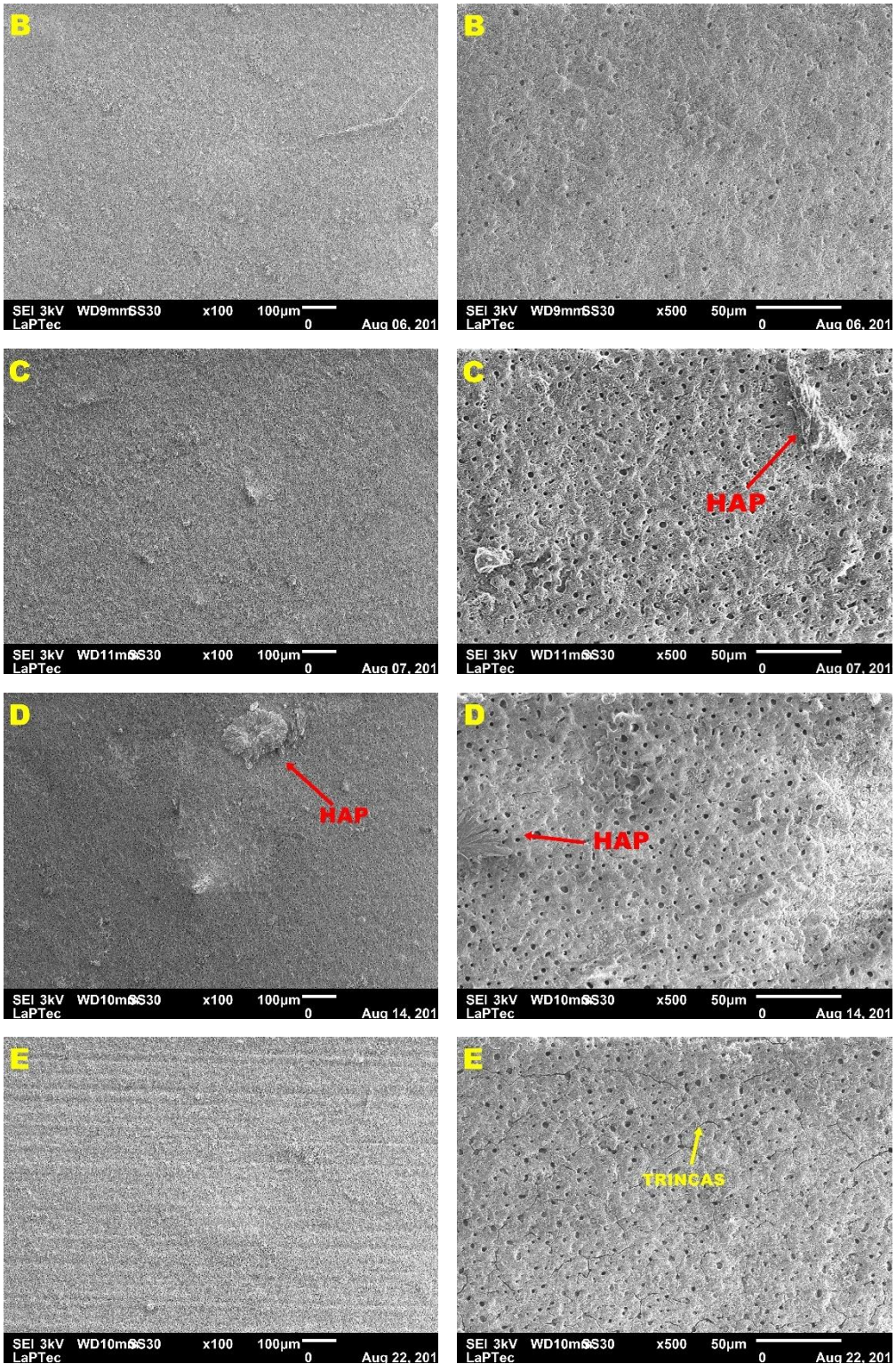
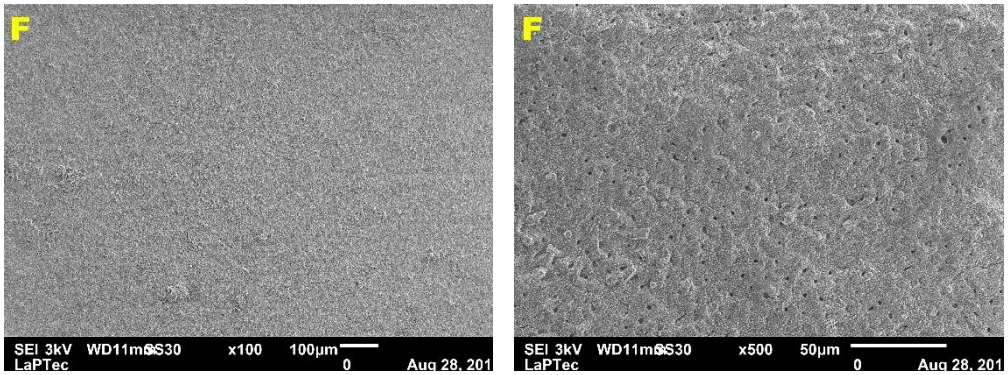


Figura 60. Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos produzidos em modo unipolar, após imersão em SBF. a) sem imersão, b) 3 dias, c) 7 dias, d) 14 dias, e) 21 dias e, f) 30 dias.




B
SEI 3kV WD9mm SS30 x100 100µm
LaPTec 0 Aug 06, 201
B
SEI 3kV WD9mm SS30 x500 50µm
LaPTec 0 Aug 06, 201
C
SEI 3kV WD11mm SS30 x100 100µm
LaPTec 0 Aug 07, 201
C
HAP
SEI 3kV WD11mm SS30 x500 50µm
LaPTec 0 Aug 07, 201
D
HAP
SEI 3kV WD10mm SS30 x100 100µm
LaPTec 0 Aug 14, 201
D
HAP
SEI 3kV WD10mm SS30 x500 50µm
LaPTec 0 Aug 14, 201
E
SEI 3kV WD10mm SS30 x100 100µm
LaPTec 0 Aug 22, 201
E
TRINCAS
SEI 3kV WD10mm SS30 x500 50µm
LaPTec 0 Aug 22, 201



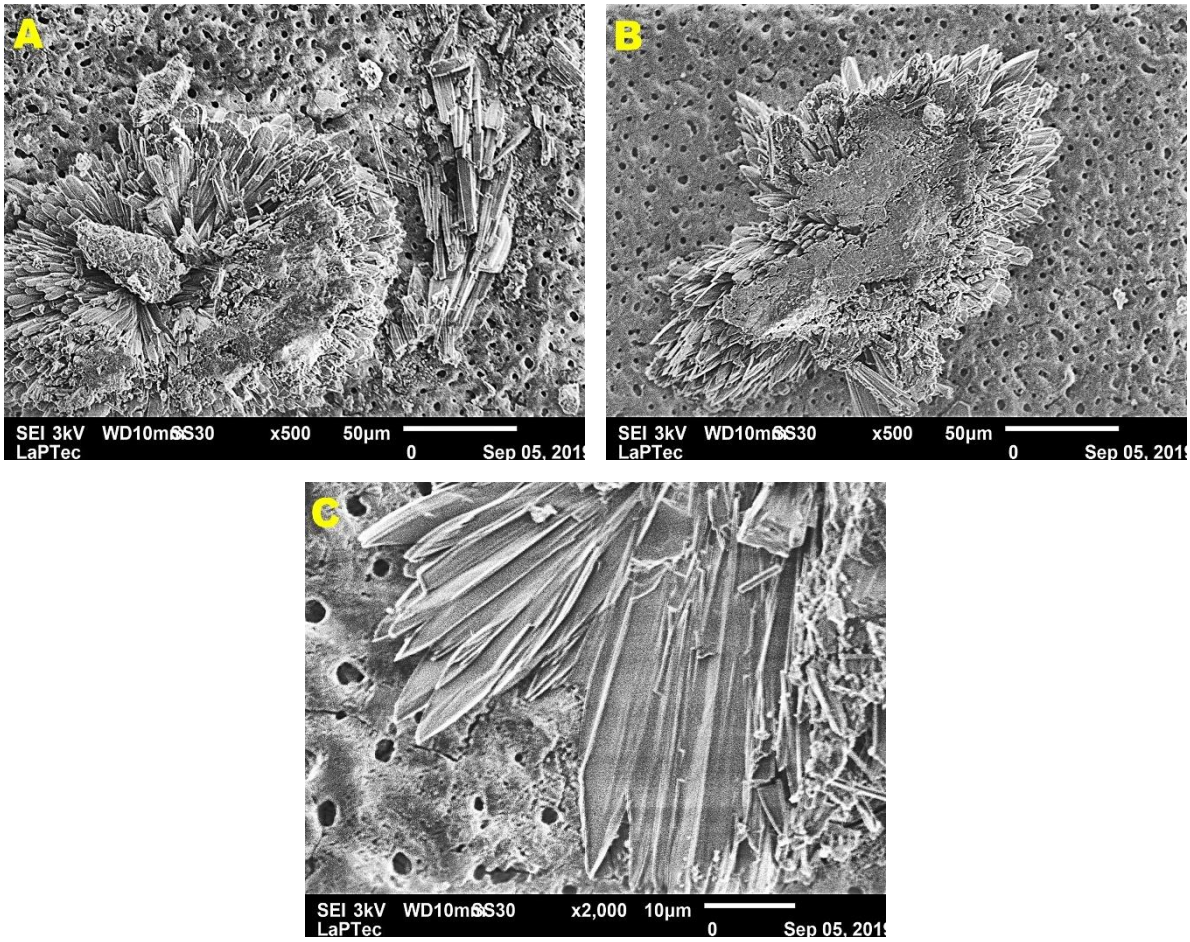
A olho nu, independente do tempo de imersão, os revestimentos não apresentaram nenhuma alteração. Nenhuma mudança foi observada nem mesmo após as medidas de polarização potenciostática, que devido sua natureza destrutiva, costuma deixar a região analisada (área exposta de 1cm^2) com aspectos e colorações diferentes.

Durante a imersão em SBF, algumas situações são possíveis, tais como, i) corrosão do volume externo e interno dos poros, os quais podem atuar como caminhos para a penetração dos eletrólitos; ii) a eliminação de partes do filme, que podem sedimentar na solução ou serem adsorvidos em outras regiões do material; iii) a formação de novos compostos devido as interações entre íons presentes no SBF e partículas liberadas pela corrosão do filme. Estes compostos, por sua vez, podem aderir ao revestimento ou se precipitarem na solução.

Após imersão em SBF, independentemente do tempo, todos os revestimentos ainda apresentaram trincas e poros característicos. Para 3 dias de imersão, parte dos poros originais do filme é recoberto com produtos de corrosão e/ou MgO. A diminuição de defeitos estruturais também é visível no terceiro dia. A partir do sétimo dia submersão em SBF, houve a formação de cristais de hidroxiapatita (HAP), cuja estrutura peculiar, é nitidamente vista para as amostras de 7, 14 e 21 dias. No 14º dia, os poros originais são parcialmente expostos devido à corrosão e/ou dessorção dos materiais previamente formados. Entretanto, ainda assim, uma grande quantidade de produtos de degradação é observada através da micrografia com ampliação de 100x (60.d). Após 21 dias imerso em solução simulada, o revestimento unipolar perdeu grande parte do material adsorvido, revelando ainda mais os poros e trincas formados

durante a oxidação eletrolítica. Porém, no 30º dia, a passivação espontânea recobriu, novamente, parte dos poros, deixando a superfície, ligeiramente, mais homogênea. Na figura 61 são exibidas micrografias dos cristais, “tipo-flor”, de hidroxiapatita formados no revestimento após 14 dias de imersão.

Figura 61. Cristais de hidroxiapatita formado no revestimento criado em modo de corrente unipolar, após 14 dias de imersão em SBF.



Os cristais de HAP, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, se formam devido ao ambiente propício de imersão, devido a presença de íons provenientes do SBF. Assim, a formação da hidroxiapatita é dada por,

$$10\ Ca^{2+} + 6\ HPO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 8H^+ \qquad (59)$$

Para os revestimentos formados em regime unipolar, os cristais de HAP encontrados apresentaram estrutura “tipo-pena”, onde o aglomerado em forma de flor apresentou diâmetro de ~175 µm^2 (medido através do *software ImageJ*) e as “penas”

possuem comprimento entre 22 e 50 µm. Na micrografia apresentada na figura 61.b é possível verificar que o cristal de HPA está danificado, o que pode ter sido consequência do teste de polarização potenciostática.

As fotografias sem ampliações e as micrografias dos revestimentos produzidos com modo de corrente bipolar, após diferentes tempos de imersão em SBF, são mostradas nas figuras 62 e 63.

Figura 62. Fotografias sem ampliações dos revestimentos criados em modo bipolar após imersão em SBF. a) sem imersão, b) 3 dias, c) 7 dias, d) 14 dias, e) 21 dias e f) 30 dias.

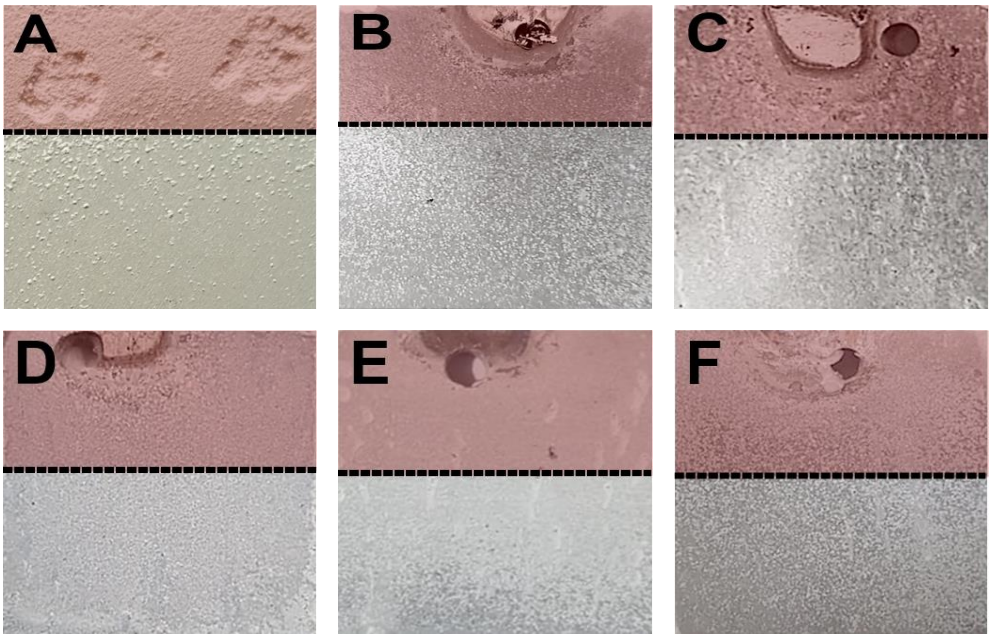
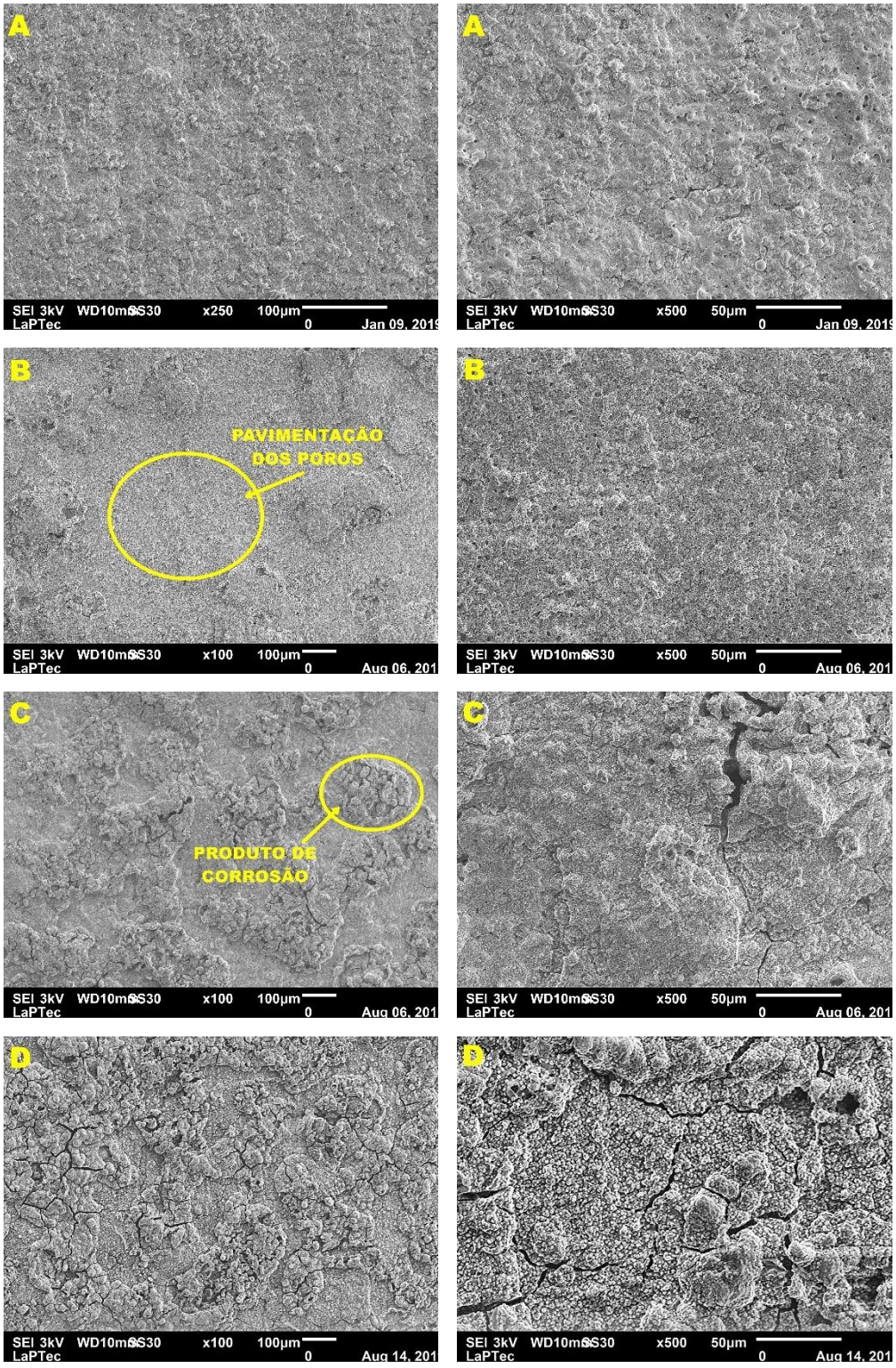
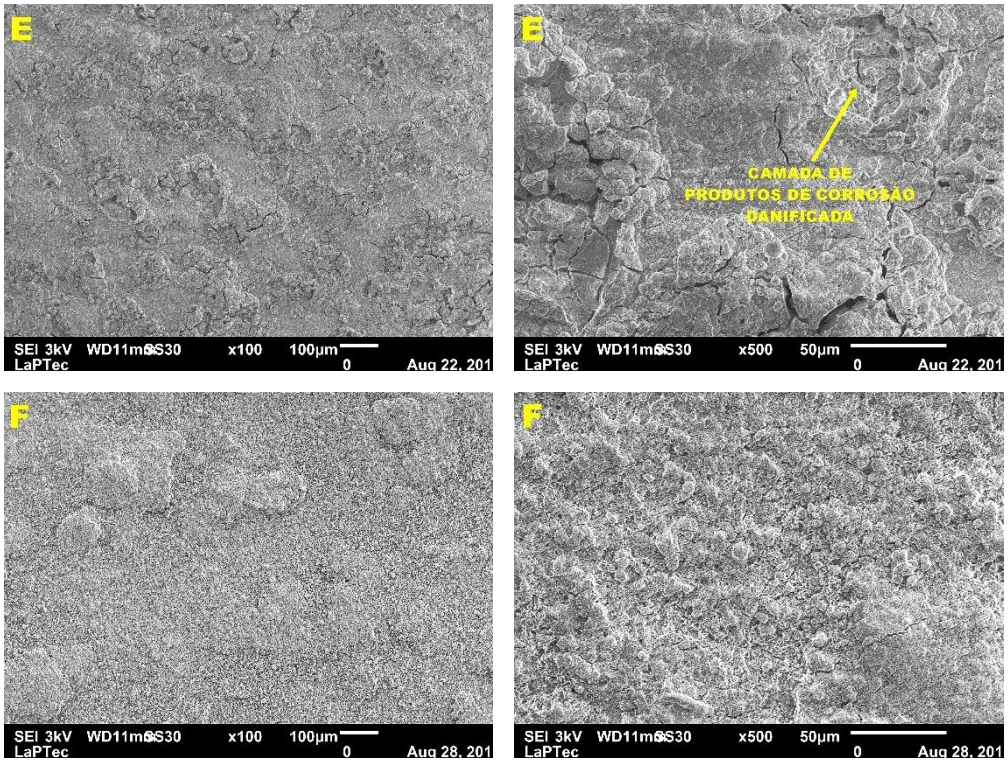


Figura 63. Micrografias obtidas por MEV dos revestimentos produzidos em modo bipolar após variados tempos de imersão em SBF. a) sem imersão, b) 3 dias, c) 7 dias, d) 14 dias, e) 21 dias e, f) 30 dias.



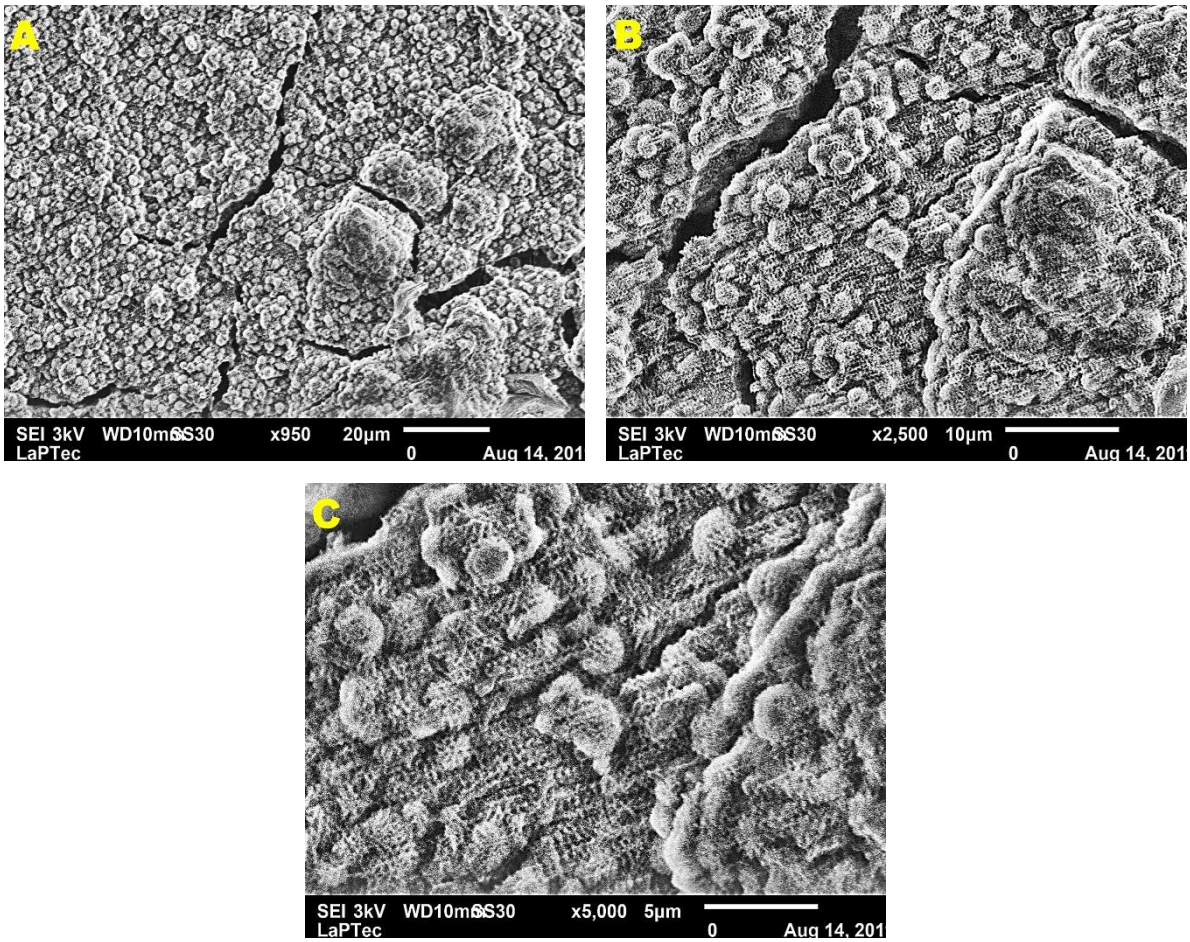


De acordo com as imagens apresentadas na figura 62, é visível a grande densidade de poros para todos os tempos de imersão. Porém, marcas aparentes de corrosão não foram encontradas.

Quando exposto à solução simulada, os íons OH^-, oriundos do SBF, reagem com revestimento, levando à formação de $Mg(OH)_2$, de acordo com a equação 7. Desta forma, após 3 dias de imersão é notado recobrimento parcial dos poros, bem como das trincas. Com o passar do tempo, o revestimento bipolar sofre constantes ataques de íons agressivos nativos da solução (i. e Cl^-, HCO_3^-, PO_4^{2-}, SO_4^{2-}). Este comportamento leva à perda de material e a reações entre espécies do filme de óxido e do SBF, gerando produtos de degradação. Este efeito é evidente na amostra após 7 dias de imersão, onde uma grande quantidade de material adsorvido é observada (figura 63.c). Estes processos de corrosão e criação de camadas de produtos de degradação se mantêm, sendo que a naturezas destes compostos variam de acordo com alterações de concentração das espécies no revestimento e na solução. Entre 8 e 14 dias de imersão, ocorreu a formação de hidroxiapatita, cuja microestrutura é evidenciada na micrografia do filme analisado no 14º dia de testes. Ampliações dos

cristais de HAP precipitadas no revestimento bipolar imerso por 14 dias são exibidas na figura 64. As trincas profundas nas camadas de produtos de degradação, encontradas a partir do 7º dia, é uma consequência da desidratação do $Mg(OH)_2$ para MgO, causada pela secagem em temperatura ambiente e pela câmera de vácuo do MEV.[128]

Figura 64. Micrografias dos cristais de hidroxiapatita encontrados no revestimento produzido em regime bipolar, após 14 dias de imersão em SBF.



Apesar da resolução limitada das imagens, é possível observar cristais esféricos de hidroxiapatita, com diâmetros de ~3,3 μm^2. Microestruturas tipo-flocos também são vistas na imagem 64.c.

Para o revestimento bipolar imerso em SBF por 21 dias os cristais de HAP são ausentes, indicando o recobrimento ou dissolução destas partículas, uma vez que é

evidente regiões do filme danificados (figura 64.e). Já no 30º dia de testes, uma grande área da camada de produtos de corrosão é eliminada, expondo a alta densidade de poros da amostra.

A porosidade dos revestimentos foi analisada através do *software ImageJ* e os resultados são mostrados na tabela 27.

Tabela 27. Imagens binárias obtidas no tratamento das micrografias (100x), para a determinação da porosidade superficial dos revestimentos unipolar (azul) e bipolar (vermelho), após variados tempos de imersão em SBF – *Software ImageJ*.

Tempo de Imersão	Área Analisada (μm^2) (±3)	% Poros (±0,8)	Diâmetro Médio dos Poros (nm^2) (±4)	Tempo de Imersão	Área Analisada (μm^2) (±3)	% Poros (±0,8)	Diâmetro Médio dos Poros (nm^2) (±4)
Sem imersão	762	6,2	17	**Sem imersão**	565	3,98	16
3 dias	291,7	2,36	10	**3 dias**	581,3	4,62	11
7 dias	658,8	5,4	12	**7 dias**	665,3	5	12
14 dias	572,5	4,8	27	**14 dias**	1141,8	8,3	20
21 dias	360	2,9	22	**21 dias**	278,5	2,2	13
30 dias	226,8	1,8	13	**30 dias**	313	2,6	12

Da mesma forma feita nos tratamentos anteriores, os parâmetros para tratamento de imagem foram especificados com o intuito de excluir trincas e garantir maior precisão na contagem e medição dos poros. Neste contexto, foram contabilizados apenas elipses (tamanho máximo de 30μm^2) e circunferências (circularidade máxima de 10). Buracos existentes nos filmes foram inclusos, enquanto que as bordas foram excluídas das análises.

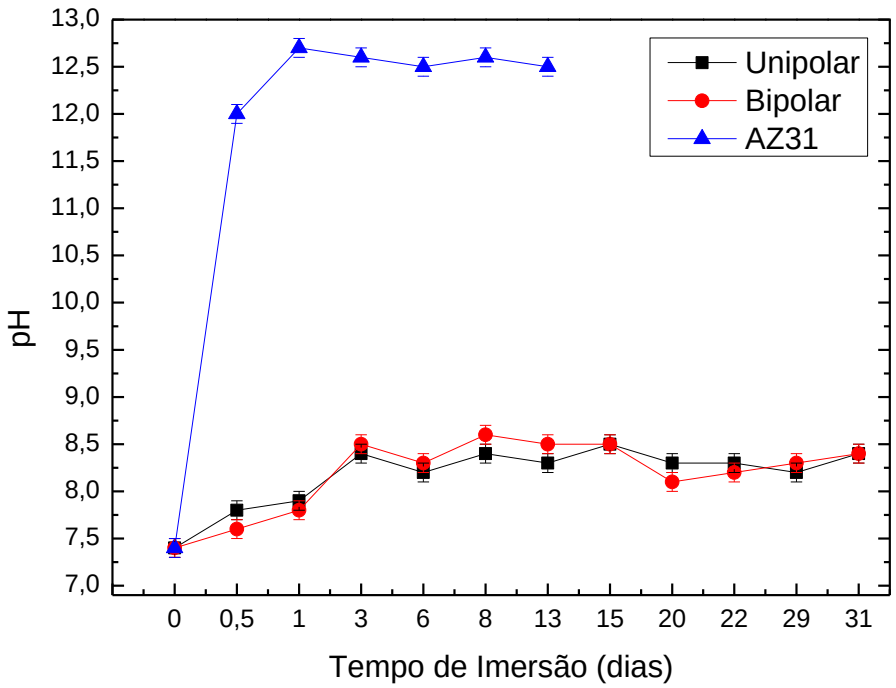
Estudos da micrografia e tratamento de imagem indicaram uma densidade de poros superior no revestimento criado em modo de corrente unipolar precedentemente a qualquer contato com soluções corrosivas, se comparado ao regime bipolar. Entretanto, a porcentagem de poros diminui com 3 dias de imersão em SBF no filme unipolar, indicando a efetividade da formação de uma camada passivadora. Um comportamento oposto é visto para 3 dias de imersão da amostra bipolar. Isto ocorre

devido ao menor volume interno dos poros, que ao serem recobertos por MgO e/ou $Mg(OH)_2$ tendem a acumular uma quantidade maior destes produtos na região externa ao poro. O aumento da porcentagem de poros notado no 7º e 14º dia, para ambos os tipos de revestimento, correspondem à dissolução parcial da camada de óxido passivo e à presença de hidroxiapatita e de outros produtos de corrosão. O aumento do diâmetro dos poros detectado entre 7 e 21 dias para modo unipolar aponta a penetração da solução através dos poros, levando à corrosão de seu volume interno. No entanto, o aumento do diâmetro dos poros na amostra bipolar, após 14 dias imersão, pode ser atribuído à precipitação dos esferoides de HAP. Para ambos modos de corrente, os revestimentos apresentaram uma queda da densidade de poros e estes com menor diâmetros, indicando uma nova passivação da superfície.

5.3.2 Avaliação de pH, Composição Química e Fases Cristalinas dos Revestimentos Após Imersão em SBF

Durante os ensaios de imersão, o pH da solução simulada foi medido, a fim de auxiliar a avaliação da composição do revestimento e dos efeitos da corrosão a longo prazo. Considerando que o SBF foi trocado a cada sete dias, a medida do pH foi realizada antes da imersão, com 30 minutos de imersão, um e três dias, e então, no dia anterior e posterior à troca de solução. Para a liga-como recebida, os valores de pH foram medidos até o 14º dia de imersão, uma vez que a liga se mostrou bastante deteriorada neste ponto. Os resultados obtidos são demonstrados na figura 65.

Figura 65. Variação dos valores de pH em função do tempo de imersão em SBF.



Em meio fisiológico, a variação de pH pode indicar a corrosão de um material implantado/ imerso. De acordo com a semi-reação anódica (equação 47) de corrosão do Mg, a liberação de íons OH^- e Mg^{2+} eleva o pH da solução na região próxima ao metal.[129, 130] Em uma visão geral do gráfico, é perceptível que o pH dos revestimentos, independentemente de seu regime de corrente, são consideravelmente inferiores ao pH da liga AZ31, para qualquer tempo de imersão. Para a liga-como recebida, logo nos primeiros 30 minutos de contato com o SBF, o pH aumenta deliberadamente, e este comportamento continua nas próximas 24 horas. A partir deste ponto, o pH diminui ligeiramente, refletindo a formação de $Mg(OH)_2$. Levando-se em conta a estabilidade termodinâmica da brucita, é possível concluir que esta fase se manteve presente e constante durante os 14 dias de testes da liga. Para as amostras tratadas por PEO, para ambos modos de corrente, o aumento de pH nos primeiros três dias de imersão aponta a corrosão do revestimento. Contudo, a pequena oscilação de pH neste período sugere que o processo de corrosão é lento e pouco agressivo. A solução com caráter básico se torna um ambiente propício para formação de compostos à base de Mg através das reações,[131]

$$K_2HPO_4.3H_2O \rightarrow 2K^+ + HPO_4^{2-} + 3H_2O \qquad (60)$$

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow MgH(PO_4).\ 3H_2O \quad (61)$$

$$3MgH_2PO_4^{+} + 4OH^{-} \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + H_2PO_4^{-} + 2H_2O$$

$$Mg^{+} + HCO_3^{-} + OH^{-} \rightarrow MgCO_3 + H_2O$$

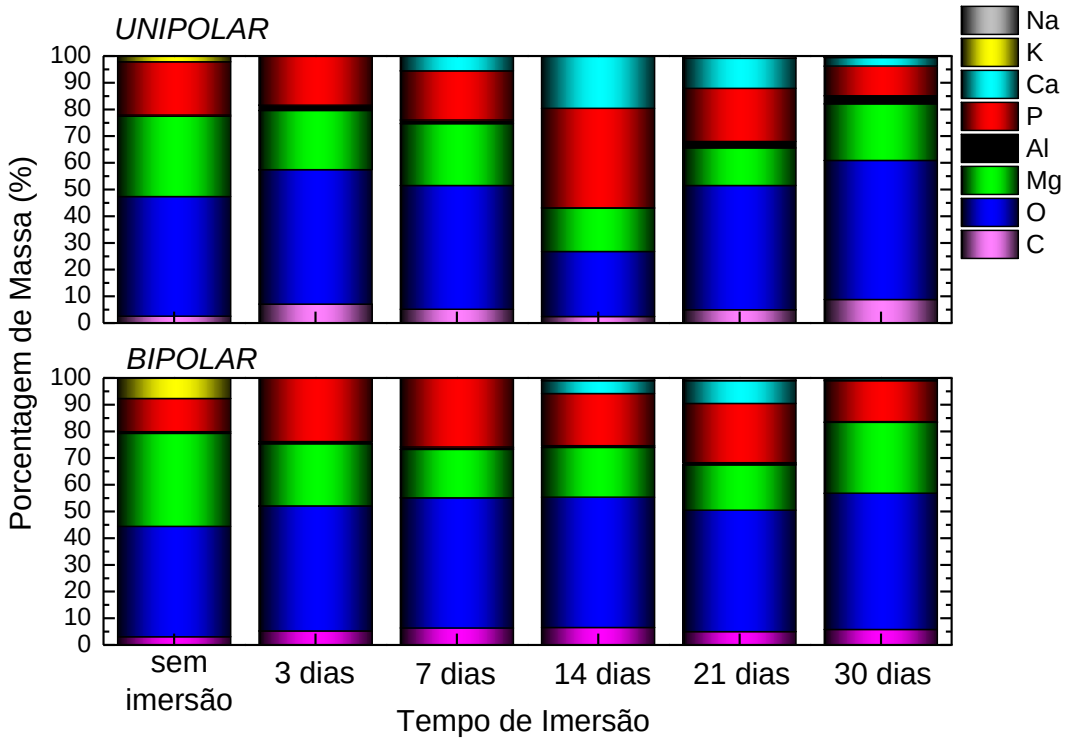
$$10\ Ca^{2+} + 6\ HPO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 8H^{+}$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$$

A queda de pH a partir do 4º dia é decorrente da combinação de hidroxilas com íons Mg^{2+}, PO_4^{2-} e Ca^{2+}, gerando os produtos de corrosão.[129] Neste cenário, as pequenas flutuações de pH até o dia final de imersão, condizem com os efeitos simultâneos de oxidação e formação de produtos de degradação.

A composição química das amostras, produzidas em modo unipolar e bipolar, após variados tempos de imersão em SBF, são exibidas na figura 66.

Figura 66. Composição química determinada por EDS das amostras produzidas em regimes unipolar e bipolar, após variados dias de imersão.



Os revestimentos sem imersão são formados por C, Mg, O, Al, P e K, onde o Al, Mg, C e O são oriundos da liga AZ31, e, P, K e O são incorporados a partir da solução eletrolítica durante o PEO. Quando imersa em SBF, para todas as amostras, a quantidade de Mg diminui gradativamente com o tempo, apresentando um ligeiro aumento nos momentos finais das análises. Este comportamento justifica a formação de uma camada de produtos de corrosão, pobre em Mg. Logo nos primeiros dias em contato com SBF, o montante de oxigênio aumenta devido a oxidação dos filmes e a formação de $Mg(OH)_2$. No sétimo dia, a quantidade de P aumenta no revestimento bipolar e diminui levemente para unipolar. Cálcio foi detectado no 7º dia no filme unipolar e no 14º dia na amostra bipolar. Este efeito confirma a precipitação de HAP observado nas micrografias. A razão Ca/P é inviável na identificação de HAP, uma vez que todos os filmes apresentaram fósforo incorporado na estrutura do filme de óxido antes da imersão. Nos momentos finais de imersão, nenhum Ca foi encontrado no revestimento bipolar, neste contexto, o aumento da porcentagem de Mg sugere que entre 21 e 30 dias de imersão, ocorreu a dissolução da camada de produtos de corrosão. Um efeito similar é observado no 30º dia de imersão da amostra unipolar, entretanto, a presença de uma pequena parcela de cálcio sugere uma corrosão mais lenta do filme.

A identificação das fases cristalinas que compõem e/ou se formaram ao longo do tempo em que os revestimentos ficaram em contato com a solução simulada, foi avaliada por DRX. Com a finalidade de se obter resultados de quantificação mais precisos, o refinamento de Rietveld foi realizado. Os difratogramas de DRX são exibidos na figura 67, enquanto que os resultados do refinamento podem ser vistos na tabela 28.

Figura 67. Difratogramas dos revestimentos produzidos em modos de corrente a) unipolar e b) bipolar, após imersão em SBF por variados tempos.

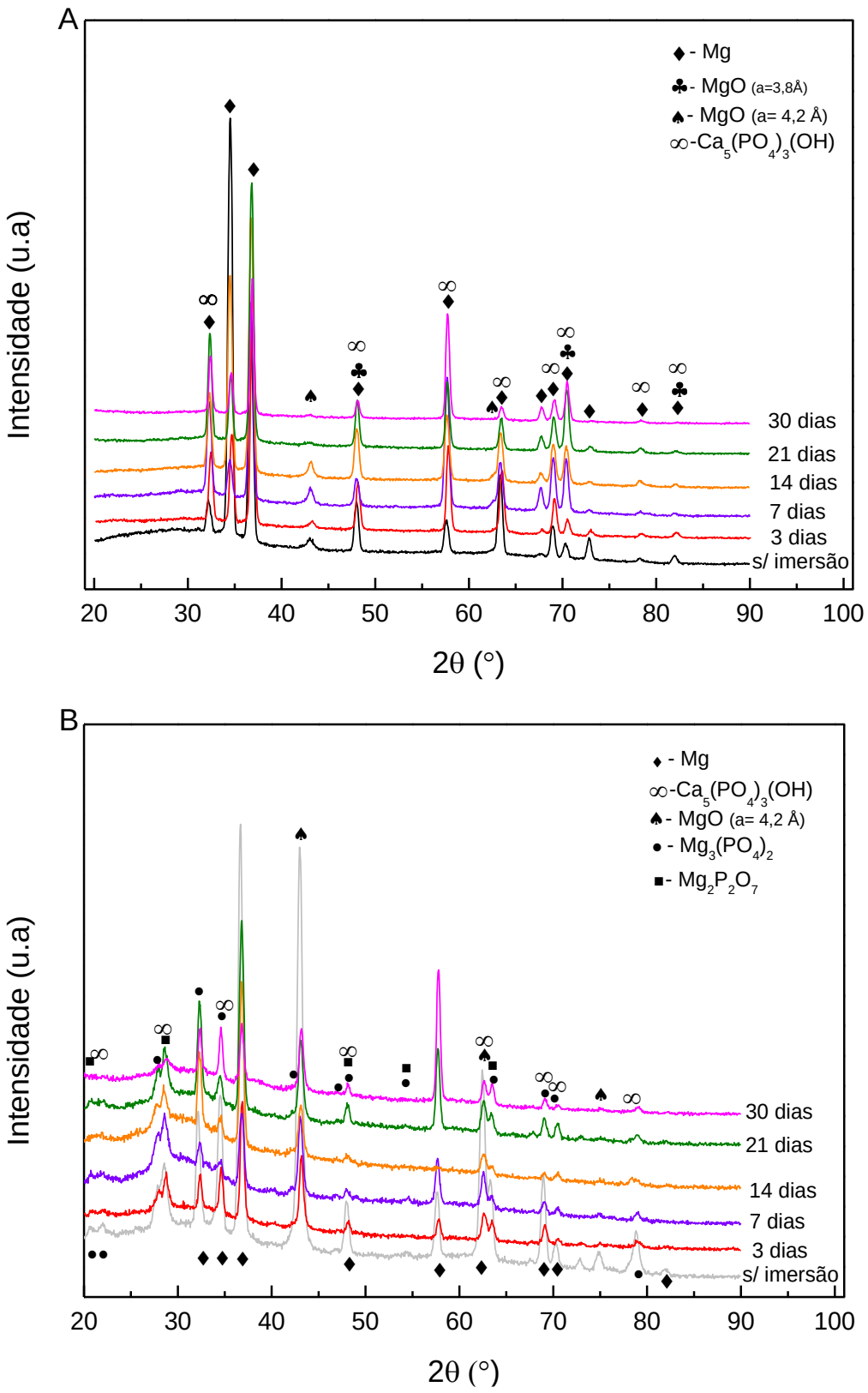


Tabela 28. Resultados do refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras unipolares (azul) e bipolares (rosa) após imersão em SBF. Os valores de erro, fator R de Bragg e o grau de cristalinidade (GC) também são apresentados.

Tempo de Imersão (dias)	Mg (%)	∑ MgO (%)	$Mg_2P_2O_7$ (%)	$Mg_3(PO_4)_2$ (%)	$Ca_{10}(PO_4)_6.(OH)_2$ (%)	Rp (%)	χ^2	GC (%)
sem imersão	85,6	14,4	--	--	--	5,9	9,8	48,8
3 dias	84,1	16	--	--	--	9,1	6,1	22,5
7 dias	74,3	6,5	--	--	19,2	13,8	9,8	23
14 dias	87,2	12,2	--	--	0,6	21	8,8	23,5
21 dias	74,5	8,0	--	--	14,6	17,5	7,2	30,5
30 dias	92,3	5	--	--	2,7	15,8	8,4	20,7
sem imersão	31,2	52,5	4,9	1,4	--	6,6	4,5	39,8
3 dias	60,7	36,6	2,3	0,4	--	36	6,4	11,8
7 dias	36	50,4	7,0	6,6	--	22,7	4,3	9,2
14 dias	42,9	25,8	--	11,7	19,6	24,7	8,9	12,5
21 dias	54,4	40,1	--	--	5,5	22,4	8,5	13,5
30 dias	5,3	78,1	15,5	1,1	--	21,3	6,2	10,1

Os picos de Mg encontrados em todos os difratogramas correspondem ao Mg nativo da liga AZ31, que foram detectados pela penetração dos raios-x através de poros e defeitos estruturais. Com exceção da hidroxiapatita, picos de fases cristalinas à base de P são ausentes nos difratogramas de amostras unipolares. Entretanto, o montante do elemento encontrado por EDS sinaliza algumas opções. É sabido que fases amorfas de fosfatos são altamente instáveis e solúveis em meio aquoso, podendo sofrer cristalização espontânea, como,[125]

$$Mg_3(PO_4)_2\ [amorfo] \rightarrow 3\ Mg^{2+} + 2\ PO_4^{3-} \quad <dissolução> \quad (62)$$

$$3\ Mg^{2+} + 2\ PO_4^{3-} + 22\ H_2O \rightarrow Mg_3(PO_4)_2.\ 22\ H_2O\ [cristal] \quad <recristalização> \quad (63)$$

Neste contexto, devido à presença de P na solução eletrolítica de tratamento durante o PEO, é viável a existência de fosfato magnésio cristalino no volume do revestimento, porém, em quantidades mínimas, indetectáveis pelo equipamento.

Portanto, fica claro que para o revestimento unipolar imerso por 3 dias a maior parte dos compostos fosfatados é amorfa. Quando imersos em SBF, por conta dos ataques corrosivos, todos os filmes de óxidos perdem parte de sua cristalinidade. Este fenômeno aponta que, i) uma camada de produtos de corrosão se adere à superfície do revestimento, cobrindo os poros e trincas, e, ii) uma parcela destes produtos de degradação é amorfa. O comportamento das linhas de base e a largura à meia-altura dos picos dos difratogramas retificam a baixa cristalinidade dos compostos. O aumento de MgO total, constatado no 3º dia, associado à diminuição de Mg cristalino, aponta o crescimento da camada de óxido passivo neste período de imersão. No 7º dia, uma grande parcela de compostos amorfos e HAP cristalinas, compõem um filme mais espesso de produtos de corrosão depositado sobre o revestimento unipolar. Após 14 dias em contato com o SBF, o aumento da intensidade dos picos de Mg reflete a dissolução de boa parte dos produtos de corrosão, expondo o revestimento unipolar à corrosão. Cristais de hidroxiapatita e brucita crescem sobre o revestimento entre 14 e 21 dias de imersão, aferindo maior cristalinidade à amostra. Nos dias finais de imersão, a camada de produtos de degradação restante é demasiada fina, expondo a alta densidade de poros, que por sua vez, atuam como caminhos para passagem de eletrólitos corrosivos.

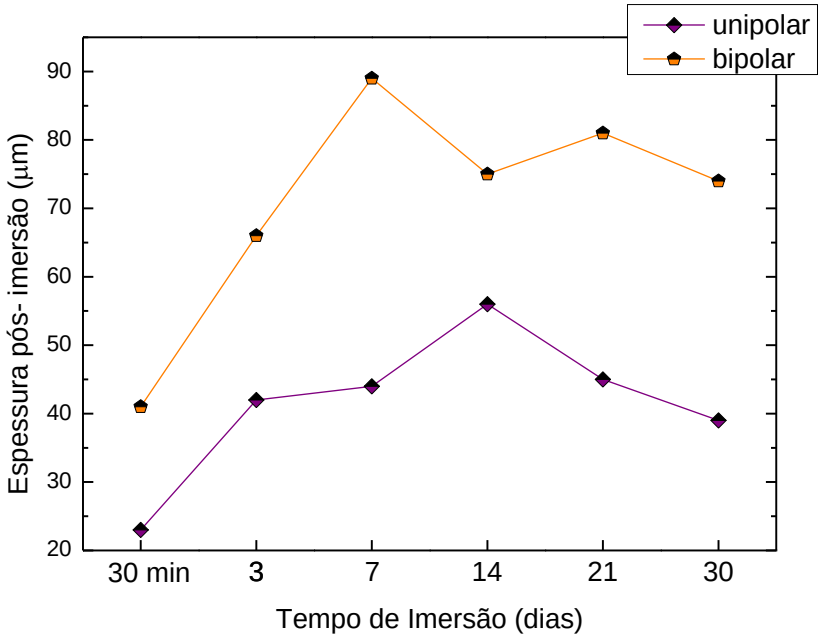
Para os revestimentos criados em modo de corrente bipolar, o aumento da intensidade dos picos de Mg, associado à diminuição dos picos de MgO e de fases fosfatadas, indicam o crescimento de uma camada de produtos de degradação prevalentemente amorfa. Após 7 dias de imersão em SBF, uma grande quantidade de MgO e $Mg_2P_2O_7$. Montantes de hidroxiapatita foram identificados no 14º e 21º dia. O aumento de cristalinidade do revestimento no 14º dia de imersão pode ser atribuído ao aumento da quantidade elevada de $Mg_3(PO_4)_2$ e pela presença de HAP. Por outro lado, o ligeiro aumento de cristalinidade detectado após 21 dias, é conferido ao aumento de intensidade do pico de Mg nativo da liga. A ausência de $Mg_3(PO_4)_2$ e $Mg_2P_2O_7$ no 21º dia elucida a dissolução parcial da camada de produtos de corrosão. No 30º dia,

uma espessa camada de produtos de degradação bloqueou o feixe de raios-X durante a medição. Entretanto, a baixa cristalinidade sugere que a maior parte destes compostos é amorfa.

A baixa concentração de hidroxiapatita, ou até mesmo sua completa ausência, após a imersão dos revestimentos criados por PEO em solução simulada, pode ser justificada pela composição química do SBF (tipo-m) utilizado nos testes. Uma solução simulada de fluidos corpóreos deve ter características muito semelhantes ao plasma sanguíneo, tais como, i) natureza e (ii) concentração adequada dos eletrólitos, iii) um sistema eficaz de tamponamento e, iv) componentes orgânicos (ausentes em todos os tipos de SBF).[127] No m-SBF o reagente tampão empregado é o HEPES, ácido 4- (2-hidroxietil) -1-piperazinoetanossulfônico, ($C_8H_{18}N_2O_4S$), o qual cumpre efetivamente sua função e é amplamente utilizado em ensaio de cultura celular.[80] Entretanto, de acordo com Gonzalez, et al (2018) o HEPES reduz a formação de fosfato de cálcio e carbonatos na camada de produtos de corrosão devido sua influência no processo de nucleação dos cristais.[127] Desta forma, apesar da versão m-SBF apresentar as concentrações mais próximas ao plasma sanguíneo e ser altamente estável,[80] a combinação do SBF com um agente tampão CO_2/HCO_3^- seria a melhor opção testes de bioatividade e crescimento de apatitas.[127]

A espessura das amostras pós- imersão em SBF foi obtida por corrente parasita.

Figura 68. Espessura determinada por corrente parasita após variados tempos de imersão em SBF.



O aumento da espessura dos revestimentos, observado para todas as amostras, é resultado da deposição de camadas de produto de corrosão, incluindo os compostos inorgânicos detectados por DRX.

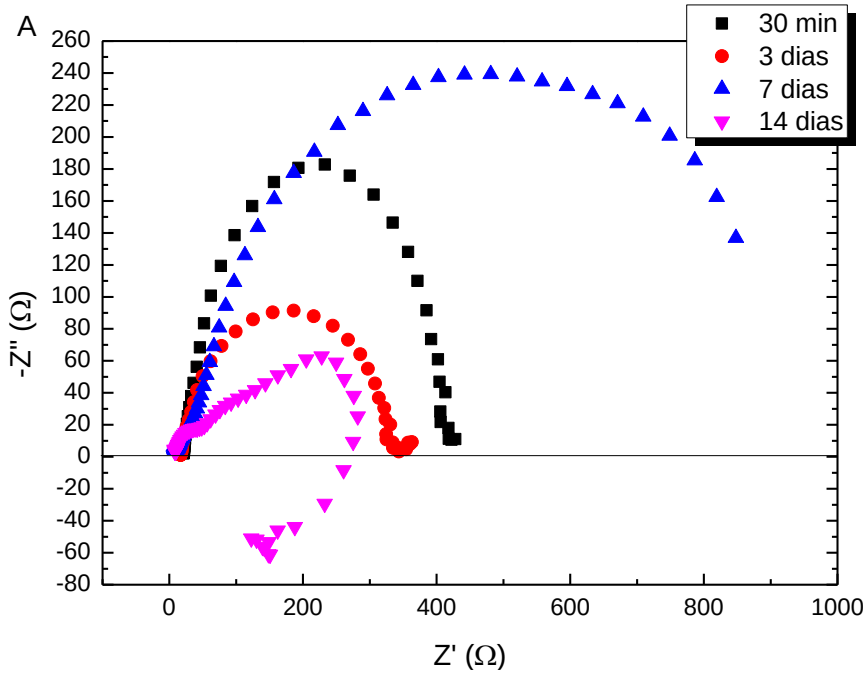
5.3.3 Avaliação dos Processos de Corrosão a Longo Prazo

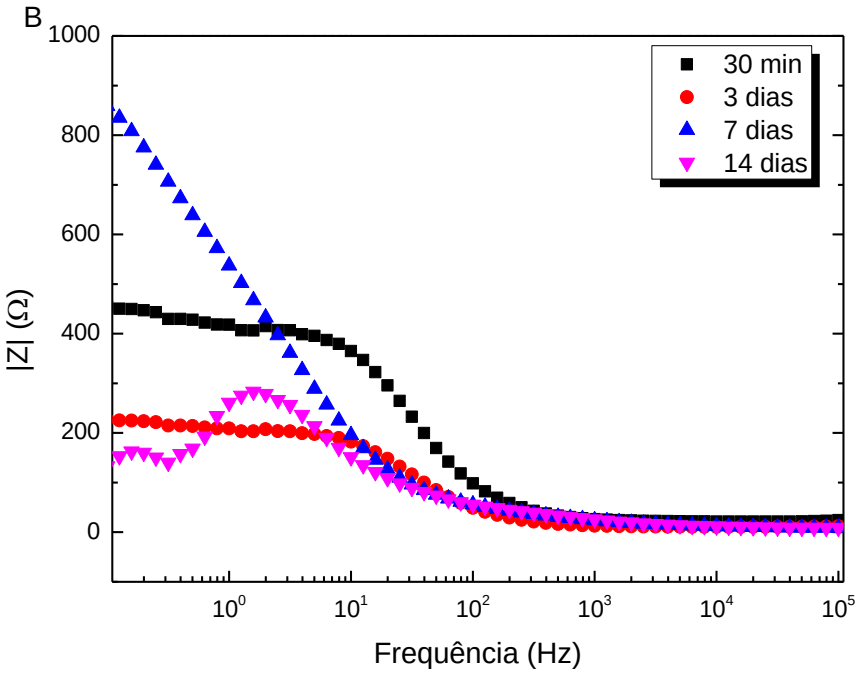
Quando removidas da solução simulada após um tempo específico, as amostras foram lavadas com água destilada e secas com o auxílio de um soprador térmico. Após a secagem total, a espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciostática foram empregadas para avaliar a eficiência dos revestimentos como barreira protetiva contra corrosão. Para as análises o SBF do período de imersão foi substituído por uma nova alíquota.

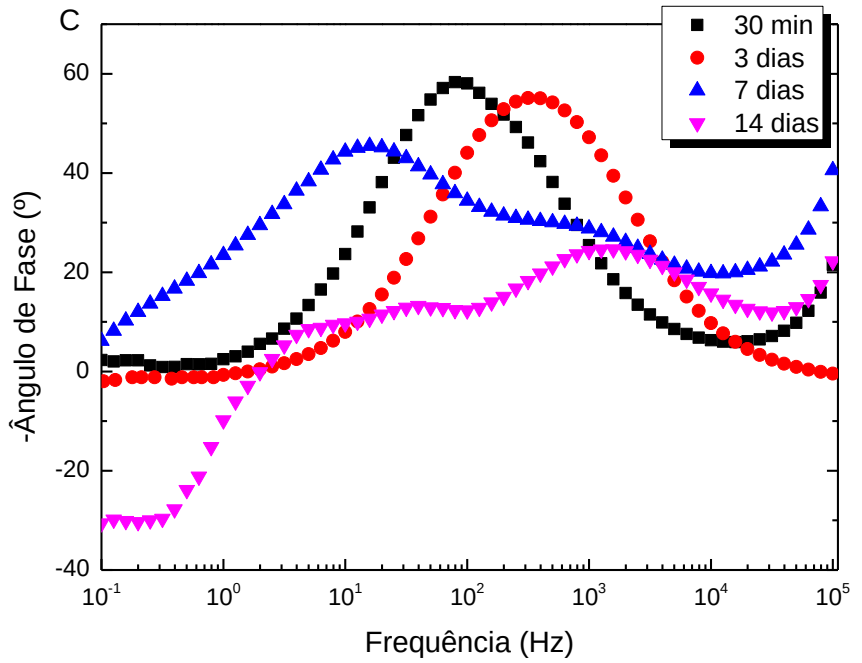
5.3.3.1 Resistência à Corrosão da Liga AZ31 Após Imersão em SBF

Exemplares da liga AZ31 foram imersas em SBF, entretanto, a baixa resistência à corrosão, característica da liga, foi ainda mais comprometida, como mostrado na figura 69.

Figura 69. Diagramas de, a) Nyquist e Bode, indicando o, b) módulo de impedância e, c) ângulo de fase; da liga AZ31 sem revestimento.







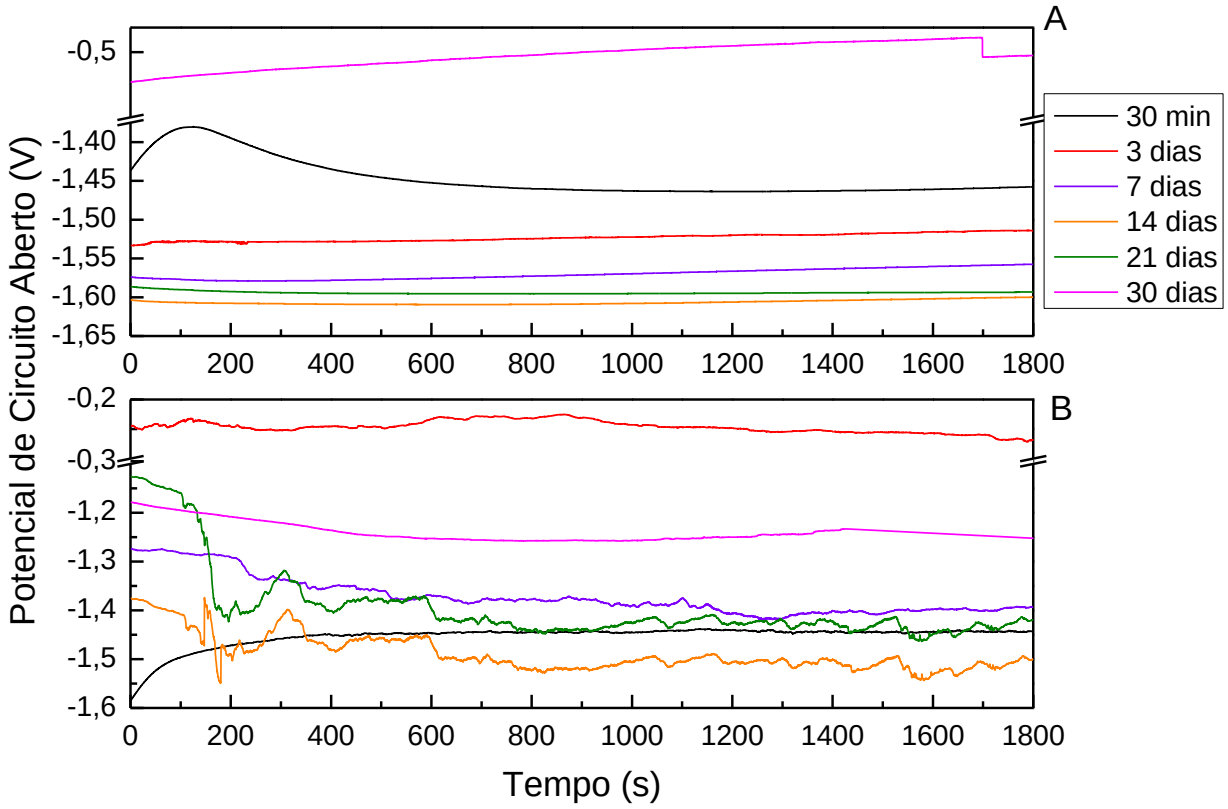
Como observado, após 3 dias exposto ao SBF, as propriedades anti- corrosivas da liga foram comprometidas, possivelmente devido à formação de fases instáveis de $MgCl_2$. No 7º dia, a passivação e formação de $Mg(OH)_2$ elevaram o valor de impedância. Entretanto, no 14º dia, o revestimento se apresentou completamente deteriorado, eliminando por completo, a possibilidade de sua aplicação na produção de implantes biodegradáveis. Através das análises de EDS, nenhum elemento além de Mg, O, C e Al foi encontrado, sugerindo que não houve a formação de camada de

produtos de degradação. Neste cenário, o estudo aprofundado dos efeitos da imersão na liga sem tratamento fora omitido do presente trabalho.

5.3.3.2 Potencial de Circuito Aberto

As curvas de OCP obtidas através das medidas de EIS, dos revestimentos imersos por tempos diversos, são apresentadas na figura 70. A curva de 30 minutos de imersão corresponde à amostra analisada logo que produzida.

Figura 70. Curvas de OCP das amostras criadas em modo de corrente a) unipolar e, b) bipolar, após imersão em SBF por tempos variados.



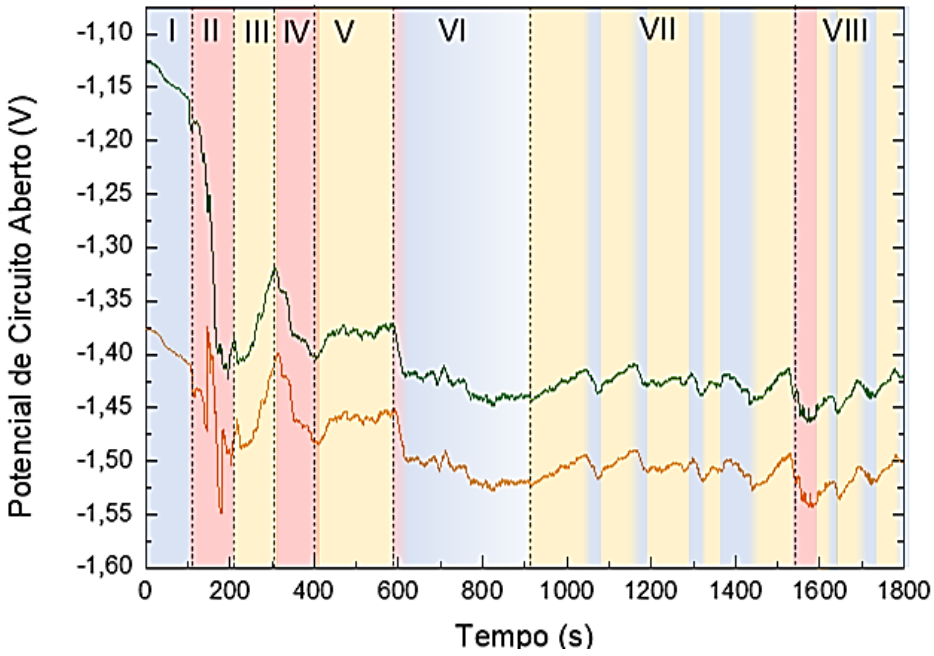
Através do comportamento das curvas de OCP é evidente que os revestimentos unipolares apresentam estabilidade eletroquímica, altamente, superior aos filmes bipolares.

Para a amostra analisada logo após sua produção, nos primeiros 100 s em contato com o SBF, uma fina camada passivadora é formada, elevando o OCP para -1,38 V. Esta camada se mantém estável por um curto período de tempo (5 s), e então sofre dissolução. A estabilidade até o final da medida sugere a formação de $Mg(OH)_2$. A amostra de 3 dias imersão, teve um leve aumento de potencial entre 0 e 50s, indo de – 1,53 a -1,52 V vs. Ag/AgCl. A partir deste ponto, o OCP aumentou, lentamente, em 14 mV até o término da análise. Os revestimentos analisados no 7º e 14º dia apresentaram comportamentos muito similares. Para 7 dias, o OCP decai em 6 mV até 360 s, e então, com a hidratação do MgO, o potencial cresce lentamente, atingindo 1,55 V vs. Ag/AgCl. A dissolução de parte da amostra de 21 dias se dá nos primeiros 305 s de ensaio, e uma flutuação discreta (± 0,9 mV) se mantém até o encerramento da medida, atingindo -1,59 V. Para 14 dias de contato com SBF, o revestimento apresentou o menor potencial, se iniciando em -1,60 V, e após algumas fracas oscilações (± 1 mV), retorna para -1,60 V. O CPO inferior da amostra de 14 dias pode ser uma consequência das heterogeneidades, como poros grandes e trincas, presentes na superfície do material.[88] Para o filme de 30 dias, o OCP nobre indica a presença de poucos caminhos livres para permeação de eletrólitos corrosivos. O acréscimo de potencial em 260 mV se dá até 1.690 s e é sucedido pela queda de potencial (- 120 mV). A partir deste ponto, a passivação é retomada, elevando o OCP até -0,52 V vs. Ag/AgCl.

A baixa estabilidade e flutuações constantes observadas nas curvas de OCP dos filmes bipolares, sugerem a existência de uma grande quantidade de defeitos estruturais em suas superfícies. Quando o filme logo que produzido entra em contato com o SBF, sua superfície é rapidamente coberta por uma camada passivadora. Desta forma, o potencial que se inicia em -1,57 V, aumenta 130 mV entre 0 e 385 s. A integridade do material se mantém até o término do ensaio, concluindo a análise com potencial de -1,44 V. O maior OCP da série bipolar é atribuído à amostra de 3 dias, a qual se inicia com -0,24 V e após fracas oscilações (± 20 mV), atinge um valor final de -0,26 V vs. Ag/AgCl. Este enobrecimento do OCP aponta o bloqueio da passagem de eletrólitos, possivelmente devido ao preenchimento dos poros por produtos de corrosão. O potencial do revestimento de 7 dias se inicia em -1,27 V e decai 10 mV nos primeiros 535 s, sugerindo a dissolução dos produtos de degradação.

Após intensas flutuações, a curva atinge um OCP de -1,39 V vs. Ag/AgCl. Depois de 30 dias imersa em solução simulada, a amostra se mostrou bastante estável. A medida começa com -1,17 V e decai 80 mV durante 586 s, se mantendo estável até 1.129 s. Os poros, então, são novamente preenchidos, elevando o OCP até -1,23 V e, logo, decai para -1,25 V, indicando a corrosão do volume interno dos poros. As amostras de 14 e 21 dias exibem comportamento bastante similares e uma ampliação (figura 71) destas curvas permite melhor compreensão dos processos ocorridos.

Figura 71. Curvas de OCP dos revestimentos criados em modo bipolar após 14 e 21 dias de imersão em SBF.



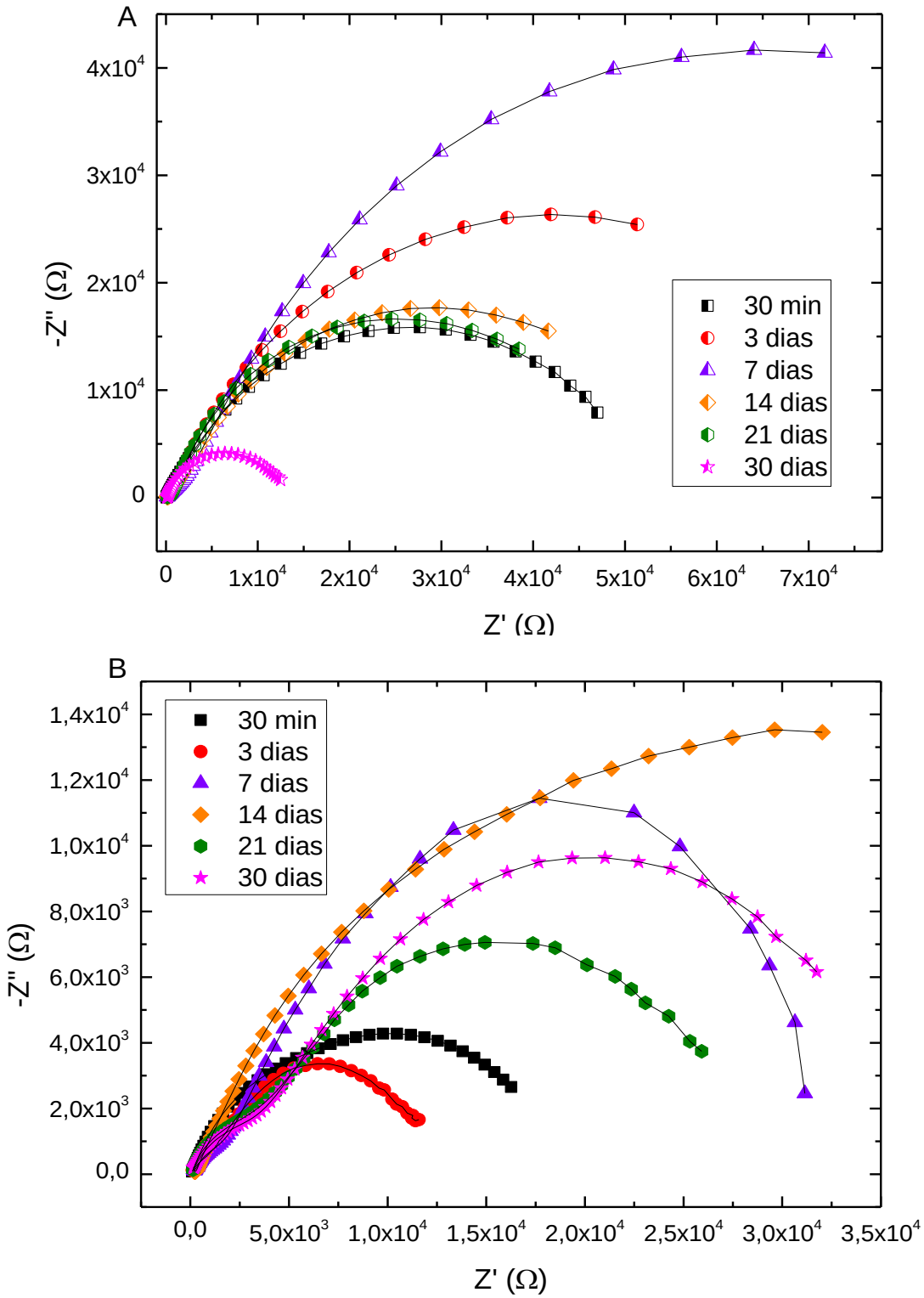
A sucessão de diferentes processos observados nas curvas de OCP dos revestimentos bipolares, após 14 e 21 dias de imersão, pode ser dividida em sete estágios. As cores demarcadas correspondem à (azul) dissolução do filme e/ou produtos de corrosão, à (vermelho) penetração intensa de íons corrosivos, e por fim, (amarelo) ao crescimento e/ou estabilização de uma nova camada de produtos de degradação. No estágio I, parte do revestimento é deteriorado, permitindo a permeação (fase II) de uma grande quantidade de SBF para o volume do filme. Este fenômeno resulta em uma grande queda de OCP, de 1,37 a -1,54, para 14 dias e de -1,12 até -1,41 V para 21 dias. Logo, a solução corrói severamente o volume interno

dos poros, levando ao bloqueio parcial destes poros, devido ao acúmulo de produtos de degradação. E assim, o potencial aumenta (III estágio) em 140 mV para 14 dias e em 90 mV para amostra de 21 dias. Na fase IV, os produtos de corrosão são dissolvidos, liberando passagem, novamente, para a entrada de íons agressivos (i.e Cl^-). Um novo e fino montante de resíduos é formado, mantendo o OCP, relativamente, estável durante 134 s (estágio V). Em seguida, o potencial volta a cair (estágio VI), atingindo -1,52 V (14 dias) e -1,44 V vs. Ag/AgCl (21 dias). Na fase VII, uma sucessão de reações heterogêneas é observada, o que pode ser consequência das micro-estruturas irregulares e/ou da composição química não-uniforme dos filmes.[29] A queda de OCP, indicada pela alta amplitude no último estágio, sugere uma degradação mais intensa, diminuindo 50 mV para ambas as amostras. Após algumas flutuações, o revestimento de 14 dias conclui a medida com OCP de -1,50 V, enquanto que a amostra de 21 dias atinge potencial de -1,42 V vs. Ag/AgCl.

5.3.3.3 Impedância Eletroquímica e Circuitos Eletroquímicos

Os diagramas de Nyquist referentes aos revestimentos produzidos em regimes unipolar e bipolar, após imersão em SBF, são apresentados na figura 72.

Figura 72. Diagramas de Nyquist das amostras produzidas em regimes a) unipolar e b) bipolar, após imersão em SBF por variados tempos.



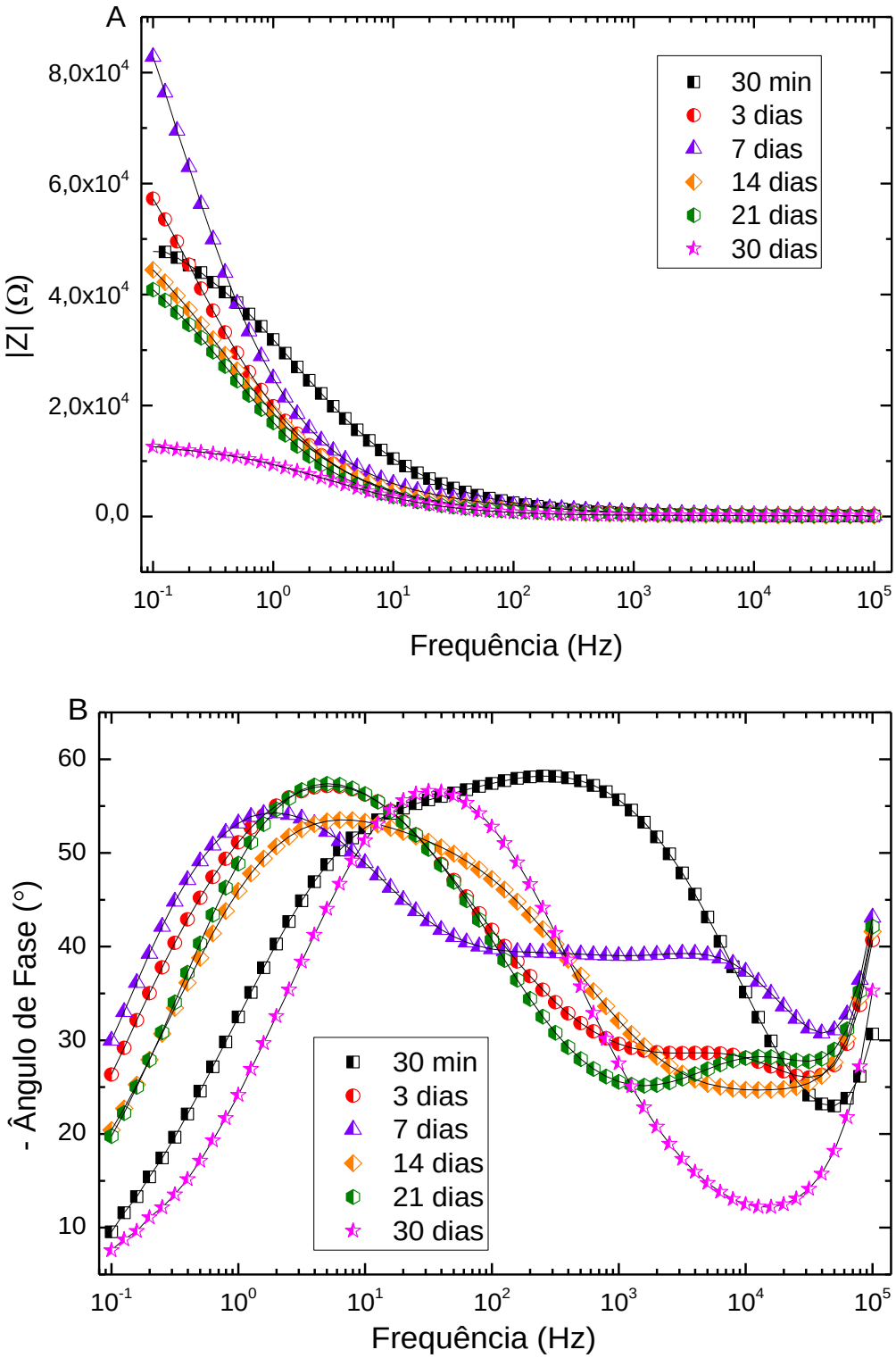
Com exceção do revestimento de 7 dias, todas as amostras da série unipolar apresentaram um único arco capacitivo, sugerindo a participação efetiva de todos os

componentes do filme. Um aumento da resistência à corrosão é notado até o 7º dia de imersão, o que reflete a formação de uma camada protetora composta de produtos de degradação. Entre 8 e 30 dias, o diâmetro dos semi-círculos diminuem, elucidando a dissolução gradativa das amostras unipolares.

Para os filmes criados em regime bipolar, os diagramas de Nyquist são formados por dois arcos capacitivos, sendo o segundo sempre mais largo. Este fenômeno se dá pela eficiência superior das camadas internas dos revestimentos. Nos 3 primeiros dias de contato com SBF, a impedância do filme é comprometida, decaindo de 16.330 Ω para 11.535 Ω. Este empobrecimento da amostra é causado pela perda de parte da camada externa porosa, cujos poros permaneceram saturados de eletrólitos durante a imersão. Entre 4 e 14 dias, com a formação e adsorção de produtos de corrosão, os revestimentos voltaram a atuar de forma eficaz contra a oxidação. As amostras imersas durante 7, 14 e 21 dias, exibem valores próximos de impedância, 31.116 Ω, 32.056 Ω e 32.316 Ω, respectivamente. Entretanto, os diferentes comportamentos das curvas, insinuam diferentes cinéticas de corrosão.

Os diagramas de Bode coletados das amostras, após imersão em solução simulada, são apresentados na figura 73.

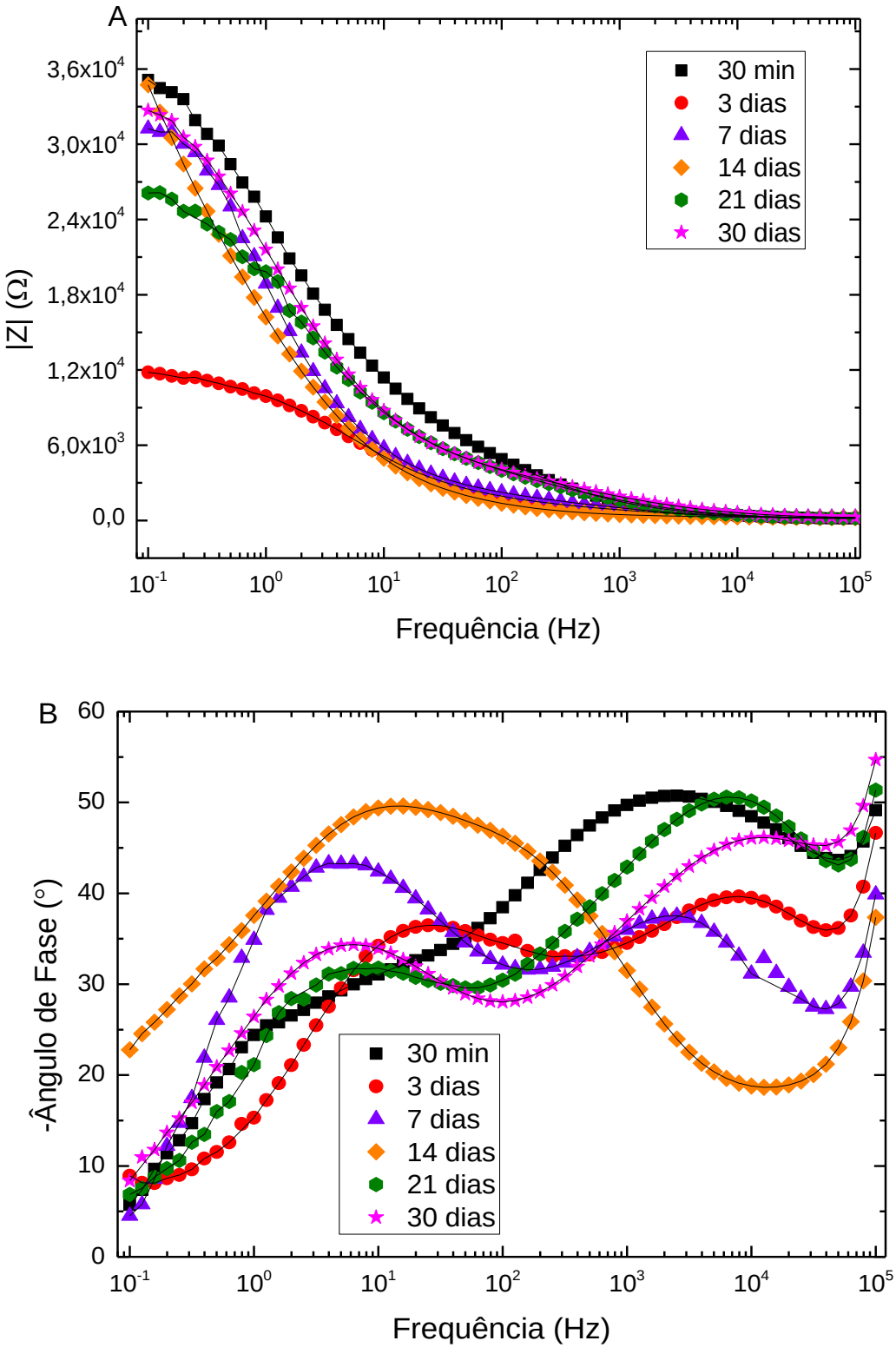
Figura 73. Diagramas de Bode dos revestimentos criados em modo unipolar, após imersão em SBF, a) módulo de impedância e, b) ângulo de fase. As linhas sólidas indicam os ajustes das curvas por circuitos eletroquímicos.



Mais um indicativo da formação de uma espessa camada de produtos de corrosão é notado nos diagramas de Bode das amostras unipolares imersas em SBF. Este efeito é justificado pela larga faixa estável de |Z| em altas e médias frequências, bem como pelo deslocamento dos pontos máximos de ângulo de fase para baixas frequências. Ainda neste cenário, conclui-se que a camada de produtos de corrosão, apesar de exercer sua função como barreira, é pouco resistente à permeação de eletrólitos. Após 3 dias em contato com a solução simulada, o crescimento da camada passivadora, somado ao acúmulo de outros produtos de corrosão, aumenta a eficiência do revestimento unipolar (Z = 57.800 Ω). Considerando a alta densidade de poros grandes e profundos, características dos revestimentos criados por PEO em modo de corrente unipolar, existe uma grande “área disponível” para adsorção de produtos de corrosão. Este fenômeno limita o trânsito de eletrólitos para as regiões internas do revestimento. Neste contexto, é observado o aumento da resistência à corrosão da amostra unipolar imersa por 7 dias (Z= 82.570 Ω). Entre 8 e 30 dias de imersão em solução simulada o efeito de barreira das amostras unipolares diminuem. Para 14 dias, a possível perda de espessura compromete a integridade do filme (Z= 44.537 Ω), sendo o $Mg(OH)_2$ (desidratado em MgO, detectado por DRX), o principal empecilho contra os eletrólitos. No 21º dia, a impedância decai ligeiramente (40. 936 Ω), indicando a dissolução de boa parte da camada externa porosa. Este comportamento é corroborado pelas micrografias obtidas por MEV (figura 60.e), onde é perceptível a diminuição da densidade de poros. No 30º dia, a resistência à corrosão do revestimento unipolar diminui consideravelmente, atingindo Z= 12.550 Ω. Sua curva de ângulo de fase é formada por apenas um pico de corrosão, sugerindo a ausência da camada externa porosa. A dissolução desta camada também pode ser vista através das micrografias (figura 60.f), cuja porosidade detectada foi de apenas 1,8% (tabela 27).

Os digramas de Bode das amostras bipolares, analisadas após diversos tempos de imersão em SBF, são exibidos na figura 74.

Figura 74. Diagramas de Bode dos revestimentos criados em modo bipolar, após imersão em SBF, a) módulo de impedância e, b) ângulo de fase. As linhas sólidas indicam os ajustes das curvas por circuitos eletroquímicos.



Duas constantes de tempo formam as curvas de ângulo de fase dos revestimentos produzidos em regime bipolar, apontando ao menos dois diferentes processos interfaciais. [133] Mais uma vez, contrariando o comportamento relatado na literatura, [29,51,90,110] o efeito indutivo não foi encontrado nos diagramas, refletindo a ausência da relaxação superficial causada pela adsorção de Mg^{+}/ Mg^{2+}. Após 3 dias de imersão em SBF, a resistência à corrosão do revestimento bipolar decai para 11.765 Ω. A passivação e acúmulo de produtos de corrosão elevam, novamente a impedância (31.012 Ω) da amostra em contato por 7 dias com SBF. Um efeito mais eficaz seria esperado, uma vez que neste período houve o aumento da formação de cristais de $Mg_3(PO_4)_2$ e $Mg_2P_2O_7$. Porém, como descrito por Mori, et al. (2014), as fases cristalinas de farringtonita tender a ser cristais porosos, o que permite, assim, a infiltração parcial de solução simulada.[132] Com 14 dias de imersão, a impedância continua a subir, atingindo o mesmo patamar do revestimento original (35.000 Ω). No entanto, suas respectivas curvas de ângulo de fase sugerem mecanismos diferentes de corrosão. Ainda neste contexto, o comportamento destoante do ângulo de fase, demonstra que os processos que envolvem a amostra de 14 dias diferem dos outros tempos de imersão. No 21º dia, a resistência à corrosão decai para 26.153 Ω, e então, é mais uma vez aprimorada, apresentando valores próximos (Z= 32.560Ω) ao revestimento original. Apesar das grandezas ligeiramente inferiores, as pequenas variações de impedância das amostras bipolares indicam uma estabilidade superior ao longo do tempo de imersão, se comparadas aos revestimentos unipolares.

Mesmo apresentado resultados satisfatórios de impedância, é possível que os valores medidos no presente trabalho não correspondam aos efeitos dos revestimentos se implantados *in vivo*. Schinhammer, et al (2013), descreveu a corrosão acelerada (60x) da liga WZ21 devido ao uso do HEPES como agente tampão do SBF.[126] Além do mais, os íons Ca^{2+} e Mg^{+} são naturalmente ligados a proteínas no plasma sanguínea, e assim como a ausência de componentes orgânicos, em testes *in vivo*, a eficiência das amostras pode ser ligeiramente superior.[127]

Os ajustes das curvas de impedância, Nyquist e Bode, foram ajustadas através dos circuitos eletroquímicos apresentados nas figuras 28.b) e 51.a). E com o intuito

de explorar melhor os resultados obtidos, os valores de CPE foram convertidos em capacitância, através da equação 49. Os valores obtidos através do ajuste das curvas de impedância por circuito equivalente são apresentados na tabela 30. A partir dos valores capacitância elétrica, obtidos por EIE, as constantes dielétricas dos revestimentos foram calculadas. Logo, as espessuras das camadas componentes do revestimento pela equação 30, os resultados obtidos são exibidos na imagem 75.

Tabela 30. Resultados dos circuitos equivalentes das amostras criadas em modo unipolar, com imersão em SBF por variados tempos.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{por} (Ω/cm^2)	C_{por} (nF/cm^2)	R_{com} ($k\Omega/cm^2$)	C_{com} ($\mu F/cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega/cm^2$)	χ^2
30 min	20 (±0,08)	59,0 (±3)	7,0 (±0,5)	53 (±0,2)	3,4 (±0,02)	4,7 (±0,3)	0,22 (±0,01)	10^{-4}
3 dias	20 (±0,08)	631 (±6)	132 (±4)	16,0 (±4,5)	13,0 (±1,7)	3,4 (±0,02)	87,3 (±3,4)	10^{-3}
7 dias	20 (±0,08)	79,0 (±4)	4,1 (±0,7)	126 (±6)	10,5 (±2,5)	0,7 (±0,15)	2,4 (±1,7)	10^{-3}
14 dias	20 (±0,08)	324 (±5)	16,4 (±2,8)	22,0 (±2)	8,1 (±0,8)	5,8 (±0,8)	22 (±3,8)	10^{-4}
21 dias	20 (±0,08)	75,0 (±3)	5,0 (±0,2)	50 (±3)	11,0 (±0,5)	0,15 (±0,04)	0,46 (±0,05)	10^{-3}
30 dias	20 (±0,08)	123 (±5)	10 (±0,5)	0,21 (±0,5)	2,1 (±0,08)	6,2 (±2)	12,7 (±1,2)	10^{-4}

Figura 75. Espessuras das camadas que compõe os revestimentos produzidos em modo unipolar, expressas em porcentagem.

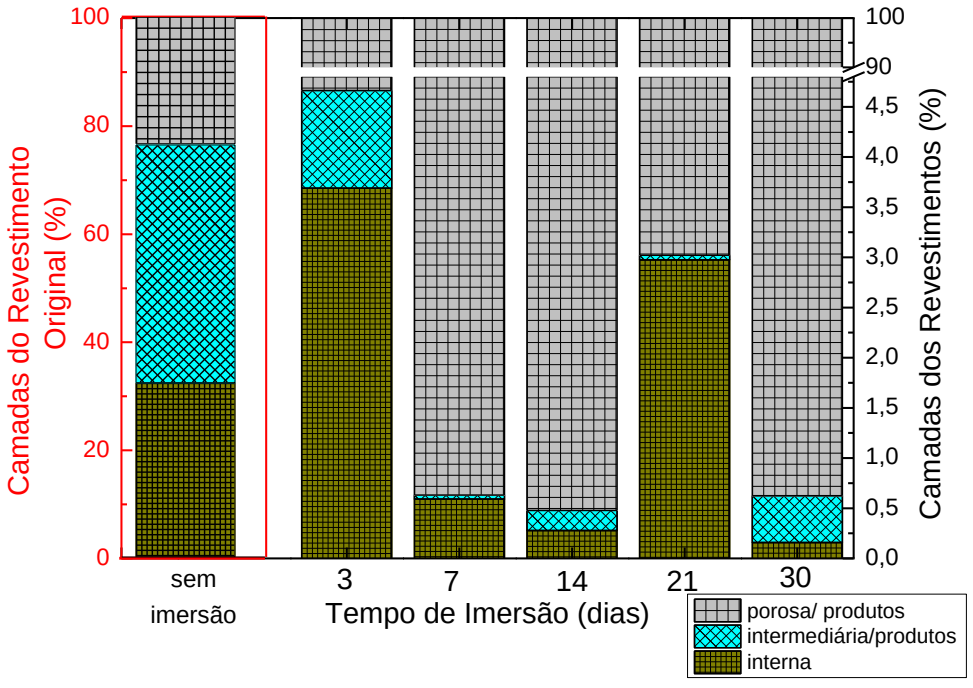


Tabela 31. Constante dielétrica determinada por EIE e valores calculados de espessuras das camadas integrantes dos revestimentos unipolar, após variados tempos de imersão em SBF.

	Camada Externa Porosa/ Produtos de Corrosão (µm)	***Camada Intermediária Compacta (µm)***	***Camada Interna Densa (µm)***	ε_r ***(F/cm)***
sem imersão	0,03	0,02	0,04	198
3 dias	0,63	0,0065	0,025	94
7 dias	21,8	0,0085	0,13	101
14 dias	3,51	0,0070	0,01	65
21 dias	33,6	0,015	1,03	186
30 dias	10,3	0,048	0,016	115

Com 3 dias de imersão em solução simulada, pelo alto valor de C_{com} (132nF/cm^2), é perceptível que uma grande quantidade de eletrólitos penetra o revestimento unipolar, através de poros e trincas. É sabido que nos estágios iniciais de imersão, os íons SO_4^- provenientes do SBF (0,5 mM/L),[80] aceleram a corrosão dos revestimentos.[126] A degradação da camada externa porosa facilita a difusão de íons Cl^- (103 mM/L de m-SBF), os quais reagem com o magnésio, formando $MgCl_2$ (equação 62).[15,90,91,92] A baixa estabilidade do cloreto de magnésio aumenta a dissolução da cada porosa original, efeito observado na figura 75 e na tabela 31. A corrosão parcial da camada externa da amostra unipolar permitiu a migração de eletrólitos até a camada intermediária compacta. Entretanto, o acúmulo de produtos de corrosão, em conjunto com a constante passivação, elevou a resistência da camada interna (R_{ct}= 87.280 Ω/cm^2). Ainda para as amostras unipolares, ao longo do tempo de imersão, é evidente que, por conta das degradações prévias, as camadas, porosa e intermediária, começam a se fundir, sendo amparadas pela adsorção de novos compostos. Assim, é possível supor que, ao longo do tempo, uma camada de produtos de corrosão assume o lugar das camadas, externa porosa e intermediária compacta, nativas do revestimento original. Fases amorfas e cristalinas, incluindo MgO, $Mg(OH)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_2P_2O_7$ e HAP, combinadas com regiões intactas do filme original, formam uma camada externa que ocupa 99,5% da espessura total da

amostra. Após 7 dias em contato com a solução simulada, o aumento de produtos cristalinos depositados, eleva o valor de R_{com} para 126.000 Ω/cm^2. No 14º dia de testes, uma grande área da amostra unipolar é exposta à solução, comportamento apontado pela alta C_{dl} (585 µF/cm^2). Mesmo com a severa corrosão da camada intermediária original, (R_{com}= 22.070 Ω/cm^2), a solução permitiu a passivação e bloqueio dos defeitos estruturais da camada interna, atingindo R_{ct}= 20.000 Ω/cm^2. Entre 15 e 21 dias, a passivação da parte interna acarreta no espessamento desta camada. Contudo, o grande volume de produtos de degradação (~97% do revestimento), apesar de sua alta porosidade (C_{com}= 10,8 µF/cm^2), garante a integridade da amostra unipolar. No 30º dia, uma grande área do revestimento foi degradada, sendo a parcela interna densa (R_{ct} = 12.700 Ω/cm^2), a maior responsável na proteção do substrato.

Tabela 32. Resultados dos circuitos equivalentes das amostras criadas em modo bipolar, com imersão em SBF por variados tempos.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{por} (Ω/cm^2)	C_{por} (nF/cm^2)	R_{com} (kΩ/cm^2)	C_{com} (µF/cm^2)	C_{dl} (µF/cm^2)	R_{ct} (kΩ/cm^2)	X^2
30 min	20 (±0,08)	12,3 (±1,5)	0,0066 (±0,0001)	4,4 (±0,1)	0,3 (±0,01)	5,4 (±0,1)	39,4 (±0,9)	10^{-4}
3 dias	20 (±0,08)	119 (±4)	6,7 (±0,02)	11,5 (±3,5)	4,0 (±0,001)	0,16 (±0,03)	0,9 (±0,07)	10^{-4}
7 dias	20 (±0,08)	193 (±2)	4,0 (±0,01)	32,2 (±1,5)	6,4 (±0,08)	0,2 (±0,002)	1,8 (±0,16)	10^{-3}
14 dias	20 (±0,08)	415 (±3,5)	14,6 (±2,5)	0,41 (±0,02)	1,53 (±0,01)	2,0 (±0,08)	84,4 (±5)	10^{-4}
21 dias	20 (±0,08)	76 (±3)	2,7 (±0,08)	0,37 (±0,1)	0,12 (±0,005)	4,5 (±0,08)	24,5 (±3)	10^{-4}
30 dias	20 (±0,08)	631 (±6)	0,15 (±0,003)	126 (±4,5)	0,008 (±0,0002)	5,6 (±1)	2,4 (±0,5)	10^{-3}

Figura 76. Espessuras das camadas que compõe os revestimentos produzidos em modo bipolar, expressas em porcentagem.

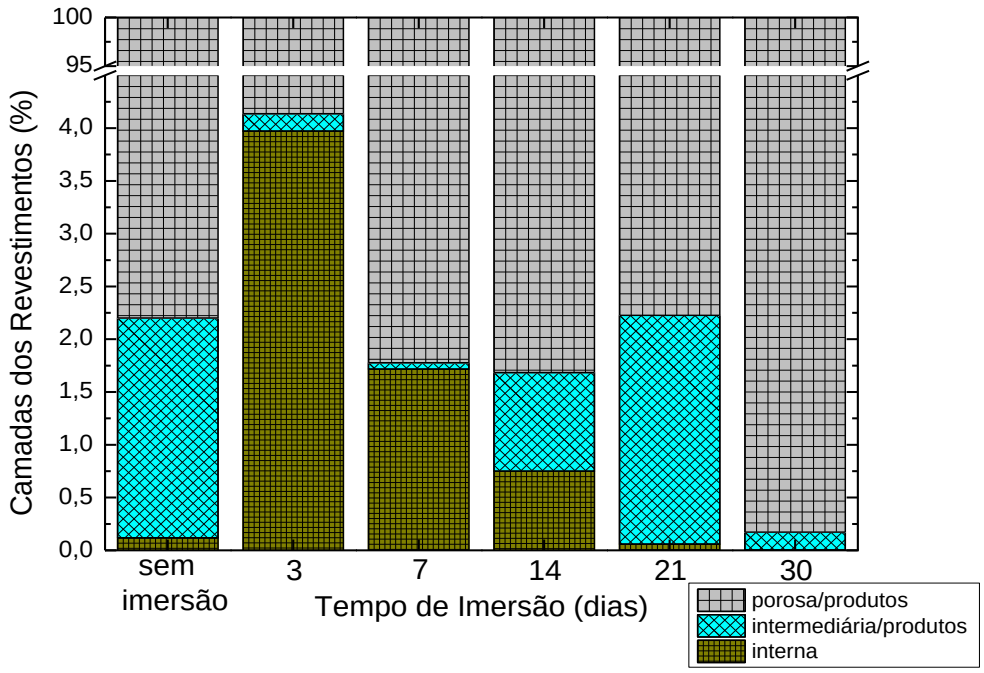


Tabela 33. Constante dielétrica determinada por EIE e valores calculados de espessuras das camadas integrantes dos revestimentos bipolar, após variados tempos de imersão em SBF.

	Camada Externa Porosa/ Produtos de Corrosão (µm)	***Camada Intermediária Compacta (µm)***	***Camada Interna Densa (µm)***	***ε_r (F/cm)***
30 min	90,9	1,94	0,11	678
3 dias	30,8	0,053	1,28	235
7 dias	82,7	0,050	1,45	364
14 dias	40,0	0,37	0,30	656
21 dias	53,5	1,20	0,003	163
30 dias	712	1,22	0,002	115

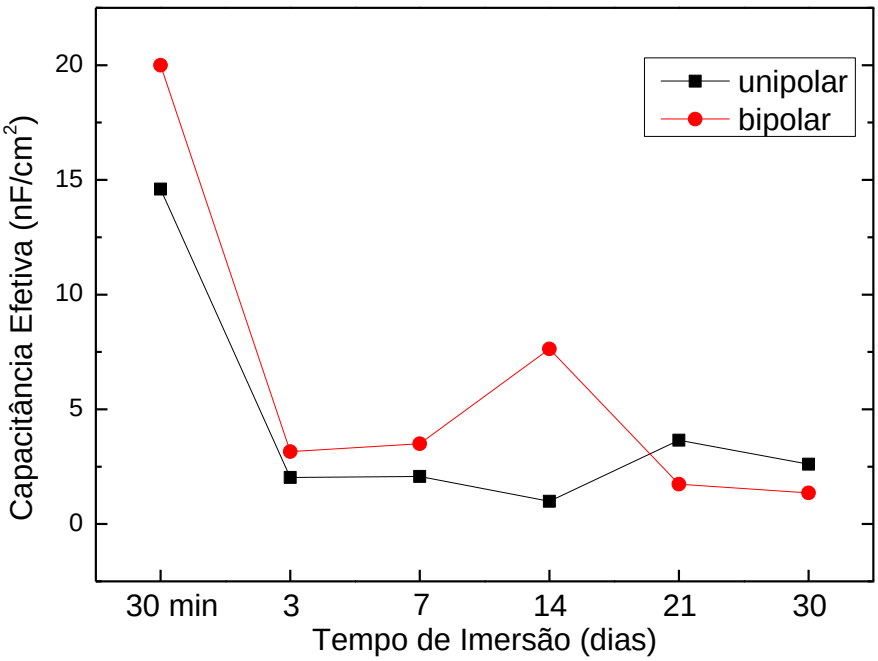
Analisando os valores de cada componente de circuito, para as amostras criadas em modo bipolar, a cinética de corrosão é mais lenta e branda, quando comparada aos revestimentos unipolares. Com 3 dias de imersão, a grande quantidade de poros pequenos, característicos do tratamento com adição de pulsos

negativos, são preenchidos por SBF. As micrografias obtidas por MEV e, consequentemente, os tratamentos de imagem (*ImageJ*), fornecem informações limitadas referentes ao volume interno dos poros. Isto ocorre por dois fatores: i) o escaneamento apenas da superfície do material e, ii) a curta penetração do feixe de elétrons (~760 nm). Em contrapartida, o ajuste das curvas de impedância por circuitos equivalentes, permite uma compreensão mais acurada quanto à porosidade. Apesar do aumento da heterogeneidade do revestimento bipolar após 3 dias de imersão, quando comparado ao filme unipolar, o C_{por} inferior (6,7 nF/cm^2) indica o caráter raso dos poros.[46,87] Esta premissa pode ser justificada pela quantidade superior de poros presentes na amostra bipolar, ou seja, um volume menor de SBF foi necessário para preencher estes poros. Uma vez saturados, estes poros são parcialmente corroídos, permitindo uma lenta difusão da solução e a passivação das camadas compacta e interna. A diminuição da área livre para trânsito dos eletrólitos reflete a baixa C_{dl} da amostra bipolar de 3 dias (0,16 µF/cm^2). Ao longo do tempo de testes, é observado o aumento da área dos revestimentos exposta ao SBF, elucidado pelo crescimento de C_{dl}.[13]

No 7º dia, uma espessa camada de produtos de degradação começa a se fundir com as regiões internas das amostras, aumentando a eficiência da camada intermediária (R_{com}= 32.000 Ω/cm^2). Entre 8 e 14 dias, fases de HAP e $Mg_2P_2O_7$, com suas micro-estruturas porosas, facilitam a permeação de uma pequena fração de SBF, passivando a camada interna. Esta camada, presente na interface filme/substrato, mesmo que parcialmente degradada, cumpre seu papel protetor com exímia eficiência (R_{ct}= 84.400 Ω/cm^2). Este comportamento é consequência da natureza cristalina dessa região, bem como do aumento de materiais cristalinos compondo a camada de produtos de corrosão. Entre 21 e 30 dias, a espessura da camada interna diminui, porém, para 21 dias esta se mostra, ainda, bastante resistente (R_{ct}= 24.500 Ω/cm^2). Em contrapartida, a espessa camada de produtos de corrosão (R_{com}= 126.000 Ω/cm^2), garante a estabilidade da impedância eletroquímica da amostra bipolar em contanto com SBF por 30 dias.

Outro parâmetro amplamente utilizado na avaliação da corrosão a longo prazo é a capacitância efetiva dos revestimentos, C_{eff}, que pode ser calculada a partir da equação 49.

Figura 77. Capacitância efetiva dos revestimentos após variados tempos de imersão em SBF.

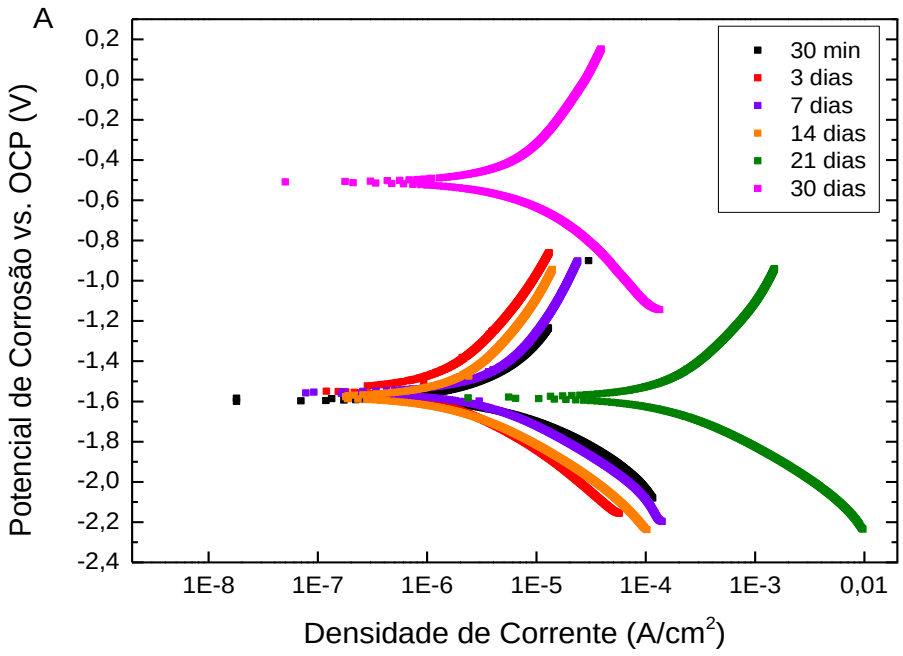


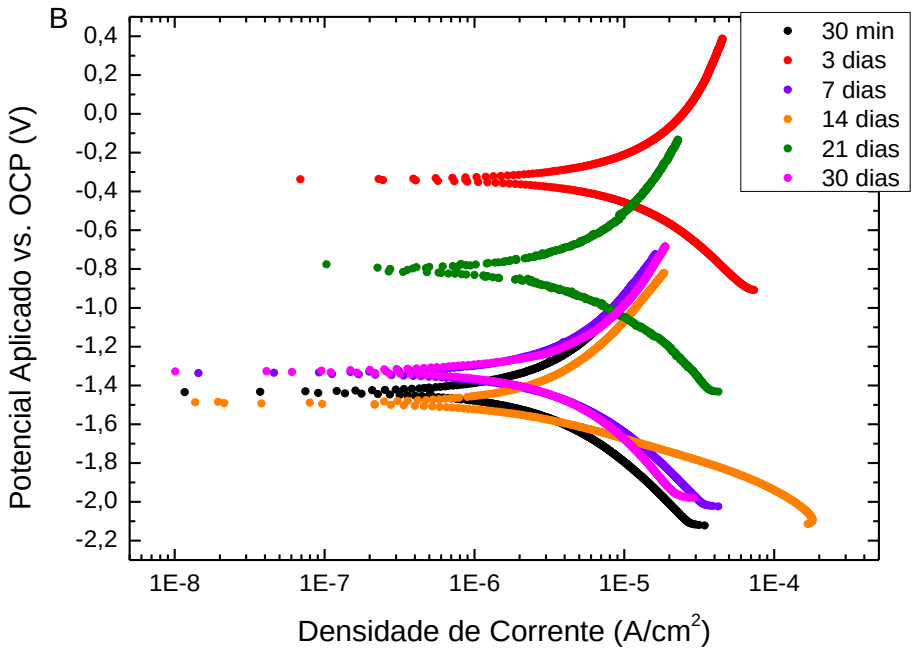
Os altos valores de C_{eff} das amostras produzidas em ambos regimes de corrente, indicam uma alta densidade de poros presentes. Com a passivação e acúmulo de produtos de corrosão, os caminhos livres para passagem de eletrólitos são bloqueados, levando à queda de C_{eff}. O maior grau de cristalinidade atribuído às amostras unipolares resulta no aumento da resistência à permeação de SBF, como elucidado pelos seus valores inferiores de C_{eff} em relação às amostras bipolares. Entretanto, este efeito é observado apenas nos primeiros 14 dias. Entre 15 e 30 dias, o volume maior de produtos de corrosão, presente nos revestimentos bipolares, barraram com maior eficiência a difusão de íons corrosivos.[130]

5.3.3.4 Polarização Potenciostática

A figura 78 demonstra as curvas de polarização potenciostática das amostras após imersão em SBF.

Figura 78. Curvas de polarização potenciostática dos revestimentos produzidos em regime de corrente, a) unipolar e, b) bipolar, após variados tempos de imersão em SBF.





Os parâmetros obtidos a partir da extrapolação das curvas pelo método de Tafel são apresentados nas tabelas 34 e 35.

Tabela 34. Parâmetros de cinética eletroquímica determinadas pela extrapolação de Tafel, dos revestimentos formados em regime unipolar, após variados tempos de imersão em SBF.

Unipolar	$\lvert\beta_a\rvert$ ***(V/dec)***	$\lvert\beta_c\rvert$ ***(V/dec)***	i_{corr} ***(A/cm²)***	E_{corr} ***(V)***	R_p ***(Ω/cm²)***
30 min	0,018	0,019	$6,1x10^{-8}$	-1,58	$49,7x10^{3}$
3 dias	0,210	0,1695	$4,85x10^{-7}$	-1,54	$83,9x10^{3}$
7 dias	0,410	0,253	$6,2x10^{-7}$	-1,55	$1,08x10^{5}$
14 dias	0,168	0,142	$5,6x10^{-7}$	-1,57	$59,7x10^{3}$
21 dias	0,261	0,190	$9,18x10^{-7}$	-1,58	$52x10^{3}$
30 dias	0,307	0,239	$2,8x10^{-6}$	-0,50	$20,5x10^{3}$

Tabela 35. Parâmetros de cinética eletroquímica determinadas pela extrapolação de Tafel, dos revestimentos formados em regime unipolar, após variados tempos de imersão em SBF.

Bipolar	$\lvert\beta_a\rvert$ **(V/dec)**	$\lvert\beta_c\rvert$ **(V/dec)**	i_{corr} **(A/cm²)**	E_{corr} **(V)**	R_p **(Ω/cm²)**
30 min	0,024	0,024	$9,2x10^{-8}$	-1,45	$57,0x10^{3}$
3 dias	0,192	0,159	$2,26x10^{-6}$	-0,33	$16,6x10^{3}$
7 dias	0,195	0,187	$8,21x10^{-7}$	-1,33	$50,9x10^{3}$
14 dias	0,120	0,099	$5,1x10^{-7}$	-1,49	$46,2x10^{3}$
21 dias	0,227	0,206	$1,24x10^{-6}$	-0,80	$37,9x10^{3}$
30 dias	0,150	0,196	$8,0x10^{-7}$	-1,32	$46,3x10^{3}$

Para as amostras unipolares, com exceção do filme analisado no 21º dia de imersão, todos os valores de E_{corr} foram deslocados para regiões mais nobres. Entretanto, a queda da densidade de corrente insinua o comprometimento da resistência à corrosão. Este comportamento diverge, ligeiramente, dos resultados obtidos por EIS, onde no 7º dia o investimento se mostra mais eficiente. Desta forma, a degradação adicional, decorrente da polarização, pode ter sido fator determinante na queda de i_{corr} no 7º dia. O aumento de β_a detectado entre 3 e 30 dias de testes, indica o aumento da espessura das amostras unipolares.[29] Apesar deste efeito ter sido demonstrado através das medidas de corrente parasita, esta conclusão não pode ser diretamente comparada aos valores obtidos por β_a, devido ao acúmulo adicional de produtos causado pela polarização. Este acúmulo de produtos, também é o responsável pelo formato das curvas. A alta resistência à corrosão por *pitting* é elucidada pelos altos valores de β_a. De acordo com Gao, et al. (2014), o β_a teórico para oxidação de Mg em Mg^{2+} em dois passos, é de 240 mV/dec, enquanto que a reação de um único passo (Mg^{+}) corresponde à 40 mV/dec.[41] Portanto, para 7, 21 e 30 dias, a cinética de reação é, predominantemente, de dois passos, enquanto que uma pequena fração de formação apenas de Mg^{+} também ocorre para 3 e 14 dias.

Para as amostras produzidas em regime bipolar, o aumento de E_{corr}, exceto no 14º dia, elucida a diminuição das heterogeneidades ao longo dos testes. Um deslocamento intenso de i_{corr} ($2,26x10^{-6}$ A/cm²) do filme bipolar, indica a diminuição da resistência à corrosão no 3º dia. As baixas dimensões de i_{corr} dos materiais bipolares não condizem com a eficiência protetora exibida nas curvas de impedância.

Mais uma vez, estas respostas são associadas ao efeito da polarização, o que também espelha o aumento dos valores de β_c. A partir do 3º dia de imersão, com exceção da amostra de 14 dias, o mecanismo de corrosão em dois passos prevalece, variando entre 55 e 93%. A deposição de produtos de degradação, novamente, aumenta a espessura dos revestimentos durante a polarização.

Devido à formação e adsorção de um novo montante de compostos de degradação, a resistência à polarização tende a divergir quando comparada aos valores obtidos através de circuitos eletroquímicos. Neste contexto, as R_p obtidas por circuitos, verificações de Kramers e Krönig e por polarização potenciostática, são mostradas na figura 79.

Figura 79. Resistência a polarização das amostras imersas em SBF, determinada por circuitos eletroquímicos (CEQ), Kramers e Kronig (KK) e polarização potenciostática (Tafel).

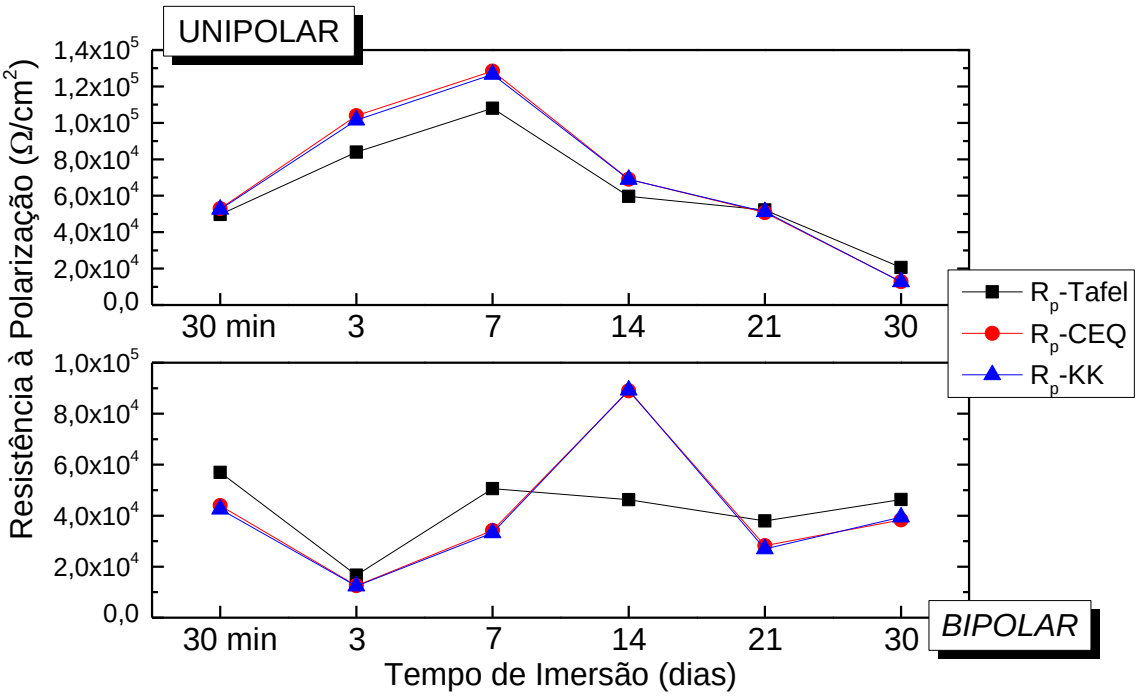


Tabela 36. Erros da transformada de Kramers-Krönig para as amostras produzidas em modo de corrente, (azul) unipolar, e (rosa) bipolar, após imersão em SBF.

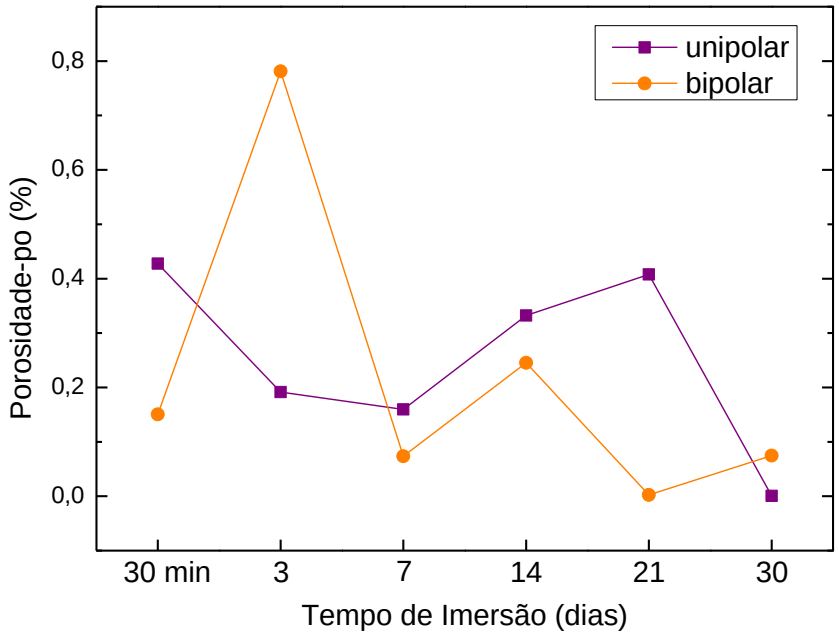
	Erro Z' (%)	Erro Z'' (%)	Erro Z' (%)	Erro Z'' (%)	Z' X^2	Z'' X^2	Z' X^2	Z'' X^2
30 min	0,0021	0,018	0,0010	0,0022	10^{-9}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-9}
3 dias	0,0020	0,0031	0,0015	0,0045	10^{-10}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-10}
7 dias	0,0026	0,050	0,005	0,008	10^{-9}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-8}
14 dias	0,036	0,048	0,018	0,023	10^{-10}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-10}
21 dias	0,024	0,0014	0,021	0,041	10^{-9}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-9}
30 dias	0,002	0,0025	0,025	0,015	10^{-8}	10^{-9}	$1x10^{-9}$	10^{-9}

Para as amostras produzidas apenas com pulso anódico, a R_p- Tafel inferior ao mesmo parâmetro determinado por circuitos, indica que apesar do acúmulo de novos materiais, parte dos revestimentos sofreram dissolução até o 14º dia de imersão. Enquanto que, entre 21 e 30 dias de imersão, o aumento de R_p- Tafel é atribuído apenas ao aglomerado de produtos de degradação. Para os ajustes por circuitos equivalentes, o aumento de R_p-CEQ ocorre até o 7º dia de exposição das amostras unipolares ao SBF. Logo após, estes revestimentos se tornam mais susceptíveis à corrosão ao longo do tempo. Entretanto, os altos valores de R_p-CEQ indicam a alta resistências dos filmes unipolares, mesmo após os testes de imersão.

Para os revestimentos bipolares, os valores de R_p-Tafel são superiores aos R_p-CEQ, com exceção da amostra de 21 dias. As variações discretas de R_p-CEQ nos dias 3, 7, 21 e 30 corroboram a estabilidade das amostras, previamente elucidadas nos resultados de impedância.

A porosidade-po, calculada a partir dos dados obtidos pela extrapolação de Tafel é apresentada na figura 80.

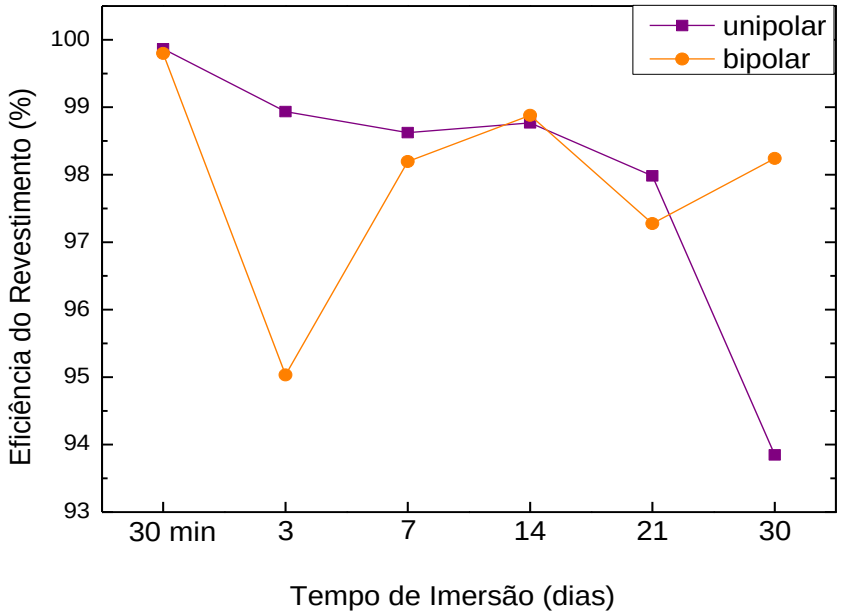
Figura 80. Porosidade-po dos revestimentos após exposição ao SBF por variados tempos.



A degradação adicional dos revestimentos, e o consequentemente acúmulo de produtos, altera a porosidade das amostras. Para as amostras unipolares, a infiltração de solução simulada diminui nos primeiros 7 dias de imersão, seguido do aumento dos defeitos na região de produtos de degradação. Este comportamento acorda com as comparações de R_p. No 30º dia, a porosidade-po decai significativamente. No 3º dia, a porosidade-po aumenta para o revestimento bipolar, permitindo a permeação de um grande volume de SBF para o interior da amostra. Uma queda para 7 dias é observada, seguida de uma flutuação, onde a menor porosidade-po é encontrada no 21º dia de imersão. Com exceção da amostra de 3 dias, as amostras produzidas demonstram menor porosidade-po, quando comparadas aos revestimentos unipolares. Baseado nos valores de R_p-Tafel e R_p-CEQ, em conjunto com a porosidade-po, sugere um efeito menos agressivo por parte da técnica de polarização à amostra de 3 dias. Desta forma, conclui-se que grande parte da camada corroída corresponde à camada original do filme bipolar.

A eficiência dos revestimentos contra os ataques de íons corrosivos, calculados a partir das curvas de polarização é apresentada na figura 81.

Figura 81. Eficiência contra corrosão, das amostras produzidas por PEO, após imersão em SBF.



O comprometimento do efeito barreira é gradativo para os revestimentos criados por regime unipolar, enquanto que a dissolução linear não é observada nas amostras bipolares. Entretanto, mesmo com a diminuição da resistência à corrosão, os filmes produzidos em ambos os modos de corrente, se mostraram altamente resistente quando comparados às ligas de magnésio. Uma vez que, devido as medidas utilizadas nos cálculos da eficiência (equação 57), não seja viável a comparação entre as duas técnicas de tratamento por PEO utilizadas neste trabalho, é evidente a estabilidade superior dos revestimentos criados com pulsos anódico e catódico.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho, os parâmetros de processo da oxidação eletrolítica assistida a plasma, PEO, foram progressivamente aprimorados com a finalidade de otimizar a resistência à corrosão da liga AZ31 para aplicações como biomaterial base para produção de parafusos e implantes ortopédicos biodegradáveis. No início a avaliação de eletrolíticos biologicamente compatíveis, levou à escolha de KH_2PO_4 e KOH, como solução para o tratamento eletrolítico. Almejando um estudo mais profundo, e a produção de um revestimento mais homogêneo, para todas as variáveis de processo, o sistema foi polarizado de duas formas, o modo unipolar, onde apenas pulsos anódicos foram aplicados, e o modo bipolar, utilizando pulsos anódico e catódico.

A corrente aplicada durante o PEO foi variada entre unipolar, apenas com corrente anódica, e regime bipolar, onde correntes anódica e catódica conduziram os experimentos. Todos os parâmetros elétricos foram testados para ambos os tipos de corrente. Corrente unipolar levou à formação de revestimentos com alta densidade de poros grandes e profundos, além de defeitos estruturais, fatores que comprometem à resistência à corrosão do material. Por outro lado, a utilização de corrente bipolar permitiu a produção de filmes mais espessos, com maior quantidade de poros, porém, estes poros são menores e mais rasos, dificultando a passagem de eletrólitos corrosivos.

A frequência dos pulsos se mostrou altamente influente na morfologia dos filmes. Para ambos os modos de corrente, baixos valores de frequência aplicados durante o PEO acarretaram em revestimentos com grande número de defeitos estruturais e poros. Em contrapartida, altas frequências aumentam drasticamente a homogeneidade dos materiais, garantindo a eficiência do filme como barreira. Este fenômeno pode ser explicado pelo intervalo entre pulsos, que se torna menor com o aumento da frequência. Revestimentos mais resistentes à corrosão foram criados com frequências de 3000 Hz para modo de corrente unipolar, e 2000 Hz para corrente bipolar.

A tensão aplicada ao sistema durante o PEO também foi avaliada. As intensidades das micro-descargas são fortemente afetadas pela tensão aplicada, desta forma, quanto maior a tensão, mais forte e destrutiva as descargas. Tensões anódicas resultam em micro-arcos, preferencialmente, do tipo B, as quais são responsáveis pelas reações de oxidação e, portanto, pelo crescimento do óxido. Entretanto, após um determinado ponto, o incremento da tensão anódica não beneficia mais o crescimento do filme, passando a destruí-lo parcialmente. A adição de uma parcela catódica, para corrente bipolar, permitiu o espessamento dos revestimentos, bem como a incorporação de grupos químicos presentes na solução eletrolítica. A tensão catódica tem como característica a formação de descargas dos tipos A e C, que ocorrem nos poros superficiais e são responsáveis pelas reações de redução. O aumento da tensão, para ambos modos de corrente, garantiu filmes mais espessos, porém, mais heterogêneo, apontando que nem sempre revestimentos mais espessos são mais resistentes à corrosão. Desta forma, para corrente unipolar, a tensão anódica de 300 V garantiu a formação de um filme altamente resistente aos ataques por SBF, enquanto que para modo bipolar, a melhor opção de tensão foi de + 300 V e -60 V.

Após a obtenção de um revestimento altamente resistente ao ataque químico por solução simulada, foram realizados testes de imersão, para verificação da resistência à corrosão a longo prazo. Neste período, as amostras criadas em modo unipolar e bipolar, bem como a liga AZ31-como recebida, foram mantidas em contato com SBF, sob temperatura controlada. Os filmes se mostraram eficaz, porém, após 14 dias de imersão a liga foi totalmente deteriorada.

As conclusões deste trabalho são sumarizadas a seguir.

I. A escolha da solução eletrolítica empregada nos tratamentos foi satisfatória, permitindo a incorporação de espécies biocompátiveis, como fósforo e potássio. A adição de KOH como aditivo, aumentou consideravelmente a oxidação, provendo o espessamento das amostras. A concentração dos eletrólitos influenciou a intensidade das micro-descargas geradas, e após alguns ajustes, as concentrações ideais foram encontradas com sucesso (10g/L $KHPO_4$ + 10g/L KOH).

II. A configuração do sistema de PEO foi adaptada para este projeto. Durante o tratamento, foram necessários o acoplamento de dois metais, com potenciais de corrosão bastante diferentes, o aço inoxidável do porta-amostras e o substrato de Mg. Esta configuração induz a corrosão galvânica, acarretando em uma intensa deterioração da amostra. Para solucionar este problema, foi utilizada uma pinça mais larga, e esta não entrava em contato com a solução eletrolítica, diminuindo a corrente do sistema. Em contrapartida, exemplares maiores de AZ31 tiveram que ser empregadas, por conta da alta heterogeneidade na região próxima ao contato da pinça- amostra.

III. A resistência à corrosão dos revestimentos foi governada principalmente pela morfologia e espessura dos filmes de óxido. Poros, trincas e outros defeitos estruturais atuam como caminhos livres para permeação de eletrólitos corrosivos, comprometendo as propriedades das amostras. Neste contexto, a formação de um revestimento com poros menores, de baixo volume interno, livre de trincas e espesso, aumenta efetivamente o efeito barreira contra SBF.

IV. Utilizando a polarização anódica, foram obtidos revestimentos mais cristalinos, menos porosos, porém, estes poros se mostraram profundos, devido à intensidade das descargas.

V. Em regime bipolar, a densidade de poros e trincas aumentaram consideravelmente, entretanto, a adição do pulso catódico permitiu o espessamento dos revestimentos. Este efeito é proveniente de dois fatores: (i) meio-ciclo *off* do pulso anódico, permitindo assim, um tempo maior para o resfriamento do óxido fundido, e (ii) o aumento da concentração de espécies na região de difusão próxima à amostra, durante o meio-ciclo negativo. A adição dos pulsos catódicos também aumentou a aleatoriedade dos micro-arcos, evitando a destruição parcial das camadas previamente formadas.

VI. Três tipos de descargas são formados durante o PEO, tipo B, de alta intensidade e responsáveis pela reação de oxidação, e

consequentemente, o aumento da espessura; e os tipos A e C, que são mais suaves e responsáveis pelas reações de redução.

VII. Altos valores de tensões aumentam a energia do sistema, provendo um número maior de descargas do tipo B. Desta forma, altas tensões acabam por danificar, fortemente, os revestimentos criados. Assim, o controle da intensidade das descargas deve ser estritamente regulado. Tensões medianas, 300 V e -60 V, permitiram uma quantidade satisfatória de descargas do tipo B.

VIII. Condições de alta frequência diminuíram o tempo de impacto das descargas tipo B sobre o revestimento, garantindo a integridade das amostras. Em contrapartida, um número maior de poros, com menor volume interno e diâmetro, se formou.

IX. Altas frequências e tensões, relativamente, altas, permitiram a formação de filmes mais resistentes à corrosão por SBF.

X. Os testes de imersão tiveram os seguintes efeitos sob as amostras:

a. Nos primeiros momentos de imersão, os revestimentos foram severamente degradados, por íons Cl^- e SO_4^-, o que era esperado por conta da alta heterogeneidade dos filmes unipolares e bipolares.

b. A partir do 4º dia de imersão, os constantes processos de passivação e acúmulo de produtos de corrosão exerceram papéis fundamentais no bloqueio da passagem de eletrólitos corrosivos.

c. Uma camada espessa de produtos de corrosão se formou em ambos os tipos de revestimento, efeito observado através da medicação de corrente parasita. Esta nova camada é formada por MgO, $Mg(OH)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_2P_2O_7$, $Ca_5P_3O_{13}H$ e outros produtos amorfos à base de Mg e P.

d. Hidroxiapatita se precipitou nos revestimentos, indicando a biocompatibilidade das amostras. Entretanto, a baixa quantidade encontrada sugere a corrosão desta fase durante as análises por

EIS e polarização potenciostática. A pouca quantidade de HAP também pode ser justificada pelo tipo de solução simulada empregada nos testes de imersão, m-SBF. Esta solução utiliza HEPES como agente tampão, o qual dificulta a nucleação dos cristais.

e. Apesar de sua menor resistência à corrosão, os revestimentos criados em modo de corrente bipolar se mostraram mais estáveis ao longo de todo o tempo de exposição em SBF. As amostras unipolares, por sua vez, tiveram um decaimento progressivo e linear de impedância a partir do 7º dia de imersão.

REFERÊNCIAS

[1] WANG, L; CHEN, L; YAN, Z; WANG, H; PENG, J. **THE INFLUENCE OF ADDITIVES ON THE STABILITY BEHAVIOR OF ELECTROLYTIC DISCHARGES AND PEO FILMS CHARACTERISTICS.** Journal of Alloys and Compound. v. 493. p. 445-452. 2010.

[2] RAZAVI, M; FATHI, M; SAVABI, O; BORONI, M. **A REVIEW OF DEGRADATION PROPERTIES OF Mg BASED BIODEGRADABLE IMPLANTS.** Research and Reviews in Materials Science and Chemistry. v. 1. n. 1. p. 5-58. 2012.

[3] GU, Y; BANDOPADHYAY, S; CHEN, C-F; NING, C; GUO, Y. **LONG-TERM CORROSION INHIBITION MECHANISM OF MICROARC OXIDATION COATED AZ31 Mg ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS.** Materials and Design. v. 46. p. 66-75. 2013.

[4] DABAND, G. B; ALIOFKHAZARAEI, M; HAMGHALAM, P; VALIZADE, N. **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.

[5] ATKINS, P; JONES, L. **PRINCÍPIOS DE QUÍMICA: QUESTIONANDO A VIDA MODERNA E O MEIO-AMBIENTE**. 3ª ed. Bookman. Porto Alegre. Brasil. 2006.

[6] CALLISTER, W. D. Jr. **CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**: **UMA INTRODUÇÃO.** 7ª ed. LTC. Rio de Janeiro. Brasil. 2008.

[7] PONTE, H. A. **FUNDAMENTOS DA CORROSÃO.** Material de apoio. Universidade Federal do Paraná- UFPR. Setor de Tecnologia. Disponível em: http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Fundamentos%20da%20Corrosao.pdf (Acesso em 03 de março de 2015).

[8] CALDEIRA, J. P. E. **ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS DE MAGNÉSIO PARA A INDÚSTRIA AUTOMÓVEL.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa. Portugal. 2011.

[9] CORREA, P. S. **COMPORTAMENTO CORROSIVO DA LIGA DE MAGNÉSIO AZ91 REVESTIDA COM FILMES DE METILTRIETÓXI SILANO E ÍONS CÉRIO.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRS. Porto Alegre. 2008.

[10] SHAW, B. A. **CORROSION: FUNDAMENTALS, TESTING AND PROTECTION.** *In:* ASM Handbook. ASM International. v. 13 A. p. 692-696. 2003.

[11] GUO, K. W. **A REVIEW OF MAGNESIUM ALLOYS CORROSION AND ITS PROTECTION**. Recent Patents on Corrosion Science. v. 2 p.13-21. 2010.

[12] **APPLICATION NOTE CORR-1: BASICS OF CORROSION MEASUREMENTS.** Princeton Applied Research. Disponível em: https://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/application_note_corr-1.pdf?la=en (Acesso em 15 de abril de 2015).

[13] ZENG, R-C; ZHANG, J; HUANG, W-J; DIETZEL, W; KAINER, K. U; BLAWERT, C; WEI, K. E. **REVIEW OF STUDIES ON CORROSION OF MAGNESIUM ALLOYS.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China. v. 16. p. 763-771. 2006.

[14] YUN, Y; DONG, Z; LEE, N; LIU, Y; XUE, D; GUO, X; KUHLMANN, J; DOEPKE, K; HALSALL, H. B; HEINEMAN, W; SUNDARAMURTHY, S; SCHULZ, M. J; YEZ, Z; SHANOV, V; HURD, D; NAGGY, P; LI, W; FOX, C. **REVOLUTIONAZING BIODEGRADABLE MATERIALS.** Materials Today. v. 12. n. 11. p. 11-32. 2009.

[15] YING, L; FANG, L; HONGLOG, L; WENJUN, Z; HAOBO, P; GUOXIN, T; YONGHUA L; CHENGYUN, N; GUOXIN, N. **CORROSION MECHANISM OF MICRO-ARC OXIDATION TREATED BIOCOMPATIBLE AZ31 MAGNESIUM ALLOY IN SIMULATED BODY FLUID.** Progress is Natural Science: Materials International. v. 24. p. 516-522. 2014.

[16] ZHENG, Y. **MAGNESIUM ALLOYS AS BIODEGRADABLE BIOMATERIALS.** CRC Press. Taylor & Francis Group. 1ª ed. Boca Raton. Estados Unidos. 2016.

[17] WILLUMEIT, R; FISCHER, J; FEYERABEND, F; HORT, N; BISMAYER, U; HEIDRICH, S; MIHAILOBA, B. **CHEMICAL SURFACE ALTERATION OF BIODRGRADABLE MAGNESIUM EXPOSED TO CORROSION MEDIA.** Acta Biomaterialia. v. 7. p. 2704-2715. 2011.

[18] GOLUSBEV, S V; POKROVSKY, O. S; SAVENKO, V. S. **UNSEEDED PRECIPITATION OF CALCIUM AND MAGNESIUM PHOSPHATES FROM MODIFIED SEAWATER SOLUTIONS.** Journal of Crystals Growth. v. 205. p. 354-360. 1999.

[19] XIN, Y; HUO, K; HU, T; TANG, G; CHU, P. **CORROSION PRODUCTS ON BIOMEDICAL MAGNESIUM ALLOYS SOAKED IN SIMULATED BODY FLUIDS.** Journal of Materials Research. v. 24. n. 8. p. 2711-2719. 2009.

[20] ZHANG, L; ZHANG, J; CHEN, C-F; GU, Y. **ADVANCES IN MICROARC OXIDATION COATED AZ31 Mg ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS.** Corrosion Science. v. 91. p. 7-28. 2015.

[21] SEZER, N; EVIS, Z; KAYHAMN, S. M; TAHMASEBIFAR, A; KOÇ, M. **REVIEW OF MAGNESIUM-BASED BIOMATERIAL AND THEIR APPLICATIONS.** Journal of Magnesium and Alloys. v. 6. p. 23-43. 2018.

[22] GU, Y; CHEN, C. F; BANDOPADHYAY, S; NING, C; ZHANG, Y; GUO, Y. **CORROSION MECHANISM AND MODEL OF PULSED DC MICROARC OXIDATION TREATED AZ31 ALLOY IN SIMULATED BODY FLUID.** Applied Surface Science. v. 258. p. 6116-6126. 2012.

[23] SONG, X; LU, J; YIN, X; JIANG, J; WANG, J. **THE EFFECT OF PULSE FREQUENCY ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF MICRO-ARC OXIDATION COATINGS FORMED ON MAGNESIUM ALLOY.** Journal of Magnesium and Alloys. v. 1. p. 318-322. 2013.

[24] HUSSEIN, R. O; NORTHWOOD, D. O; NIE, X. **PROCESSING-MICROSTRUCTURE RELATIONSHIPS IN THE PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) COATING OF A MAGNESIUM ALLOY.** Materials Science and Applications. v. 5. p. 124-139. 2014.

[25] KO, Y. G; NAMGUNG, S; SHIN, D. H. **CORRELATION BETWEEN KOH CONCENTRATION AND SURFACE PROPERTIES OF AZ91 MAGNESIUM ALLOY COATED BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION.** Surface & Coatings Technology. v. 205. p. 2525-2531. 2010.

[26] LV, G-H; CHEN, H; WANG, X-Q; PANG, H; ZHANG, G-L; ZOU, B; LEE, H-J; YANG, S-Z. **EFFECT PF ADDITIVES ON STRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON AZ91D MAGNESIUM ALLOY IN PHOSPHATE BASED ELECTROLYTE.** Surface & Coatings Technology. v. 205. p. 536-540. 2010.

[27] HUSSEIN, R. O; NORTHWOOD, D. O; NIE, X. **THE EFFECT OF PROCESSING PARAMETERS AND SUBSTRATE COMPOSITION ON THE CORROSION RESISTANCE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) COATED MAGNESIUM ALLOYS.** Surface & Coatings Technology. v. 237. p. 357-368. 2013.

[28] LEE, K. M; LEE, B. U; YOON, S. I; LEE, E. S; YOO, B; SHIN, D. H. **EVALUATION OF PLASMA TEMPERATURE DURING PLASMA OXIDATION PROCESSING OF AZ91 Mg ALLOY THROUGH ANALYSIS OF THE MELTING BEHAVIOR OF INCORPORATED PARTICLES.** Electrochimica Acta. v. 67. p. 6-11. 2012.

[29] DUAN, H; DU, K; YAN, C; WANG, F. **ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR OF COMPOSITE COATINGS OF SEALED MAO FILM ON Mg ALLOY AZ91D.** Electrochimica Acta. v. 51. p. 2898-2908. 2006.

[30] CASTELLANOS, A; VEGA, A. J. M; GARCÍA-LECINA, E; DÍEZ, J. A; GRANDE, H. J. **EFFECT OF DIFFERENT POST-TREATMENTS ON THE CORROSION RESISTANCE AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF AZ91D Mg ALLOY COATED PEO.** Surface & Coatings Technology. v. 278. p. 99-107. 2015.

[31] HUSSEIN, R. O; NIE, X; NORTHWOOD, D. O. **AN INVESTIGATION OF CERAMIC COATING GROWTH MECHANISMS IN PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) PROCESSING.** Electrochimica Acta. v. 112. p. 111-119. 2013.

[32] HUSSEIN, R. O; NORTHWOOD, D. P; NIE, X. **THE INFLUENCE OF PULSE TIMING AND CURRENT MODE ON THE MICROSTRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOUR OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) COATED AM60B MAGNSIUM ALLOY.** Journal of Alloys and Compounds. v. 541. p. 41-48. 2012.

[33] LIANG, J; HU, L; HAO, J. **CHARACTERIZATION OF MICROARC OXIDATION COATINGS FORMED ON AM60B MAGNESIUM ALLOY IN SILICATE AND PHOSPHATE ELECTROLYTES.** Applied Surface Science. v.253. p. 4490-4496. 2007.

[34] GHASEMI, A; RAJA, V. S; BLAWERT, C; DIETZEL, W; KAINER, K. U. **STUDY OF THE STRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOR OF PEO COATINGS ON AM50 MAGNESIUM ALLOY BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY.** Surface & Coatings Technology. v. 202. p. 3513-3518. 2008.

[35] LU, X; SAH, S. P; SCHARNGAL, N; STÖRMER, M; STARYKEVICH, M; MOHEDANO, M; BLAWERT, C; ZHELUDKEV, M. L; KAINER, K. U. **DEGRADATION BEHAVIOR OF PEO COATING ON AM50 MAGNESIUM ALLOY PRODUCED FROM ELECTROLYTES WITH CLAY PARTICLES ADDITION.** Surface & Coatings Technology. v. 259. p. 155-189. 2015.

[36] WIKE, B. M; ZHANG, L; LI, W; NING, C; CHEN, C-F. **CORROSION PERFORMANCE OF MAO COATINGS ON AZ31 Mg ALLOY IN SIMULATED BODY FLUID vs. EARLE'S BALANCE SALT SOLUTION.** Applied Surface Science. v. 363. p. 328-337. 2016.

[37] MA, H; LI, D; LIU, C; HUANG, Z; HE, D; YAN, Q; LIU, P; NASH, P; SHEN, D. **AN INVESTIGATION OF $(NaPO_3)_6$ EFFECTS AND MECHANISMS DURING MICRO-ARC OXIDATION OF AZ31 MAGNESIUM ALLOY.** Surface & Coatings Technology. v. 266. p. 151-159. 2015.

[38] WHITE, L; KOO, Y; NERALLA, S; SANKAR, J; YUN, Y. **ENHANCED MECHANICAL PROPERTIES AND INCREASED CORROSION RESISTANCE OF A BIODEGRADABLE MAGNESIUM ALLOY BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO).** Materials Science and Engineering B. v. 208. p. 39-46. 2016.

[39] DURDU, S; BAYRAMOĞLU, S; DEMIRTAS, A; USTA, M; ŰÇIŞIK, A. H. **CHARACTERIZATION OF AZ31 Mg ALLOY COATED BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION.** Vacuum. v. 88. p. 130-133. 2013.

[40] SUN, M; YEROKHIN, A; MATTHEWS, A; THOMAS, M; LAUKART, A; von HAUSEN, M; KLAGES, C. P. **CHARACTERISATION AND ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON Mg WITH PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION POST-TREATMENTS.** Plasma Process Polymers. v. 13. p. 266-278. 2016.

[41] GAO, Y; YEROKHIN, A; MATTHEWS, A. **EFFECT OF CURRENT MODE ON PEO TREATMENT OF MAGNESIUM IN Ca-P CONTAINING ELECTROLYTES AND RESULTING COATINGS.** Applied Surface and Science. v. 316. p. 558-567. 2014.

[42] HUSSEIN, R. O. **PLASMA PROCESS CONTROL FOR IMPROVED PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON MAGNESIUM ALLOY.** 227 fls. 2015. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Universidade de Ontário. Canadá. 2015.

[43] GU, Y; BANDOPADHYAY, S; CHEN, C-F; GUO, Y; NING, C. **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.

[44] LI, Q; LIANG, J; LIU, B; PENG, Z; WANG, Q. **EFFECTS OF CATHODIC VOLTAGES ON STRUCTURES AND WEAR RESISTANCE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS FORMED ON ALUMINIUM ALLOY.** Applied Surface Science. v. 297. p. 179-181. 2014.

[45] WANG, J-H; DU, M-H; HAN, F-Z; YANG, J. **EFFECTS OF THE RATIO OF ANODIC AND CATHODIC CURRENTS ON THE CHARACTERISTICS OF MICRO-ARC OXIDATION CERAMIC COATINGS ON Al ALLOYS.** Applied Surface Science. v. 292. p. 658-664. 2014.

[46] HUSSEIN, R. O; NORTHWOOD, D. O. **IMPROVING THE PERFORMANCE OF MAGNESIUM ALLOYS FOR AUTOMOTIE APPLICATIONS.** WIT Transactions of The Environment. v. 137. p. 531-544. 2014.

[47] XU, C; YAN, X; YANG, H; YAN, H. **EFFECT OF VOLTAGE ON THE MICROSTRUCTURE AND CORROSION PROPERTIES OF MAO COATINGS ON BIODEGRADABLE ZK60 Mg ALLOYS.** International Journal of Electrochemical Science. v. 13. p. 3555-3565. 2018.

[48] CHANG, L; TIAN, L; LIU, W; DUAN, X. **FORMATION OF DICALCIUM PHOSPHATE DIHYDRATE ON MAGNESIUM ALLOY BY MICRO-ARC OXIDATION COUPLED WITH HYDROTHERMAL TREATMENT.** Corrosion Science. v. 72. p. 118-124. 2013.

[49] JIANG, J; ZHOU, Q; YU, J; MA, A; SONG, D; LU, F; ZHANG, L; YANH, D; CHEN J. **COMPARATIVE ANALYSIS FOR CORROSION RESISTANCE OF MICRO-ARC OXIDATION COATINGS ON COARSE-GRAINES AND ULTRA-FINE GRAINED AZ91D Mg ALLOY.** Surface & Coatings Technology. v. 216. p. 259-266. 2013.

[50] SANKARA, T. S. N; PARK, I. S; LEE, M. H. **STRATEGIES TO IMPROVE THE CORROSION RESISTANCE OF MICRO-ARC OXIDATION (MAO) COATED MAGNESIUM ALLOYS FOR DEGRADABLE IMPLANTS: PROSPECTS AND CHALLENGES.** Progress in Material Science. v. 60. p. 1-71. 2014.

[51] SRINIVASAN, P, B; BALAJEEE, R. G; LIANG, J; BLAWERT, C; STÖRMER, M; DIETZEL, W. **EFFECT OF PULSE FREQUENCY ON THE MICROSTRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND CORROSION PERFORMANCE OF A PHOSPHATE-BASED PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATED AM50 Mg ALLOY.** Applied Surface Science. v. 256. p. 3928-3935. 2010.

[52] ARUNNELLAIAPPAN, T; BABU, N. K; KRISHNA, L. R; RAMESHBABU, N. **INFLUENCE OF FREQUENCY AND DUTY CYCLE ON MICROSTRUCTURE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDIZED AA7075 AND THE CORRELATION TO ITS CORROSION BEHAVIOR.** Surface & Coatings Technology. v. 280. p. 136-147. 2015.

[53] TANG, Y; ZHAO, X; JIANG, K; CHEN, J; ZUO, Y. **THE INFLUENCES OF DUTY CYCLE ON THE BONDING STRENGHT OF AZ31B MAGNESIUM ALLOY BY MICRO-ARC OXIDATION TREATMENT.** Surface & Coatings Technology. v. 205. p. 1789-1792. 2010.

[54] de OLIVEIRA, C. R. **ALTERAÇÕES DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO ALUMÍNIO VIA ELETRÓLISE A PLASMA**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP Sorocaba. 2010.

[55] GONÇALVES, T. M. **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO DE VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO A PLASMA (PECVD) DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA** Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Paulista "Júlio de Mesquita Filho" -UNESP. Sorocaba. 2012**.**

[56] YEROKHIN, A. L; NIE, X; LEYLAND, A; MATTHEWS, A; DOWEY, S. J. **PLASMA ELECTROLYSIS FOR SURFACE ENGINEERING**. Surface and Coatings Technology. v. 122. p. 73-93.1999.

[57] HALLIDAY, D; WALKER, J. **FUNDAMENTOS DA FÍSICA**. 8ª ed. v. 3. LTC. Rio de Janeiro. Brasil. 2009.

[58] DEDAVID, B. A; GOMES, C. I; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: APLICAÇÕES E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.** EDIPUCRS. Porto Alegre. Brasil. 2007.

[59] MALISKA, A. M. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.** Material de apoio. Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC. Santa Catarina. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf (Acesso em 28 de fevereiro de 2015).

[60] COGGER, N. D; EVANS, N. J. **AN INTRODUCTION TO ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE MEASUREMENT.** Technical Report. N.6. Solartron Analytical. Disponível em: http://www.solartronanalytical.com/download/Technote-06-An-Introduction-to-Electrochemical-Impedance-Measurement.pdf (Acesso em 16 de setembro de 2015).

[61] CHINAGLIA, D. L; GOZZI, G; ALFARO, R. A. M; HESSEL, R. **ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA NO LABORATÓRIO DE ENSINO.** Revista Brasileira de Ensino de Física. v. 30. n. 4. 4504. 2008.

[62] MacDONALD, J. R; BARSOUKOV, E. **IMPEDANCE SPECTROSCOPY: THEORY, EXPERIMENT AND APPLICATIONS.** 2ª ed. John Wiley & Sons Inc. New Jersey. Estados Unidos. 2005.

[63] HLADKY, K; CALLOW, L. M; DAWSON, J. L. **CORROSION RATES FROM IMPEDANCE MENSUREMENTS: AN INTRODUCTION.** British Corrosion Journal. v. 15. n. 1. 1980.

[64] **APPLICATION NOTE AC-1: BASICS OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY.** Princeton Applied Research. Disponível em: https://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/app_note_ac-1.pdf?la=en (Acesso em 10 de abril de 2015).

[65] TAIT, W. S. **AN INTRODUCTION TO ELECTROCHEMICAL CORROSION TESTING FOR PRACTICING ENGINEERS AND SCIENTISTS.** Pair O Docs Publications. Estados Unidos. 1994.

[66] OLDHAM, K. B; MYLAND, J. C; BOND, A. M. **ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS.** John Wiley & Sons Inc. West Sussex. United Kingdon. 2013.

[67] BARD, A. J; FAULKNER, L. R. **ELECTROCHEMICAL METHODS: FUNDAMENTALS APPLICATIONS.** 2ª ed. John Wiley & Sons Inc. New York. Estados Unidos. 2001.

[68] WOLYNEC, S. **TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EM CORROSÃO.** EdUSP. São Paulo. 2003.

[69] LIMA, S. C. **ESTUDO DA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.** 68 fls. 2006.Trabalho Acadêmico de Final de Curso Para Obtenção do Título de Bacharel em Física. Universidade Estadual de Feira de Santana. 2006.

[70] BLEICHER, L; SASAKI, J. M. **INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.** Material de apoio. Universidade Federal do Ceará. 2000.

[71] KAHN, H. **DIFRAÇÃO DE RAIOS- X.** Material de Apoio. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. USP. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf (Acesso em 02 de dezembro de 2016).

[72] SANTOS, C. O. P; **APLICAÇÕES DO MÉTODO DE RIETVELD.** Material de Apoio. Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". UNESP. 2009. Disponível em: http://labcacc.net.br/MR_LabCACC/Referencias/aplicacoes_MR/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf (Acesso em 10 de dezembro de 2016).

[73] YOUNG, R. A. **THE RIETVELD METHOD.** International Union of Cristallography. Ed. Oxford University Press. Atlanta. Estados Unidos. 1993.

[74] McCUSKER, L. B; Von DREELE, R. B; COX, D.E; LOUËR, D; SCARDI, P. **RIETVELD REFINEMENT GUIDELINES.** Journal of Applied Crystallography. v. 32. p. 36-50. 1999.

[75] ANTÔNIO, C. A. **DEPOSIÇÃO DE FILMES POR PLASMA ELETROLÍTICO EM LIGAS DE ALUMÍNIO.** 96 fls. 2011. Dissertação Apresentada Para Obtenção do Título de Mestre. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista- "Júlio de Mesquita Filho". Sorocaba. 2011.

[76] PEREIRA, D. **AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE CORRENTES PARASITAS PARA A CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E INSPEÇÃO DE DEFEITOS EM SUPERLIGAS À BASE DE NÍQUEL.** 65 fls. 2014. Dissertação Apresentada Para a Obtenção do Título de Mestre. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgicas e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2014.

[77] BIDDLE, C. C. **THEORY OF EDDY CURRENTS FOR NONDESTRUCTIVE TESTING.** 83 fls. 1976. Dissertação Apresentada Para a Obtenção do Título de Mestre. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade do Sul da Flórida. Orlando. 1976.

[78] NONDESTRUCTIVE RESOURCE CENTER. **THICKNESS MEASUREMENTS OF NONCONDUCTING COATINGS ON CONDUCTIVE MATERIALS.** Disponível em: https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/EddyCurrents/Applications/thicknessmeasurements2.htm (Acesso em 26 de dezembro de 2018).

[79] ORSETTI, F. R. **FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM SUBSTRATOS DE TITÂNIO TRATADOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A PLASMA.** 85 fls. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". UNESP. 2017.

[80] OYANE, A; KIM, H-M; FARUYA, T; KOKUBO, T; MIYAZAKI, T; NAKAMURA, T. **PREPARATION AND ASSESSEMENT OF REVISED SIMULATED BODY FLUID.** Journal of Biomedical Materials Research: Part A. v. 65. n. 2. p. 188-195. 2003.

[81] SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. **PRINCÍPIOS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL.** 5ª ed. Bookman. Porto Alegre. 2002.

[82] DEHNAVI, V; LUAN, B. L; SHOESMITH, D. W; LIU, X. Y; ROHANI, S. **EFFECT OF DUTY CYCLE AND APPLIED CURRENT FREQUENCY ON PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) COATING GROWTH BEHAVIOR.** Surface & Coatings Technology. v. 226. p. 100-107. 2013.

[83] YEROKHIN, A. L; SHATROV, A; SAMSONOV, V; SHASKOV, P; PIEKINGTON, A; LEYLAND, A; MATTHEWS, A. **OXIDE CERAMIC COATINGS ON ALUMMINIUM ALLOYS PRODUCED BY A PULSED PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION.** Surface & Coatings Technology. v. 199. p. 150-157. 2005.

[84] CHENG, Y; WANG, T; LI, S; CHENG, Y; CAO, J; XIE, H. **THE EFFECTS OF ANION DEPOSITION AND NEGATIVE PULSE ON THE BEHAVIOURS OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO)- A SYSTEMATIC STUDY OF THE PEO OF A ZIRLO ALLOY IN ALUMINATE ELECTROLYTES.** Electrochimica Acta. v. 225. p. 47-68. 2017.

[85] WANG, Y. M; JIA, D. C; GUO, L. X; LEI, T. Q; JIANG, B, L. **EFFECT OF DISCHARGE PULSATING ON MICROARC OXIDATION COATINGS FORMED ON Ti6Al4V ALLOY.** Materials Chemistry and Physics. v. 90. p. 128-133. 2005.

[86] BOSTA, M. M. S; MA, K-J. **SUGGESTED MECHANISM FOR THE MICROARC OXIDATION CERAMIC COATING ON ALUMMINIUM SUBSTRATES USING BIPOLAR CURRENT MODE IN THE ALKALYNE SILICATE ELECTROLYTES.** Applied Surface Science. v. 308. p. 121-138.2014.

[87] BLAWERT, C; DIETZEL, W; GHALI, E; SONG, G. **ANODIZING TREATMENTS FOR Mg ALLOYS AND THEIR EFFECT ON CORROSION RESISTANCE IN VARIOUS ENVIRONMENTS.** Advanced Engineering Materials. v. 8. n. 6. p. 511-533. 2006.

[88] 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. v. 3. n. 2. p. 142-148. 2015.

[89] WANG, S; XIA, Y; LIU, L; SI, N. **PREPARATION AND PERFORMANCE OF MAO COATINGS OBTAINED ON AZ91D Mg ALLOY UNDER UNIPOLAR AND BIPOLAR MODES IN A NOVEL DUAL ELECTROLYTE.** Ceramics International. v. 40. p. 93-99. 2014.

[90] XIN, Y; HUO, K; TAO, H; TANG, G; CHU, P. K. **INFLUENCE OF AGGRESSIVE ION ON THE DEGRADATION BEHAVIOR OF BIOMEDICAL MAGNESIUM ALLOY IN PHYSIOLOGICAL ENVIRONMENT.** Acta Biomaterialia. v. 4. p. 2008-2015. 2008.

[91] SONG, G; ATRENS, A; St JOHN, D; WU, X; NAIRN, J. **THE ANODIC DISSOLUTION OF MAGNESIUM IN CHLORIDE AND SULPHATE SOLUTIONS.** Corrosion Science. v. 39. n. 10. p. 1981-2004. 1997.

[92] KANNAN, M. B. **ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF CALCIUM PHOSPHATES ON MAGNESIUM AND ITS ALLOYS FOR IMPROVED BIODEGRADATION PERFORMANCE: A REVIEW.** Surface and Coatings Technology. v. 301. p. 36-41. 2016.

[93] SONG, G. L; ATRENS, A. **CORROSION MECHANISMS OF MAGNESIUM ALLOYS.** Advanced Engineering Materials. v.1. n.1. p. 11-33. 1999.

[94] EZHILSELVI, V; NITHIN, J; BALARAJU, J. N; SUBRAMANIAN, S. **THE INFLUENCE OF CURRENT DENSITY ON THE MORPHOLOGY AND CORROSION PROPERTIES OF MAO COATINGS ON AZ31B MAGNESIUM ALLOY.** Surface & Coatings Technology. v. 288. p. 221-229. 2016.

[95] ZUCCHI, F; FRIGNANI, A; GRASSI, A; TRIBOLLET, B; VIVIER, V; FRATEURS, I; MUSIANI, M. **STANNATE AND PERMANGANATE CONVERSION COATINGS ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY.** Corrosion Science. v. 49. p. 4542-4552. 2007.

[96] GOLABADI, M; ALIOFKHAZRAEI, M; TOORANI, M; SABOUR, ROUHAGHDAM, A. **EVALUATION OF La CONTAINING PEO PRETREATMENT ON PROTECTIVE PERFORMANCE OF EPOXY COATING ON MAGNESIUM.** Progress in Organic Coatings. v. 105. p. 258-266. 2017.

[97] HIRSCHORN, B; ORAZEM, M. E; TRIBOLLET, B; VIVIER, V; FRATEUR, I; MUSIANI, M. **DETERMINATION OF EFFECTIVE CAPACITANCE AND FILM THICKNESS FROM CONSTANT-PHASE-ELEMENT PARAMETERS.** Electrochimica Acta. v. 55. p. 6218-6227. 2017.

[98] ALVES, A. C; WENGER, F; CELIS, J-P; PINTO, A. M; ROCHA, L. A; FERNANDES, J. C. S. **CORROSION MECHANISMS IN TITANIUM OXIDE-BASED FILMS PRODUCED BY ANODIC TREATMENT.** Electrochimica Acta. v. 234. p. 16-27. 2017.

[99] ZIMMER, A; VEYS-RENAUX, D; BROCH, L; STEIN, N; ROCCA, E. **OXIDE GROWTH MECHANISMS ON Mg AZ91 ALLOY BY ANODIZING: COMBINATION OF ELECTROCHEMICAL AND ELLIPSOMETRIC IN-SITU MEASUREMENTS.** Journal of The Electrochemical Society. v. 164. n. 14. p. 1059-1066. 2017.

[100] ZANOTTO, F. **CORROSION OF THE AZ31 MAGNESIUM ALLOYS AND SURFACE TREATMENTS FOR ITS CORROSION PROTECTION.** 159 fls. Tese de Doutorado. Programa em Ciências da Engenharia. Universitá degli Studi di Ferrara. Itália. 2009.

[101] AMIN, M. A; EL-BAGOURY, N; SARACOGLU, M; RAMADAN, M. **ELECTROCHEMICAL AND CORROSION BEHAVIOR OF CAST RE-CONTAINING INCONEL 718 ALLOYS IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS AND EFFECT OF Cl^-.** International Journal of Electrochemical Science. v. 9. p. 5352- 5374. 2014.

[102] ORAZEM, M. E; TRIBOLLET, B. **ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY.** John Wiley & Sons. New Jersey. Estados Unidos. 2008.

[103] HARRINGTON, D. A; DRIESSCHE, P. **MECHANISM AND EQUIVALENT CIRCUITS IN ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY.** Electrochimica Acta. v. 56. p. 8005-8013. 2011.

[104] 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.

[105] SONG, G; ATRENS, A. **UNDERSTANDING MAGNESIUM CORROSION.** Advanced Engineering Materials. v. 5. n. 12. p. 837- 858. 2003.

[106] GAO, Y; YEROKHIN, A; MATTHEWS, A. **DEPOSITION AND EVALUATION OF DUPLEX HYDROXYAPATITE AND PLASMA ELECTROLYCTIC OXIDATION COATINGS ON MAGNESIUM.** Surface & Coatings Technology. v. 269. p. 170-182. 2015.

[107] KOTOKA, R; YAMOAH, N. K; MENSAH-DARKWA, K; MOSES, T; KUMAR, D. **ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR OF SILVER DOPPED TRICALCIUM PHOSPHATE COATING ON MAGNESIUM FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS.** Surface & Coatings Technology. v. 292. p. 99-109. 2016.

[108] HABIB, A; KHORE, S. M. M; MAHBOUBI, F; URGEN, M. **EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON COATING COMPOSTION OF CATHODIC-PLASMA-ELECTROLYSIS-TREATED COOPER.** Bulletin of Materials Science. v. 40. n. 2. p. 355-365. 2017.

[109] TSAI, D-S; CHOU, C-C, **REVIEW OF THE SOFT SPARKING ISSUES IN PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION.** Metals. v. 8. p. 105-127. 2018.

[110] GAO, Y; YEROKHIN, A; PARFENOV, E; MATTHEWS, A. **APPLICATION OF VOLTAGE PULSE TRANSIENT ANALYSIS DYRING PLASMA ELECTROLYCTIC OXIDATION FOR ASSESSMENT OF CHARECTERISTICS AND CORROSION BEHAVIOUR OF Ca-P CONTAINING COATINGS ON Mg.** Electrochimica Acta. v. 149. p. 218-230. 2014.

[111] NOMINÉ, A; MARTIN, J; HENRION, G; BELMONTE, T. **EFFECT OF CATHODIC MICRO-DISCHARGES ON OXIDE GROWTH DURING PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO).** Surface & Coatings Technology. v. 269. p. 131-137. 2015.

[112] RAPHEAL, G; KUMARR, S; BLAWERT, C. **EFFECT OF CURRENT DENSITY ON THE MICROSTRUCTURE AND CORROSION PROPERTIES OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) COATINGS ON AM50 ALLOY PRODUCED IN AN ELECTROLYTE CONTAINING ADDITIVES.** Surface & Coatings Technology. v. 289. p. 150-164. 2016.

[113] LI, Q. B; LIU, C. C; YANG, W. B; LIANG, J. **GROWTH MECHANISMS AND ADHESION OF PEO COATINGS ON 2024 Al ALLOYS.** Surface Engineering. v. 33. n. 10. p. 760-766. 2016.

[114] GAO, YONGHAO. **INVESTIGATION OF PLASMA ELECTROLYCTIC OXIDATION OF COMMERCIALLY PURE MAGNESIUM FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS.** 202 fls. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia e Ciências de Materiais. The University of Sheffield. Sheffield. United Kingdom. 2014.

[115] LONG, B. H; WEI, H. H; LONG, B. Y; WANG, J. B; WANG, N. D; LU, X. Y; JIN, Z. S; BAI, Z. S. **CHARACTERISTICS OF ELECTRIC PARAMETERS IN ALUMINIUM ALLOY MAO COATING PROCESS.** Journal of Physics D: Applied Physics. v. 38. p. 3491-3496. 2005.

[116] SANTOS-COQUELLAT, A; MOHEDANO, M; MARTINEZ-CAMPOS, E; ARRABAL, R; PARDO, A; MATYKINA, E. **BIOACTIVE MULTI-ELEMENTAL PEO COATINGS ON TITANIUM FOR DENTAL IMPLANT APPLICATIONS.** Materials Science & Engineering C. v. 97. p. 738-752. 2018.

[117] BADEA, G. E; CARABAN, A; SEBESAN, M; DIZITAC, S; CRET, P; SETEL, A. **POLARISATION MEASUREMENTS USED FOR CORROSION RATES DETERMINATION.** Journal of Sustenable Energy. v. 1. n. 1. p. 1-4. 2010.

[118] STERN, M; GEARY, A. L. **ELECTROCHEMICAL POLARIZATION: A THEORETICAL ANALYSIS OF THE SLOPE OF POLARIZATION CURVES.** Journal of Electrochemical Society. v. 104. n. 1. p. 56-63. 1957.

[119] FLITT, H. J; SCWEINSBERG, D. P. **EVALUATION OF CORROSION RATE FROM POLARIZATION CURVES NOT EXHIBITING TAFEL REGION.** Corrosion Science. v. 47. p. 3034-3052. 2005.

[120] HUSSEIN, R. O; NORTHWOOD, D. O; NIE, X. **A STUDY OF THE INTERACTIVE EFFECTS OF HYBRID CURRENT MODES ON THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF PEO (PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION) COATED AM60B Mg-ALLOY.** Surface & Coatings Technology. v. 215. p. 421-430. 2013.

[121] LV, G-H; CHEN, H; GU, W-C; LI, L; NIU, E. W; ZHANG, X. H; YANG, S. Z. **EFFECTS OF CURRENT FREQUENCY ON THE STRUCTURAL CHARECTERISTICS AND CORROSION PROPERTY OF CERAMIC COATINGS FORMED ON MAGNESIUM ALLOY BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION.** Journal of Materials Processing Technology. v. 208. p. 9-13. 2008.

[122] CHENG, Y; WU, F; MATYKINA, E; SKELDON, P; THOMPSON, G. E. **INFLUENCE OF MICRO-DISCHARGES TYPES AND SILICATE ON THE MORPHOLOGIES AND PHASE COMPOSITIONS OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON ZIRCALOY-2.** Corrosion Science. v. 59. p. 307-315. 2012.

[123] LIANG, H; SRINIVASAN, P. B; BLAWERT, C; DIETZEL, W. **COMPARISON OF ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOUR OF MgO AND ZrO_2 COATINGS ON AM50 MAGNESIUM ALLOY FORMED BY PLASMA ELECTROLYCTIC OXIDATION.** Corrosion Science. v. 51. p. 2483-2492. 2009.

[124] GUO, H-X; YING, M; WANG, J-S; WANG, Y-S; DONG, H-R; YUAN, H. **CORROSION BEHAVIOR OF MICRO-ARC OXIDATION COATING ON AZ91D MAGNESIUM ALLOY IN NaCl SOLUTIONS WITH DIFFERENT CONCENTRATIONS.** Transactions of Nonferreous Metals Society of China. v. 22. p. 1786-1793. 2012.

[125] DARBAND, G. B; ALIOFKHAZNAEI, M; HANGHALAM, P; VALIZADE, N. **PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION OF MAGNESIUM AND ITS ALLOYS: MECHANISMS, PROPERTIES AND APPLICATIONS.** Journal of Magnesium and Alloys. v. 5. n. 1. p. 74-132. 2017.

[126] SCHINHAMMER, M; HOFSTETTER, J; WEGMANN, C; MOSZNER, F; LÖFFLER, J.F; UGGOWWITZER, P.J. **ON THE IMMERSION TESTING OF DEGRADABLE IMPLANT MATERIALS IN SIMULATED BODY FLUID: ACTIVE pH REGULATION USING CO_2.** Advanced Engineering Materials. n.6 v.15 p.434- 441. 2013.

[127] GONZALEZ, J; HOU, R.Q; NIDADAVOLU, E.P.S; WILLUMEIT-RÖMER, R; FEYERABEND, F. **MAGNESIUM DEGRADATION UNDER PHYSIOLOGICAL CONDITIONS- BEST PRACTICE.** Bioactive Materials. v. 3. p. 174- 7185. 2018.

[128] XIN, Y; HUO, K; HU, T; TANG, G; CHU, P.K. **CORROSION PRODUCTS ON BIOMEDICAL MAGNESIUM ALLOY SOAKED IN SIMULATED BODY FLUIDS.** Journal of Materials Research. v. 24. n. 8. p.2711- 2719. 2009.

[129] LIYANG, M; JIA, N. **IN VITRO BIOCORROSION AND BIOCOMPATIBILITY OF AZ31 MODIFIED WITH MAGNESIUM PHOSPHATE COATINGS BY CHEMICAL DEPOSITION.** Surface and Interfaces. v. 14. p. 208-2014. 2019.

[130] XU, L; ZHANG, E; YANG, K. **PHOSPHATING TREATMENT AND CORROSION PROPERTIES OF Mg-Mn-Zn ALLOY FOR BIOMEDICAL APPLICATION.** Journal of Materials Science: Materials in Medicine. v. 20. p. 859-867. 2009.

[131] PHUONG, N.V; GUPTA, M; MOON, S. **ENHANCED CORROSION PERFORMANCE OF MAGNESIUM PHOSPHATE CONVERSION COATING ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China. v. 27. p. 1087-1095. 2017.

[132] MORI, Y; KOSHI, A; LIAO, J; ASOH, H; ONO, S. **CHARACTERISTICS AND CORROSION RESISTANCE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON AZ31B Mg ALLOY FORMED IN PHOSPHATE-SILICATE MIXTURES ELECTROLYTES.** Corrosion Science. v. 88. p. 254-262. 2014.

[133] ASCENCIO, M; PEKGULERYUZ, M; OMANOVIC, S. **NA INVESTIGATION OF THE CORROSION MECHANISMS OF WE43 ALLOY IN A MODIFIED SIMULATED BODY FLUID: THE INFLUENCE OF IMMERSION TIME.** Corrosion Science. v. 87. p. 489-503. 2014.

SÃO PAULO STATE UNIVERSITY “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

THAÍS MATIELLO GONÇALVES

EFFECTS OF PLASMA OXIDATION ELECTROLYTIC OXIDATION ON MAGNESIUM CORROSION RESISTANCE IN SIMULATED BODY FLUID

Sorocaba, Brazil

2019

THAÍS MATIELLO GONÇALVES

EFFECTS OF PLASMA OXIDATION ELECTROLYTIC OXIDATION ON MAGNESIUM CORROSION RESISTANCE IN SIMULATED BODY FLUID

Thesis presented as a requirement for obtaining a doctoral degree at the São Paulo State University - "Júlio de Mesquita Filho", to the Post-Graduate Program in Materials Science and Technology, area of concentration in Science and Engineering of Interfaces.

Sorocaba, Brazil

2019

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank,

prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz for guiding me on this long journey, sharing knowledge, patience and especially friendship and understanding;

my family, my dear mother Mila and my brothers, Maysa and Vinicius, for their unconditional support, for their immeasurable patience and for believing in me;

my beloved father Esdras, *in memorian*, who gives me the strength to move on with every vivid memory;

my beloved princesses, Aurora, Hannah, and Cajuína, who have always filled me with love and happiness, given me the pleasure of their company every day, lying at my feet, while I was writing this work. An unconditional and indescribable love on four legs;

my friends in life, Gabriel, Ana Carolina, Ze Brandur, Thainá, Manoel, Jéssica and Pedrão for being part of my life;

my friends and lab partners, Daniela, Rafael, Lívia, Lucas, Fabio, Lais, Jamille, Jessica, Luan, Larissa, Tamires, Felipe Casado, Robson and Diego;

the musicians from Cannibal Corpse, Body Count, Deicide, Nightwish, Candlemass, Savatage, Misfts, Sepultura, Immolation, Therion, Venom, Impaled Nazarene, Shining, Slayer, Dropkick Murphys, among many others, who through their melodies have help me to keep focused each line written;

the incredible researchers who through their articles have taught me so much and inspired all these years;

the committee members, Prof. Dr. Valentim R. A. Barão, Prof. Dr. Francisco T. Strixino, Prof. Dr. Heloísa Acciari and Prof. Dr. Steven F. Durrant, for their contributions to this thesis.

Wyrd bið ful aræd!

(Uhtred of Bebbanburg)

ABSTRACT

The magnesium and its alloys are metallic materials with high potential application as biomaterials in the production of screws and implants. However, their low corrosion resistance compromises their applicability. The plasma oxidation electrolytic (PEO) is a viable technique in the optimization of anticorrosive properties of magnesium. In this work, the AZ31 alloy was treated by PEO, using a solution of potassium dihydrogen phosphate and potassium hydroxide, ensuring a significant increase in corrosion resistance in simulated body fluid solution (SBF). The electrical parameters of the PEO system were varied, to promote the formation of a more homogeneous coating, with low density of pores and less structural defects. The current polarization was also studied, and all the experiments were accomplished in both, unipolar (anodic voltage) and bipolar (anodic and cathodic voltages) modes. The parameters were varied in the following order: frequency, voltage, duty cycle and treatment time. The pulse frequency was varied between 300 and 3000 Hz, while the voltage range was 200- 400 V for unipolar mode, and -60 and -200 V for bipolar mode. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiostatic polarization were used for corrosion analysis of the samples immersed in SBF. A scanning electron microscope (MEV) allowed the determination of morphology, while the ray - X energy dispersive spectroscopy (EDS) analysed the chemical composition of the coatings. The coating thickness was determined by eddy current. High values of pulse frequency produced more resistant coatings and frequencies of 3000 Hz and 2000 Hz were the best options for both unipolar and bipolar currents, respectively. The barrier property was enhanced for samples treated using voltages of 300 V for unipolar mode and 300 V and -60 V for bipolar regime, increasing the corrosion resistance of AZ31 alloy in 17,000% and 9,000%, respectively. Immersion tests on SBF were performed for coatings created by unipolar and bipolar regime, following the treatment parameters of the best conditions. Corrosion resistance of coatings decreased at the earlier stages of immersion, followed by considerable improvement on the seventh day. The integrity of the samples was affected throughout the exposure in SBF, and bipolar films were more stable during the tests. At the end of the analysis, despite the negative effects of SBF, the samples appeared to be still resistant to chemical attack. This behaviour

suggests the possibility of using the AZ31 alloy, treated by a simple and economical technique, as biomaterial, since the compounds released during dissolution are biocompatible. Moreover, no negative effects on mechanical properties were observed, and within 30 days of immersion, the SBF electrolyte did not significantly changed the substrate, only the coating were affected.

Keywords: magnesium, biocorrosion, PEO, biomaterials, implants, plasma electrolytic oxidation, bioabsorbable implants.

SUMMARY

1 INTRODUCTION 13

2 THEORETICAL REVIEW 15

2.1 Electrolysis 15

2.2 Corrosion Fundamentals 16

2.2.1 Chemical Corrosion Mechanisms 17

2.2.2 Electrochemical and Morphological Aspects of Corrosion 18

2.3 Magnesium and Its Alloys 19

2.3.1 Magnesium Alloys and Its Characteristics 21

2.3.2 Biodegradation Mechanisms of Magnesium and its Alloys 22

2.3.3 Specific Aspects of Plasma Electrolytic Oxidation of Magnesium and its Alloys 25

2.4 Electrolytic Plasma 28

3. CHARACTERIZATION TECHNIQUES 32

3.1 Scanning Electron Microscopy and X-Rays- Energy Dispersive Spectroscopy 32

3.2. Electrochemical Impedance Spectroscopy 34

3.3. Potentiostatic Polarization 40

3.4 X-Rays Diffractometry 43

3.5 Determination of Coating Thickness by Eddy Current 45

4. EXPERIMENTAL PROCEDURES 48

4.1 Sample Preparation 48

4.2 Plasma Electrolytic Oxidation 48

4.3 Chemical Composition and Morphology 51

4.4 Crystalline Phases and Degree of Crystallinity 51

4.5 Electrochemical Analysis 52

4.6 Thickness 53

5. RESULTS AND DISCUSSIONS 54

5.1 Variation of Pulse Frequency During the PEO 54

5.1.1 Morphology and Thickness 54

5.1.2 Chemical Composition and Crystalline Phases 65
5.1.3 Corrosion Resistance 70
5.1.3.1 Open- Circuit Potential 70
5.1.3.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy 74
5.1.3.3 Potentiostatic Polarization 90
5.2 Effects of Voltage on Corrosion Resistance of Coatings Produced by PEO 98
5.2.2 Morphology and Thickness 103
5.2.3 Chemical Composition and Crystalline Phases 113
5.2.4. Coating Resistance During the Plasma Electrolytic Oxidation 119
5.2.5 Corrosion Resistance 120
5.2.5.1 Open-Circuit Potential 120
5.2.5.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy 122
5.2.5.3 Potentiostatic Polarization 135
5.3 Study of the Inhibition of the Long-Term Corrosion of the Coatings Produced by PEO 141
5.3.1 Coatings Morphology After Immersion in SBF 142
5.3.2 pH evaluation, Chemical Composition and Crystalline Phases of Coatings After Immersion in SBF 151
5.3.3 Evaluation of Long-Term Corrosion Processes 159
5.3.3.1 AZ31 Alloy Corrosion Resistance After SBF Immersion 160
5.3.3.2 Open-Circuit Potential 162
5.3.3.3 Electrochemical Impedance and Electrochemical Circuits 165
5.3.3.4 Potentiostatic Polarization 177
6. CONCLUSIONS 184
REFERENCES 188

1 INTRODUCTION

Metallic materials such as titanium alloys, stainless steel and chromium and cobalt-based alloys[1] are widely used as dental and orthopaedic implants. However, the release of toxic metallic ions, resulting from corrosion of the material in a physiological environment, can affect the growth of bone tissue.[2] In addition, when the metal is used in prostheses for regeneration of fractures, a new surgical procedure is often necessary for its removal, which can result in new trauma to the patient and increase the costs of medical treatment.[2] As a result, the use of biodegradable materials, with compatibility appropriate to the physiological environment is a very effective solution that should be considered for the production of new implants.

In the initial stages of implantation, biodegradable biomaterials must be resistant to corrosion by body fluids, maintaining the mechanical properties of the metal and preventing release effects. The rate of corrosion of these materials, throughout the fracture recovery, should be controlled, so that the nature and levels of accumulation of corrosion products are safe and acceptable. These factors are the main obstacles for the production of biodegradable implants. [2,3] Biocompatibility, as well as biosafety, must also be taken into consideration at the time of manufacturing the implants. Considering that the compounds released during the corrosion process will be absorbed by the organism, the chemical elements that constitute the implant must be non-toxic and harmless to the human body.[3]

Magnesium and its alloys present themselves as a very advantageous option in the manufacture of orthopaedic prostheses.[3] This metal is an essential element for our body, being the fourth most abundant element in the human body and is stored mainly in bone tissue. Besides being biodegradable in body fluid, magnesium is also an essential element for the metabolism, thus facilitating the growth of bone tissue.[2] The mechanical properties of magnesium and its alloys are other strong points for its application as biomaterial. The modulus of elasticity of Mg is very similar to that of natural bone, which reduce stress shielding effect, which can result in bone loss around the implant.[2,4] However, magnesium and its alloys are highly susceptible to corrosion, which restricts their application as biomaterial. The low corrosion resistance of

magnesium in a physiological environment damages the mechanical integrity of the prosthesis before the bone or bone tissue is completely recovered. Corrosion of the material releases gaseous hydrogen, which results in the formation of bubbles in the region near the implant. These bubbles, in turn, can slow cell growth and alter the pH value in the biomaterial region leading to intensification of the corrosive process.[2]

The treatment of magnesium surfaces and coatings with various chemical components and polymers can considerably increase its resistance to corrosion, thus enabling its application as a biomaterial. Plasma electrolytic oxidation (PEO), also known as micro arc oxidation, uses higher voltage and current density values than those used in anodization to form highly energetic micro arcs on the metal surface, which lead to the formation of an oxide film with adjustable properties and characteristics. PEO has been widely used to increase the corrosion resistance of pure magnesium and various alloys, such as: AZ31, AZ91, AM50, AM60, among others. This technique allows the formation of a coating strongly adhered to the metal surface, acting as a barrier against the permeation of corrosive electrolytes. The electrolytic solution used as well, as the electrical parameters of the system have a strong influence on the properties of the coatings. Solutions with a high concentration of electrolytes result in a greater passage of current, resulting in the formation of intense discharges with a destructive character. The electrical parameters also affect the type of micro arcs formed, and in relation to the increased corrosion resistance, the order of influence of the parameters are: voltage> work cycle> frequency.[4]

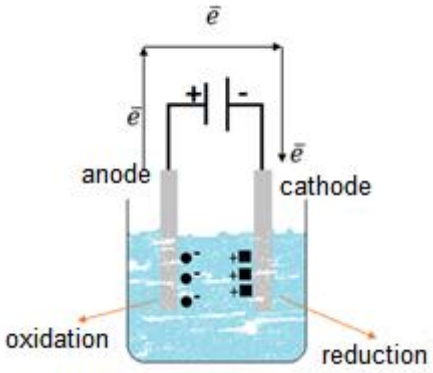
2 THEORETICAL REVIEW

2.1 Electrolysis

Electrochemistry is an area of chemistry where spontaneous chemical reactions are used in the generation of electricity and the use of electricity to perform nonspontaneous reactions.[5]

An electrolytic cell is where electrolysis occurs. Typically, an electrolytic system consists of two electrodes inside a compartment (i.e. beaker, electrolytic tub) containing an electrolytic solution and the concentrations and pressures are different from standard conditions. And as with any electrochemical cell, the current passes through the electrolyte, charged by the ions of the solution. In these electrolytic systems, as in a galvanic cell, oxidation reactions occur in the anode while reduction reactions occur in the cathode. However, unlike galvanic cells, electrolysis requires an external source of current. Thus, the electrons pass from the anode to the cathode by an external wire; the anions then move in the direction of the anode and the cations in the direction of the cathode.[5]

Figure 1- Schematic representation of an electrochemical cell.



Source: The Author.

For a non-spontaneous reaction to occur by electrolysis, the electrical current source must generate a potential difference greater than the potential difference of the spontaneous reaction. In an electrolytic solution with different species that can be reduced, species with higher reduction potentials are preferably reduced. The same concept is valid for oxidation reactions.[5]

The interaction of materials with certain environments can compromise their usefulness, taking into account the deterioration of their physical, chemical, mechanical and visual properties. For metals, the mechanisms of deterioration occur by the loss of material through dissolution, corrosion, or by the appearance of incrustations or non-metallic films, oxidation. Corrosion is an unwanted and destructive electrochemical reaction, which can cause great economic losses. It is estimated that 5% of the revenue of an industrialized country is spent on the prevention and maintenance of materials attacked by corrosion.[5,6] In this context, new methods to increase the resistance to corrosion of metals are widely studied and used. Films produced by plasma technologies can be a good alternative to avoid the attack of corrosive substances. Considered clean, efficient and economically viable techniques, several production methods can be realized.

2.2 Corrosion Fundamentals

Corrosion is an oxidation reaction of materials by the medium action. In this context, the term "corrosion" can be defined as the reaction of a metal with other chemical elements, where the material is converted to a non-metallic state. However, corrosion does not only occur in metals, but it also affects ceramic materials and polymers.[6,7]

In general, for metals, corrosion occurs when the metallic element reacts with non-metallic elements present in the medium, such as oxygen and sulphur. In this case, the formed products are compounds similar to those found in nature. Therefore, for metals, corrosion can be considered as an inverse process to metallurgy. The corrosion resistance depends on factors such as (i) electrochemical affinities, (ii)

physical interactions, (iii) chemical interactions, (iv) thermodynamics and (v) metallurgical processes suffered by the metal.[7]

2.2.1 Chemical Corrosion Mechanisms

Chemical corrosion refers mainly to oxidation, i.e. a reaction that produces electrons. This term can also be used for chemical interactions that occur between metal and air in the absence of water or an aqueous component. The concept of oxidation also includes the terms "dry corrosion" and "hot corrosion", which refer to corrosive processes between metals and gases at temperatures above 100ºC. However, chemical corrosion can also occur at room temperature, in gaseous media, some liquids or completely dry. High temperatures can accelerate the oxidation process, and this can occur at various intensities, from "milder" as in reactions with air at room temperature, to "more intense" for conditions at high temperatures.[7]

The mechanism of corrosion is the chemical reaction of the metal with the corrosive agent, without the displacement of electrons to different areas. The product of chemical corrosion occurs with the formation of a film, which depending on the reaction conditions and the medium, can completely decrease or block subsequent corrosion reactions (passivation).[6,7]

Pilling-Bedworth relationship proposes that oxidation resistance is related to the volume ratio of oxide and metal per gram of metal,

$$Ratio\ P-B = \frac{A_o \rho_m}{A_m \rho_o} \quad (1)$$

where, A_o e A_m are, respectively, the molecular weight of the oxide and the atomic weight of the metal and $\rho o\, \rho m$, respectively, are the specific weights of the oxide and the metal.[6,7] Thus, a volume ratio below 1.0 results in an insufficient film to coat the entire metal and therefore does not protect it from future corrosion. For volume ratios higher than 1.0, the formed films have high compressive stress, decreasing their

corrosion resistance due to cracks in the product. Thus, according to Pilling and Bedworth, the ideal ratio for the formation of a passive film is 1.0. Besides the ideal volume ratio, the oxide film should have good adherence, low steam pressure, high melting temperature, thermal resistance, good plasticity and low electrical conductivity.[7]

2.2.2 Electrochemical and Morphological Aspects of Corrosion

Metal corrosion is an oxirreduction reaction formed by two partial processes,

$$M \rightarrow M^{2+} + 2\bar{e} \quad (2)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4\ OH^- \quad (3)$$

$$M + O_2 \rightarrow MO \quad (4)$$

The two partial reactions generate new MO (oxidized metal) sites at the metal-oxide and oxide-gas interfaces. In the electrochemical context, it is possible to compare chemical corrosion with aqueous galvanic corrosion. In this process the metal, M, is immersed in an aqueous solution, saturated with oxygen and electrically coupled to an inert electrode, where oxygen reduction occurs (high density of exchange current). In these parameters, the metal dissolves, forming metal ions and the reduced oxygen becomes O^{2-} ions in the electrode. Galvanic oxidation occurs only in the presence of a current applied between the two electrodes, and in the volume of the electrolytic solution, the current is transported by the ions present.[6,7]

The gas oxidation is analogous to the galvanic corrosion, however, without the need of an external electric conductor between the electrodes. For this type of oxidation, the ions are formed between the metal-oxide interface and the reduction of oxygen occurs in the oxide-gas interface. During the gas oxidation, the electric current is moved by the metal oxide itself, which contains ions and free electrons. Thus, the metallic oxide acts as an ionic, electric conductor, as an electrode containing reduced oxygen (O^{2-}) and as a diffusion barrier through which the electrons pass, and the ions have to migrate through the network defects.[7]

Several metal-oxygen phase diagrams have several stable binary oxides, and for pure metals, all oxide phases are usually formed. The oxygen-richest phase is found at the metal-oxide interface, and the relative thickness of each phase is dependent on the ion diffusion rate. Thus, by reducing the flow of diffusing ions through the crystalline network of the metal, it is possible to delay the corrosion of the material.[7]

Corrosion is formed as a consequence of the anodic reaction, which generates the metal dissolution or its transformation into another compound, such as oxides and sulphides. The cathodic reaction, on the other hand, causes a reduction in the species present, consuming only the free electrons generated by oxidation reactions.[6,7]

2.3 Magnesium and Its Alloys

Magnesium (Mg) is a chemical element belonging to the alkali earth family and is the eighth most abundant element on Earth.[8,9] In its natural state, Mg presents a silvery tint, however, when exposed to air, at room temperature, Mg acquires a greyish colour due to its oxidation and the formation of a thin layer of magnesium oxide (MgO).[8,10]

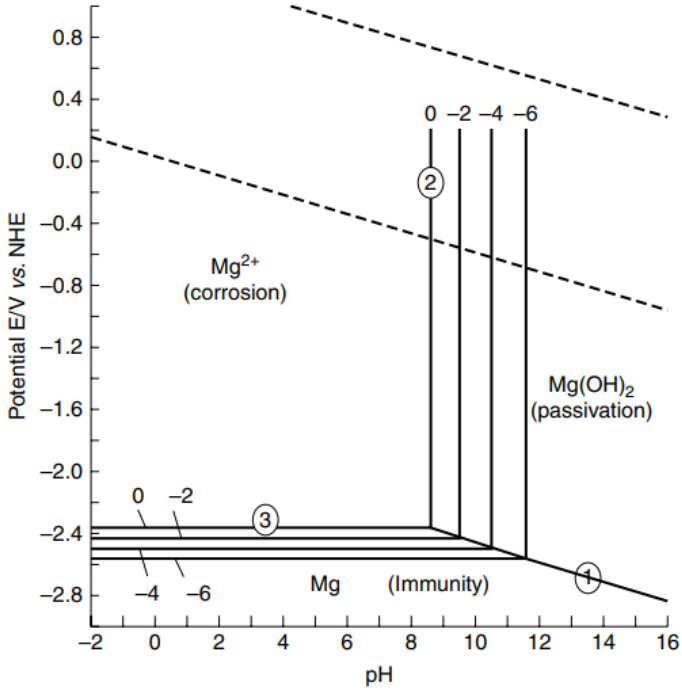
Mg has very attractive properties, such as, high thermal conductivity, electromagnetic shielding and good damping characteristics.[9] Due to its low density (1.74 g/cm^3), Mg is highly targeted when light metal structures are desired.[11] Thus, metal is widely used by the automobile industry in the production of aerospace components and more recently, Mg has been the target of studies and applications such as biomaterials.[8,10,11] However, due to its high chemical reactivity, Mg has some limitations. Because of its compact hexagonal crystalline structure, Mg presents restrictions in relation to its formability at room temperature, taking into account the various sliding planes that form its structure. This effect is attributed to point slides and increasing stress, resulting from the deformation of the grain contours.[11]

As previously mentioned, in contact with air, Mg forms a thin layer of MgO.[8] However, this layer has a low density, considering that its Pilling-Bedworth volume ratio

is ~0.81, which indicates that the metal is not fully coated and, therefore, the film does not effectively protect it from corrosive attacks.[11]

The corrosive behaviour of Mg and its alloys can be studied through the Pourbaix diagram shown in figure 2.

Figure 2 - Pourbaix diagram of pH potential for the Mg system and water at 25ºC.



Source: Image taken from Reference [9]

In the figure 2 it is possible to perceive that the stability of the metal happens in the inferior region to that of the water (inhibition region), in this way, the Mg can be considered a little noble and highly reducing metal.[10] For all the pH values, the Mg reacts intensely with the water, reducing the release of hydrogen, and consequently, transforming the metal into Mg^{+} and Mg^{2+} ions. [11] In alkaline medium, with pH from 8.5 to 11.5, the metal is passivated by the formation of a layer of magnesium hydroxide $Mg(OH)_2$, which results in a drop in the reaction speed of Mg with the medium.[11] However, as $Mg(OH)_2$ film is relatively water-soluble, anti-corrosion protection is not maintained in the long term.[10] Passive film also has a disadvantage, its high

susceptibility to acid solutions and in media containing chlorides, bromides, chlorates and sulphates; the $Mg(OH)_2$ film is completely dissolved.[10]

2.3.1 Magnesium Alloys and Its Characteristics

Due to their low density, Mg alloys are the lightest of the commercial alloys. The most common alloying elements found in Mg alloys are: aluminium (Al), beryllium (Be), zinc (Zn), rare earth elements, among others.[8] Generally, Mg alloys are classified into two groups. The first is formed by alloys containing between 2 and 10% of Al and other elements, such as Zn and manganese (Mn) in lower concentrations. This type of material presents a great variety of composition, low cost, and has satisfactory mechanical properties for temperatures below 120ºC. The second group, is formed by Mg alloys containing elements such as silver (Ag), thorium (Th), rare earths and zirconium (Zr), (except aluminium). Zr is an essential element for the alloy, considering that it allows the formation of reduced grains in the phases, which optimizes the mechanical properties of the material. The alloys of this group present superior mechanical properties at high temperatures, however, considering the alloying elements and the manufacturing technologies, their cost can be quite high.[8,10]

In general, Mg alloys are easy to work with, considering that they can be cut quickly, are weldable under protective atmospheres and have a low melting temperature (650 to 680ºC).[8] However, some disadvantages limit the use of Mg alloys. Regarding the mechanical behaviour, the biggest disadvantage is the restricted number of forged alloys available in the market, due to the low deformation of the alloys at room temperature. Therefore, for the production of this type of material, casting or hot working (200 to 350ºC) are the most commonly used processes.[8]

Due to its high chemical reactivity, Mg and its alloys are especially susceptible to corrosion, presenting the lowest standard potential among all metals, -2.37 V.[12] Thus, taking into account the harmful effects of the environment, this type of material may suffer different types of corrosion, such as galvanic, pitting, stress corrosion, crevice and fatigue.[11] The most common are pitting and galvanic corrosion.[9]

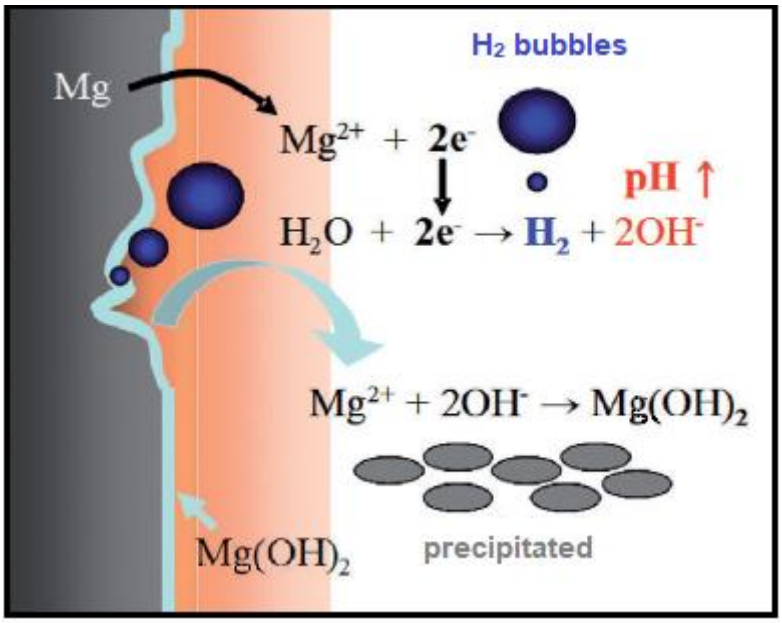
For galvanic corrosion to occur, four basic elements are required, (i) the Mg that acts as an anode, (ii) a different metal that acts as a cathode, (iii) a direct electrical contact and (iv) the presence of an electrolytic solution between the electrodes.[11] Certain alloy elements, such as iron (Fe), nickel (Ni) and copper (Cu), can lead to galvanic corrosion of the alloy. This occurs because these elements have low hydrogen overpotentials, making them very efficient cathodes.[9] For AZ91D alloys, the addition of Cu can also cause a greater susceptibility to galvanic corrosion. This fact occurs as a consequence of the refinement of the grains and the increase of the Mg-Al-Zn phases.[9] To reduce the susceptibility to galvanic corrosion of Mg and its alloys, the chemical potential among the materials must be minimized and increase the circuit resistance.[11]

Pure Mg is immune to stress corrosion however, its alloys present two types of mechanisms for this type of attack: (i) discontinuous propagation of cracks caused by mechanical fractures and (ii) continuous propagation of cracks caused by anodic dissolution.[11] Stress corrosion can occur in an intergranular or transgranular manner. The main conditions that lead to stress corrosion are: critical tensile stress levels applied for long periods, a conditioned environment and the propensity of some alloys to suffer this type of deterioration.[11] Fatigue corrosion depends on factors such as: mechanical processes that induce the roughness of the metal, surface defects, residual compressive stresses and environmental conditions. The coating of Mg and its alloys with protective films is an efficient alternative to avoid this type of corrosive attack.[11] Pitting corrosion occurs mainly when the alloys are exposed to Cl^-, SO_4^{2-} and Br^- ions. It is initiated as a crack in $Mg_{17}Al_{12}$ and AlMn phase regions due to passivity breakdown. Then, an electrolytic cell is formed, where the particles of AlMn, AlMnFe, $Mg_{17}Al_{12}$ and Mg_2Cu, from a secondary phase, act as cathode.[13] The increased concentration of Mn in the alloys can lead to increased rates of pitting corrosion.[9, 13]

2.3.2 Biodegradation Mechanisms of Magnesium and its Alloys

The dissolution of pure magnesium in a physiological environment occurs as shown in figure 3.

Figure 3. Mechanisms for the biodegradation of pure Mg.



Source: Image adapted from reference [14].

In contact with the physiological environment, there is an anodic dissolution of Mg (equation 5), concomitant with the cathodic reaction, reduction of the water molecule (equation 6):[14,15]

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2\bar{e} \quad (5)$$

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^- + H_2 \quad (6)$$

Being the global reaction for pure magnesium,[14]

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \quad (7)$$

According to the electrochemical reactions, the ions present on the metal surface generate a passive layer of magnesium oxide. This layer partially prevents the ingress and exit of ions from the Mg surface, slowing down the corrosion process. In contact with physiological fluid, MgO quickly becomes $Mg(OH)_2$, which does not offer good protection against degradation. During the process, hydrogen bubbles are released, preventing $Mg(OH)_2$ from depositing in certain regions.[16] With the dissolution of Mg, an increase in local pH is also observed due to the presence of OH^- groups.[14]

When the medium presents high concentrations of chloride (Cl^-), magnesium hydroxide reacts with the ions, producing magnesium chloride ($MgCl_2$), making the surface more prone to corrosive attack.[15,17] The formation of magnesium chloride is represented by equations:

$$Mg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow MgCl_2 \quad (8)$$

$$Mg(OH)_2 + 2Cl^- \rightarrow MgCl_2 + 2OH^- \quad (9)$$

In addition to Mg-based compounds, the corrosion products of the metal surface also contain Mg phosphates and carbonates, whose reactions can be described as,[14,17]

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \quad (10)$$

or

$$NaHCO_3 \leftrightarrow Na^+ + HCO_3^- \quad (11)$$

$$\langle Mg \rangle \qquad Mg^{2+} + OH^- + HCO_3^- + H_2O \rightarrow MgCO_3 + 2H_2O \quad (12)$$

$$\langle Ca \rangle \qquad Ca^{2+} + OH^- + HCO_3^- + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O \quad (13)$$

$$\langle Mg \rangle \qquad 3Mg^{2+} + 2OH^- + 2HPO_4^{2-} + H_2O \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 3H_2O \quad (14)$$

$$\langle Ca \rangle \qquad 3Ca^{2+} + 2OH^- + 2HPO_4^{2-} + H_2O \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O \quad (15)$$

Magnesium carbonate ($MgCO_3$) is approximately 220 mg/L more soluble than $Mg(OH)_2$. However, its incorporation into the surface occurs only with the saturation of the aqueous medium.[17] The formation of these insoluble carbonates and phosphates are responsible for the formation of the new passivation layer.[16]

The region of magnesium phosphate [$Mg_3(PO_4)_2$] over the matrix is more uniform in relation to calcium phosphate [Ca3(PO4)2] and remains in more isolated areas. This phenomenon occurs due to the large amount of adsorbed Mg^{2+} ions and released hydrogen bubbles, which hinder the nucleation of calcium phosphate.[18,19] With the formation of carbonate and phosphate compounds, the pH of the region tends to increase.[19] According to Xin et al. (2009), after 30 minutes of immersion of Mg in

simulated body fluid solution (SBF), calcium phosphate finds it easier to nucleate, but not homogeneously, over the existing layers of magnesium phosphate.[19] After passivation of the surface and accumulation of solid particles from the corrosive process, the degradation reactions of Mg decelerate. And so, after a long time of immersion in a physiological environment, a balance is established between the formation and dissolution reactions, stabilizing the rates of corrosion of the metal.[16]

It is important to emphasize that during the whole process of biodegradation of Mg, cells and organic molecules (lipids, amino acids and proteins) adhere to the surface of the material forming a biofilm, strongly influencing the dissolution of the metal. When implanted, over time, the adhered cells proliferate throughout Mg, forming tissues adjacent to the layer of products originating from corrosion. In the meantime, Mg particles can move from the implant to the medium. Depending on the size of these particles, they may be involved by fibrous tissues or macrophages, and then are degraded until the complete extinction of the metallic phase.[16]

2.3.3 Specific Aspects of Plasma Electrolytic Oxidation of Magnesium and its Alloys

Metallic biomaterials have been used in medicine since 1900, the most common being made of stainless steel, cobalt-based alloys and titanium.[1] However, these metals may have some disadvantages such as stress shielding and the release of toxic ions. Mg is a metal with high potential for application as a biomaterial, since it presents similar mechanical characteristics to human bone, enabling its application in the production of implants and orthopaedic screws. The low resistance to corrosion is a point that compromises the use of metal as biomaterial.[4,20,21] Mg is non-toxic, besides being naturally present in human metabolism. Thus, one of the major advantages of Mg as biomaterial is that the implant is degraded by the species present in body fluids, eliminating the need for a new surgery to remove the implant. The optimization of Mg corrosion resistance through surface treatments has been widely studied, and PEO is one of the techniques that has been shown to be effective.[3,4,12,20,22,23,24] Pure Mg, despite being used as a research object, is not viable as biomaterial because of its low mechanical resistance and high malleability, and Mg alloys are more effective.[20]

Coatings produced by PEO have been deposited in AZ91,[25,26,27,28,29,30] AJ62,31 AM60B [24,27,32,33] AM50 [34,35] and the most widely used[20] AZ31.[3,15,22,23,35,36,37,38,39] Pure Mg has also been treated by PEO.[29,40,41] The addition of aluminium to these Mg alloys increases the resistance to corrosion of the metal and does not interfere in its mechanical properties.[20]

PEO allows the formation of an oxide layer strongly adhered to the metal, capable of acting as a protective barrier against corrosive electrolytes. Hussein (2015) described that the films produced by PEO consist of three layers: a thin inner layer adhered to the alloy surface, a compact intermediate layer and, finally, a porous outer layer.[42] The pores present in the outer part of the coatings soften the residual stress.[43] However, the excess and size of these pores can enable the permeation of corrosive agents through the structure of the material, leading to the dissolution of the metal.[20] The distribution and diameter of the pores, as well as the presence and magnitude of other structural defects can be controlled by adjusting the PEO system parameters. The greatest effect of electrical parameters is under the formation of micro-discharge during treatment, and in relation to corrosion resistance, the order of influence of parameters is: voltage> duty cycle> frequency.[4]

The current density applied to the system has a strong impact on the morphology, porosity and thickness of the films. Current polarization can be unipolar or bipolar. Wang et al (2010) reported the formation of thicker coatings with the increase in current, as well as heterogeneity and structural defects.[1] Bipolar current has been widely studied in order to synthesize samples more resistant to corrosion.[31,41,42,44,45] Hussein et al (2014) produced unipolar and bipolar coatings, more uniform films with low defect density and high resistance to corrosive attacks were obtained in bipolar mode.[42,46] The addition of a cathodic current during PEO resulted in denser, thicker and more effective layers as a barrier.[31,41,42,46]

The voltage has a strong effect on the type of discharge formed during treatment. Three types of discharges are reported in the literature. Type B discharges are the most intense and destructive, however, they are responsible for the oxidation of the metal and, therefore, for the growth of the film. Micro-discharges of types A and C are smoother and act in the heating, re-fusion and sintering of the previously formed

oxide.[4,27,44] Li et al (2014) found out that for the bipolar mode, the increase in voltage leads to the formation of more type B discharges, resulting in thicker and porous films.[44] This same effect was seen by Xu et al (2018), during the treatment conducted under unipolar conditions.[47] Chang and his co-workers (2013) treated the AZ31 alloy with different anodic voltages (350, 420 and 450 V), the coating of 450 V had the greatest thickness (14.82 µm) and a large amount of cracks due to the high residual stress was found.[48] The addition of a small cathode voltage, -20 V, generated a thick coating, with low porosity and excellent corrosion resistance.[4,49]

Pulse frequency is a fundamental parameter in the formation of a corrosion-resistant coating, since it is related to the duration of each micro-arc.[50] Srinivasan et al (2010) studied the effects of pulse frequency and the anti-corrosion behaviour of the AM50 PEO-treated alloy, with 10, 100 and 1000 Hz. Low frequencies produced thicker layers, in contrast, the frequency of 1000 Hz provided a more homogeneous film, with smaller pores and more resistant to the attack of NaCl solution 01 M.[51] Sankara et al (2014), had similar results and reported that the frequency of 3000 Hz induced the formation of micro-discharges with a duration of 0.1 ms, while for 300 Hz the arcs had a lifetime equal to 1 ms. The long pulse width for 300 Hz caused long dielectric ruptures, allowing the formation of structural defects and large pores, which impoverishes the corrosion resistance.[52] The residual stress of the samples decreases with the increase in the treatment frequency.[43]

The duty cycle corresponds to the ratio of on and off pulses, respectively. In this way, the increase in half cycle time generates longer pulses, and thus, the effect of this parameter is analogous to the effect of voltage.[20] Tang et al (2010), deposited films at high frequency (600 Hz) and cycles between 10 and 40%. For 40%, the coating presented high porosity and thickness, slightly lower than the 30% sample. The amount of MgO increased, while $MgSiO_3$ decreased, for high duty cycle values.[53] Considering the influence of one parameter on the others, for high voltages and currents, the smoothing and balancing of discharges can be performed by adjusting the frequency of pulses and the duty cycle.[20]

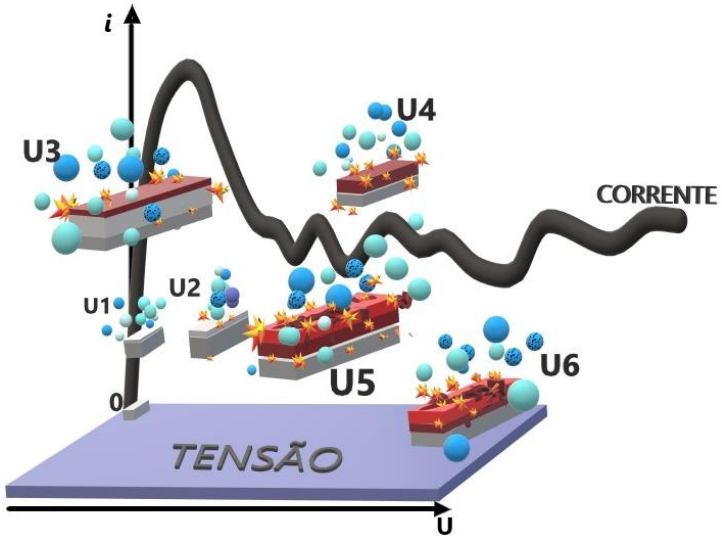
The electrolytic oxidation treatment time is an important factor for the thickness and morphology of the coatings.[20] Durdu et al (2013) produced films using Na_2SiO_3

and KOH solution, with current of 0.085 A/cm^2 and varied the treatment time between 15 and 60 minutes. The coatings thickness increased with time due to the accumulation of new layers of oxides under the AZ31 alloy. The increased treatment time also resulted in more intense discharges, increasing surface heterogeneity.[39] Gu et al (2012) reported that the treatment time has some influence on the composition of crystalline phases, with the peak corresponding to MgO (XRD) intensifying over time. The author tested times between 1 and 8 minutes, and the 5-minute coating showed the highest corrosion resistance.[43]

2.4 Electrolytic Plasma

In a conventional electrolysis, the working frame can be represented by a two-phase system; metal-electrolyte or oxide-electrolyte. In this system, the release of gaseous oxygen and/or oxidation of the metal occurs on the surface of the anode, while the release of hydrogen and/or cations occurs in the cathode. Depending on the components of the electrolytic solution and the process parameters, dissolution of the surface of the treated sample or formation of an oxide film under it may occur. [56] The conventional electrolysis process affects the current-tension characteristics of the system; in this context, an electrolytic system cannot always be simplified as a two-phase system. [56]

Figure 4- Graphical representation of plasma assisted electrolytic oxidation indicating the behaviour of the current in relation to the applied voltage.



Source: The Author.

Figure 4 shows the plasma electrolysis process, showing the evolution of the discharges and layer growth as a function of current and voltage. Regarding the reaction kinetics, in electrodes, for low voltages, the system obeys Faraday's law, while the electrical properties of the electrochemical cell behave according to Ohm's law.[56] Faraday's law, also considered as the First Law of Electrolysis, can be represented by the equation,

$$m = k_1.Q \tag{16}$$

where, m, is the mass of the substance, k, is a constant of proportionality and, Q is the electric charge. Thus, Faraday's law can be enunciated as: "The mass of the electro welded substance in any of the elements is directly proportional to the amount of charge that passes through electrolytic solution".[5]

Ohm's law, can be described as,

$$U=R.i \tag{17}$$

where, U, is the difference in potential applied, R¸ is the resistance of the material and, i, is the intensity of the electric current. Thus, Ohm's law can be stated as: "Keeping constant the temperature of a resistor, the difference of potential applied to the

electrodes is directly proportional to the intensity of current".[5,57] Thus, for the system represented in figure 5, we have:[56]

- U_1-U_2: the increase of the applied voltage leads to the oscillation of the current, this process is accompanied by luminescence near the electrode. The increase in current intensity is delimited by a shield formed by gas reactions (involving O_2 or H_2) under the electrode. In regions where the electrode is still in direct contact with the electrolytic solution, the current density continues to increase, resulting in the boiling of the electrolytes. A passive oxide film begins to form on the metal surface.[56]
- U_2: At this point, the electrode is surrounded by a continuous envelope of plasma, gases and vapours. Virtually any voltage applied to the cell decreases in the fine region near the electrode. From this point on, the ionization reactions of the vapor envelope begin, considering that the electric field reaches intensity values between 106 and 108 V/m. Ionization can be noticed as rapid sparks in the bubbles of gases scattered over the surface, which later become a uniform luminescence distributed by the vapor envelope. [56]
- U_2-U_3: In this region occurs the hydrodynamic stability of the steam envelope followed by the drop in current density.[56]
- U_3: The light discharge transforms into electric arcs.[56]
- U_4: At this point, the dissolution of the previously formed passive film begins, that is, the corrosion of the material.[56]
- U_4-U_5: in this area of re-passivation, a porous oxide film begins to grow, accompanied by a voltage drop.[56]
- U_5: the oxide coat cracks due to the impact of substances and tunnelling ionizations, due to the critical values of the electric field intensity. At this point, small luminescent sparks move rapidly across the surface of the oxide film, facilitating its growth.[56]
- U_6: Thermal ionization is partially blocked by negative charges present in the volume of the oxide film. Due to the presence of these discharges,

the film gradually melts and incorporates some elements present in the electrolytic solution.[56]

For the electrolytic system presented, the conventional electrode-electrolyte system is not valid, being replaced by a more complex system of four phases, metal-film dielectric film-gas-electrolytes, with numerous possibilities of phase limits.[56]

There are two factors that can facilitate the formation of electrical discharges located in the region near the electrode, the (i) non-uniform distribution of the electric field and (ii) the presence of a dielectric film on the surface of the electrode. For PEO, the growth of the oxide film generates micro arcs over the entire surface; however, more intense arches can be seen at the edges of the electrode, both for PEO and PES.[56]

The modification of the chemical composition in the region near the electrode occurs first, by the diffusion generated by the high temperature and by the high intensity of current / implantation of low energy ions, under the electric field applied with a few hundred volts. The species to be diffused are anions coming from the vapour envelope due to the influence of the electric field. These species, then, are accelerated through the voltage drop, to the electrode surface and the formation of the compounds generated by the diffusion is often accompanied by the formation of an oxide film on the surface.[56]

The chemical interaction in the electrolytic plasma takes place in two steps, first by ionization and then by condensation of the species. In the first step, there is the ionization of the species through collisions between them or by heat supply. After ionization, there is heat loss and, therefore, an increase in the volume of the film. A temperature drop is observed in the second stage, so the products formed by the plasma are condensed inside the discharge. Considering that temperatures decrease to approximately 108 K/s, supersaturated solid solutions, compounds out of thermodynamic equilibrium and high temperature phases, can be incorporated to the surface under conditions of temperatures close to ambient temperature (~22º C in Brazil). [56]

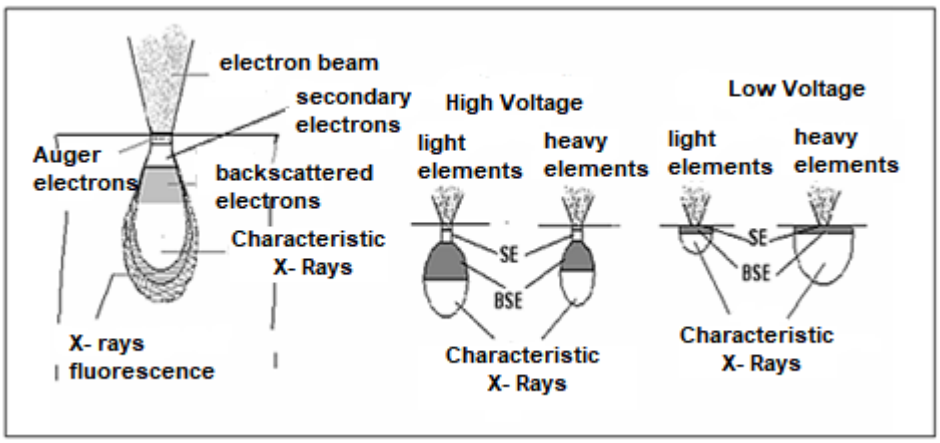
3. CHARACTERIZATION TECHNIQUES

3.1 Scanning Electron Microscopy and X-Rays- Energy Dispersive Spectroscopy

The main function of any type of microscopy is to magnify the image of materials and substances so that they can be visualized with the naked eye. In scanning electron microscopy, SEM, an electron beam irradiates the sample, allowing the magnification of images up to 300,000 times compared to conventional optical microscopes. SEM is used in the analysis of material morphology, electrostatic potential, among others. Covering its functions through EDS (energy-dispersive X-rays spectroscopy), it is possible to identify and quantify the chemical composition of the sample.[58,59]

During SEM analysis, a scan is performed by a point-to-point electron beam. With the beam-sample interaction, several response signals are produced, and these are then collected by the detector, producing the image on the computer screen.[58] When a primary electron beam falls on the sample surface, a fraction of the electrons diffuses, forming a volume of interactions, whose form depends on the beam acceleration voltage and the atomic number of chemical components of the material. Electrons and electromagnetic radiation produced by primary beam-sample interactions are responsible for image formation and identification of atoms.[58]

Figure 5- Diagram of the interactions resulting from the collision of the primary electron beam with the sample.



Source. Image adapted from reference [58]

As seen in figure 5, depending on the parameters of interaction, the signals produced may be of the following types: secondary electrons, backscattered electrons, Auger electrons, characteristic X-rays, Bremsstrahlung X-rays and X-ray fluorescence. For the formation of the image, the secondary electrons (SE) and backscattered (BSE) are the most used. [58,59]

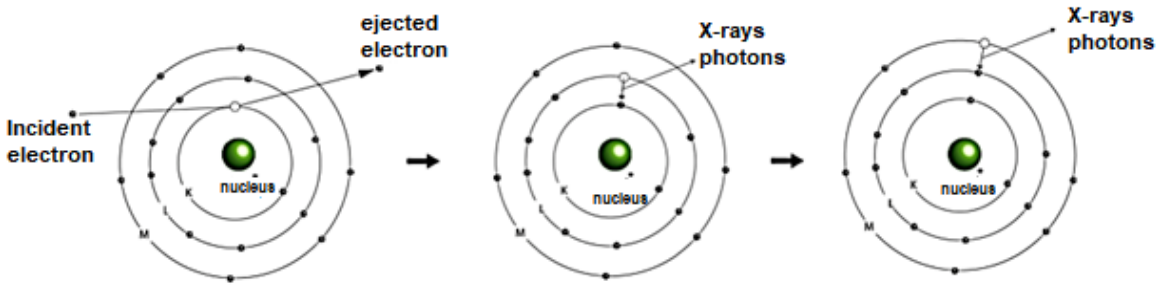
Secondary electrons (SE) are ejected from the sample atoms due to inelastic interactions between the primary beam electrons (higher energy) and the lower energy electrons of the metal conduction band or the valence layers for insulating or semiconductor materials.[59] The information from SE corresponds not only to the material surface, since ES are produced throughout the sample bulk. [58,59] In addition to being formed from the beam-sample interaction, SE can also be emitted when BSE leaves the substrate.[59]

The X-ray beams formed during the sample-beam interaction allow the identification of the elements present in the material through EDS. The magnitude of the X-ray beam captured by the detector is characteristic of each chemical element, since energy levels and electronic transitions are intrinsic and unique to each element.[59]

Through the inelastic interactions of the electron-sample beam, X-rays can be formed either continuous (Bremsstrahlung) or characteristic. The X-rays of Bremsstrahlung are responsible for the formation of the background, while the X-rays allow the identification of the constituent chemical elements of the sample.[59] The electrons of the primary beam can lose different amounts of energy during the collisions, and, in general, the electron will enter in rest after several collisions. In this way, the X-rays produced by these electrons, constitute the continuous spectrum, which extends since the X-rays with energy equal to zero, until X-rays with energy similar to those of the incident electrons. Such energy, corresponds to the beam that lost all its energy in a single event.[6] When an atom receives thermal or mechanical energy, an electron of an internal layer can be ejected from its structure, and the atom passes to a metastable state of excitement. According to the natural tendency, the atom returns to its fundamental state, of less energy, in 1 ps. For this, an electron of a

more external valence layer jumps to the vacancy left by the ejected electron, releasing the spare energy. Just as the energy of the electrons of each valence layer, the difference of energy in the transition between layers is highly defined and characteristic of each atom.[59] Such transition energy can be emitted by the Auger process and by characteristic X-rays.

Figure 6- Representation of ionization phenomenon and X-ray release.



Source: Image adapted from: http://rle.dainf.ct.utfpr.edu.br/hipermidia/index.php/radiologia-convencional/tecnologia-e-funcionamento-dos-equipamentosrx/101-radiologia-convencional?start=60#raios-x-caracter%C3%ADsticos (access in April, 12th, 2018)

3.2. Electrochemical Impedance Spectroscopy

Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS, is a technique widely used in the analysis of corrosion processes, in addition to studies of reaction kinetics, battery tests, biological effects, among others.[60]

In a general view, the EIS consists of a technique where the studied sample is positioned between two electrodes, which receive an electrical stimulus, initiating an electrochemical reaction in the system.[60,61] The movement of ions in the electrolytic solution, generates a current flow, whose magnitude is proportional to the mechanisms of the reactions that occur inside the cell.[60,62] Several types of disturb signal can be used, however, for EIS a sinusoidal alternating (AC) voltage is used, being able to supply the real and imaginary parts of the complex impedance, or the impedance module, depending on the frequency.[61]

In an electric circuit, impedance is considered to be the actions of resistance and reactance phenomena, which tend to "hinder" the passage of electric current.[61] For an AC system, the electrochemical interface can be seen as a combination of an electric circuit (resistance, capacitance and inductance).[63] Thus, the current generated obeys the Ohm's Law (equation 17), which can be adapted to reactance, replacing resistance, *R*, by reactance, *X*,

$$U = ix \tag{18}$$

For frequencies different from zero, we can adapt equation 18 to,

$$U = iZ \tag{19}$$

where *Z* is the impedance.[64]

The real and imaginary components of an AC voltage or current are responsible for the shape of the generated wave. The real part always stays in phase with the reference wave, while the imaginary part remains 90° out of phase with respect to the reference. The use of the reference wave makes it possible to determine the voltage and current in vector form with their respective coordinates, thus facilitating the mathematical manipulation of quantities.[64] In this context, impedance is determined as follows,

$$Z_{total} = \frac{E' + E^{"} j}{i' + i^{"} j} \tag{20}$$

where, *E'* e *E"* are the real and imaginary voltages.[64]

The vector expression of an AC impedance is,

$$Z' = Z cos\theta \tag{21}$$

$$Z^{"} = Z sen\theta \tag{22}$$

Or simplifying,

$$Z_{total} = Z' + Z" \, j \tag{23}$$

where, *Z'*, is the real component and *Z"*, is the imaginary component of total impedance.[63]

The phase angle, *θ*, is given by,

$$tan\theta = \frac{Z''}{Z'} \tag{24}$$

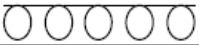
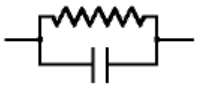
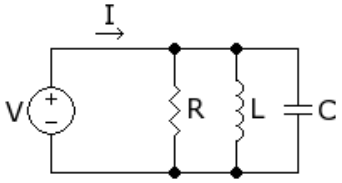
while the absolute magnitude of impedance, Z, is given by the equation, [62,64]

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \tag{25}$$

Regarding frequency, an electrolytic cell can be seen as an equivalent circuit, where its components behave according to the mechanisms of the reactions that occur in the electrodes.[63]

Table 1 shows the circuit elements and their respective impedance equations, whose properties will be discussed below.

Table 1. Circuit elements and impedance equations.

Circuit element	Impedance Equation	Equation Number
	$Z = R + 0j$	(26)
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$	(27)
	$Z = 0 + j\omega L$	(28)
	$Z = \frac{R}{1+\omega^2C^2R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1+\omega^2C^2R^2}$	(29)
	$Z = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + \left(\omega C - \frac{1}{\omega L}\right)^2}}$	(30)

Source: Table adapted from references [64], [65] e [66].

For equivalent circuits, as seen through equation 25, the impedance of a resistor has no imaginary component. On the other hand, the impedance of the capacitive element has no real part (equation 27), which is directly related to the frequency and

its capacitance. Since the impedance of a capacitor is inversely proportional to the frequency, in high frequency regimes, the impedance tends to zero, while for low frequencies, the capacitor acts as an open circuit, where the impedance tends to infinity.[64]

Like a capacitor, the current of an inductor tends to 90 º out of phase. However, the phase change occurs in the opposite direction, thus, while for a capacitor the current conducts the voltage signal, for an inductor, the current delays the system voltage.[64]

For a simple series circuit, formed by pairs of resistors and capacitors, the impedance is given by equation 29. To determine the total impedance of the combination of components, it is enough to add the individual values of Z,[64]

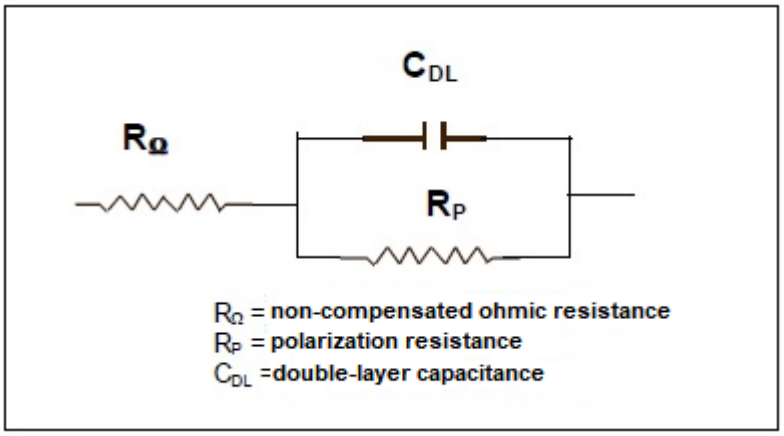
$$Z_{total=}Z_1 + Z_2 + \cdots Z_n \tag{31}$$

For more complex circuits, with sets of components in parallel, equation 30 provides the data of the impedance module, while the total impedance of a parallel circuit is given by the sum of the impedances of each component.,[64]

$$\frac{1}{Z_{total}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \cdots \frac{1}{Z_n} \tag{32}$$

Knowing the electrochemical cell and modelling a suitable equivalent circuit, which represents not only the system itself, but also the reactions that occur, it is possible to obtain a deeper study, going far beyond the collection of impedance magnitudes.[62,63,64] To build an adequate circuit model, impedance measurements at high and low frequencies are necessary, as well as the cell voltage and current responses. Analysing the impedances at frequencies of interest it is possible to describe in a more refined way the electrochemical system under study.[64] A model widely used in the study of corrosion reactions is the Randles [62,63,64] cell (figure 7), whose components represent the physical and chemical phenomena that occur during corrosion.[64]

Figure 7. Equivalent circuit: Randles Cell



Source: Image taken from reference [64].

In the Randles cell, R_Ω, it is the uncompensated ohmic resistance of the electrolytic solution and the film formed on the sample, arising from the corrosive process, between the work and reference electrodes.[25,26] In *Rp*, there is a resistance to polarization or load transfer at the electrode/solution interface.[64] The C_{DL} component, in turn, represents the capacitance present in the double-layer, resulting from the adsorption of ions and water molecules in the electrode. Knowing *Rp* it is possible to determine the corrosion reaction rate. C_{DL} provides information on the adsorption and desorption to the electrode of species present in the solution. However, for certain systems, the double-layer can quantify the formation of films and evaluate the integrity of organic coatings.[64]

There are several ways to plot the results collected in an EIS analysis, being the methods of Nyquist, Bode and the most used.[62,63,64]

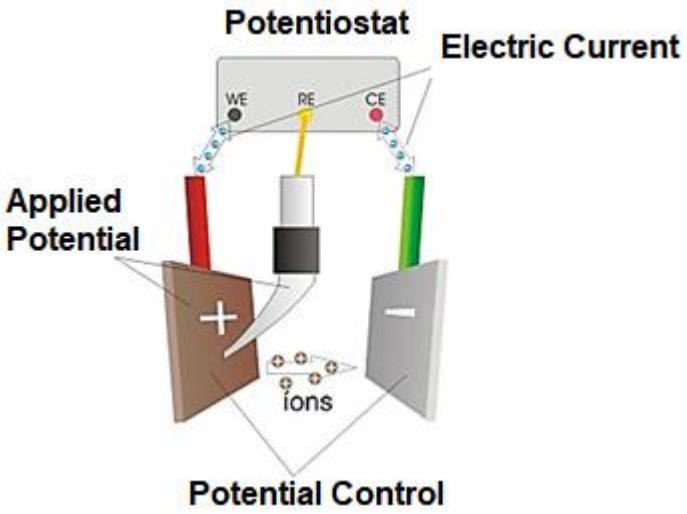
The Nyquist method has the advantage of being easy to observe the effects of ohmic resistance, besides highlighting the components connected to the circuit. However, a Nyquist diagram does not explicitly show the frequency values, which ends up being a disadvantage, considering that for the determination of the electrode capacitance, the frequency must be known.[64]

The Bode plotting method, allows the determination of the impedance module (as described in equation 25) and the phase angle as a function of the frequency. Two major advantages of Bode diagrams compared to Nyquist are: (i) the entire frequency

range (*log ω*) is displayed in the graph, which allows easy analysis of the relationship between impedance and frequency and; (ii) the magnitude of the impedance module is plotted in logarithmic form, thus a large impedance range to be indicated in the same graph.[64]

An EIS system consists of an electrochemical cell, a potentiostat and a frequency response analyser (FRA). The potentiostat is responsible for attenuating the voltages supplied to the electrochemical cell, allowing the control of the voltage and current signals applied to the system. The FRA, coupled to the potentiostat, ensures high accuracy in the analysis.[62] The system is connected to a computer, and thus, all the collected data is easily transferred and processed by the equipment software.[62] A schematic representation of an electrochemical impedance spectrometer is shown in figure 8.

Figure 8. Configuration of an Electrochemical Impedance Spectrometer.



Source: Image adapted from https://pt.wikipedia.org/wiki/Imped%C3%A2ncia_eletroqu%C3%ADmica (access in April, 12th 2019)

The main component of the potentiostat is an operational amplifier, which efficiently controls the signal applied to the electrochemical cell. The amplifier has two inputs and an output point, whose potential (E_0) is the difference of potentials between the input ports (E^+-E^-) times the gain of the amplifier (G), as follows,[67]

$$E^+ - E^- = \frac{E_0}{G} \quad (33)$$

Considering that, *G*, is superior to 10^6, there is,[67]

$$E^+ \approx E^- \quad (34)$$

When the voltage is applied to the E^+ input, a potential difference arises between the E^+ and E^- inputs (connected to the reference electrode).[62,67] The potentiostat is then used to keep this difference equal to zero by passing a current through the counter-electrode to the work electrode. By keeping the work electrode grounded, the feedback circuit modifies the potential of the reference electrode to match the potential initially applied.[67] This effect allows the test parameters to be maintained while the FRA performs impedance measurements.[62] The linear regime and stability of the operating conditions are essential to obtain consistent results throughout the scan.[62]

For corrosion studies, the electrochemical cell contains three electrodes: the reference electrode (RE), work electrode (WE) and a counter electrode (CE). In this type of configuration, the CC is responsible for supplying current to the cell, the WE that may be the test sample, is used to measure current responses through the electrochemical cell, while the RE acts as a standard electrode. The RE can be of various types and materials, such as stainless steel, platinum and calomel.[62]

3.3. Potentiostatic Polarization

The analysis of the current-potential relationships, under controlled conditions, provide information on the corrosion rate, passivation phenomena, pitting tendency, among others.[12,66] When a metal is immersed in an aqueous medium, it is oxidized, while the solvent is reduced. The sample acts as cathode and anode, and both types of currents, anode and cathode, are present on its surface.[65,66]

If the metal is immersed in a corrosive environment, but without the influence of any disturbance (potentiostat off), the metal assumes the corrosion potential, E_{corr}, in relation to the reference electrode (Ag/AgCl, calomel). At the point of E_{corr}, the oxidation

and reduction reactions rates are equal and, therefore, the current is equal to zero, since,

$$i_0 = i_{ox} = -i_{red} \quad (35)$$

where, i_{ox}, is the electron flow generated during oxidation reaction and, i_{red}, is current correspondent to reduction process.[68]

Corrosion potential analysis, is one of the simplest methods of corrosion analysis, since according to the Nernst equation (equation 36) any ionic activity is capable of changing the value of E_{corr}.

$$E = E_{corr} - \left(\frac{RT}{nF}\right) ln\left\{\frac{\gamma_p[p]}{\gamma_r[r]}\right\} \quad (36)$$

being, E, the experimentally measured potential, E_{corr}, is the corrosion potential, R, is the ideal gas constant (1,986 cal/mol.K), T, is the temperature (K), n, is the number of electrons in the anodic half reaction (metal oxidation), F, is the Faraday constant (96,500 A/mol), γp and γr, are the activity coefficients of products and reagents, respectively, and $[p]$ and $[r]$ are the concentration of products and reagents.[66.68,68] When γp =1 and γr =1, E_{corr} corresponds to OCP, the open-circuit potential.[68]

For metals highly resistant to corrosion, E is equal to E_{corr}, this occurs for metals such as silver and copper. On the other hand, for active metals, such as magnesium and zinc, it is practically impossible to directly determine the E_{corr}. However, when the intersection of the cathodic curve with the anodic curve (figure 9) occurs in regions where the current density is lower than the exchange current density, i_0, E_{corr} = OCP.[68]

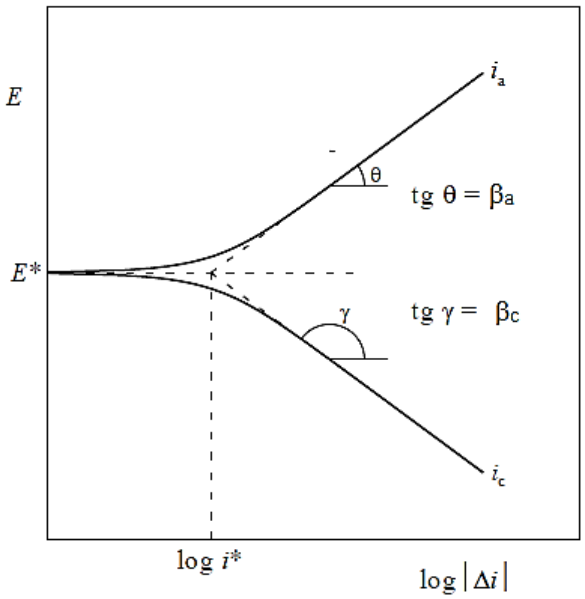
To obtain an experimental polarization curve, a potentiostat should be used as a voltage source, allowing a better control of the applied potential. The configuration of the polarization measurement system is the same used for EIS (figure 8). It is worth mentioning that during the experiments, the measured current corresponds to the liquid current, representing the difference between anode and cathode ray current.[12]

A polarization curve shows the anodic (oxidation reaction) and cathodic (reduction reaction) parts of the corrosion process, and according to the position of the straight lines it is possible to determine if the reaction is controlled by the activation or

diffusion processes. When degradation is controlled by activation, the rate of corrosion is determined by the transfer rate of electrons from the metal to the solution. On the other hand, if governed by diffusion, the corrosion rate is based on the diffusion process of the species present in the sample.[65]

The density of the corrosion current (i_{corr}) of a material can be obtained by extrapolating of the Tafel straight line.[65,68] Observing figure 9, the inclination of the anodic parts, *θ*, and cathodic, *γ*, represent the inclinations of anodic Tafel, *βa*, and cathodic, *βc*, respectively.[68]

Figure 9. Tafel curve extrapolation.



Source: Image taken from reference [68].

Thus, by replacing the values in the Stern-Geary equation, it is possible to find the corrosion current density,[67,68,122]

$$i_{corr} = \frac{1}{2{,}303R_p}\,\frac{\beta_a\beta_c}{\beta_a+\beta_c} \tag{37}$$

where, R_p is given by,[65,122]

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \tag{38}$$

3.4 X-Rays Diffractometry

X-rays are electromagnetic waves that can undergo polarization, diffraction and interference phenomena.[69] These waves are generated when a beam of high kinetic energy electrons (formed in a cathode ray tube) is accelerated by a potential difference,[69] which then collides with a metal bulk.[70] X-rays can be used in the characterization of materials by X-ray Diffractometry (XRD). This technique provides information on the structure, crystalline phases and chemical composition of the material under study. When they reach the sample, the X-rays can be elastically scattered, where there is no loss of energy of the electrons of an atom, however occurs the alteration of the trajectory of the photon of X-rays.[71]

The diffraction of light occurs when a wave suffers "deformation" by some type of obstacle of similar dimensions to its wavelength, such as a slit or hole, which allows the passage of only part of the wave front. Considering the short wavelength of X-rays, they will suffer diffraction when irradiated in extremely small species with atomic dimensions.[69] When two electromagnetic beams reach the material, they can generate constructive or destructive interferences. In this way, constructive interference results from the sum of two beams of the same wavelength that remain in phase after the collision and thus the generated signal is amplified. On the other hand, destructive interference occurs when two beams of the same wavelength are out of phase after incident on the sample, eliminating the signal.[6]

A crystalline structure is formed by groups of atoms arranged in patterned arrangements, which are repeated throughout the material bulk. [6] When the X-ray beam reaches on a crystal, a periodic scattering is seen and the effects of diffraction can be observed from different angles.[71] For the beams reflected in two planes to produce constructive interference, Bragg's Law must be obeyed, and the difference between two X-ray beams must be an entire multiple of the wavelength,[69]

$$n\lambda = d_{hkl} sen\theta + d_{hkl} sen\theta \quad (39)$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} sen\theta \quad (40)$$

where, λ is the wavelength, d_{hkl} is the interplanar space, θ, is the beam angle, n, is an entire number.[6] In this context, to diffraction happens, $\lambda \leq 2d$.[69]

Even though it is a necessary condition, Bragg's Law is not sufficient in cases of diffraction to real structures. This law is valid for perfect arrangements, where atoms are positioned at the vertices of cells. However, in real crystals, atoms located in other positions can cause extra dispersions, resulting in out-of-phase dispersions for certain angles of incidence. In this case, some theoretically predicted beams can be extinguished and signals lost.[6]

Through XRD analysis it is possible to determine sample characteristics, such as: (i) phase indexing, (ii), crystallite size (iii) unit cells refinement (iv) determination of the present phases, (v) quantification and (vi) refinement of these phases and verifying (vii) the preferential orientation, which is related to the roughness of the sample.[72] The Rietveld refinement method (MR) is a mathematical treatment that allows obtaining all the parameters mentioned, simultaneously.[72,73] In MR, mathematical calculations of least squares are conducted in order to achieve the best adjustment of the experimental diffractogram.[73] That is, the structure is refined so that the calculated standard approximates to the maximum of the actual standard obtained by the XRD.[72] The main parameters taken into account in MR are: (i) data collection, (ii) diffractogram background, (iii) peak format function and (iv) refinement parameters.[74]

The MR is based on the observation of a list of possible crystalline phase data and the number of X-ray photons counted at the diffraction point of the standard. Thus, the Rietveld refinement method is given by,

$$M(S_i, x) = b\left(S_{i,} x_b\right) + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k(x_s) \emptyset(S_i - S_k, x_p) \quad (41)$$

where, x_b is the background, x_s, is the structure and, x_p are the profile peak parameters $S_i = 2sen\theta/\lambda_i$, the terms $b\ (S_i, x_b)$ correspond to the backgrounad, $I_k(x_s)$ is the intensity of k Bragg's reflection, $\phi\ (S_i\text{-}S_k, x_p)$ is the profile of the standardised peak, where the sum of the peaks is equal to one.[73]

For the MR, estimated standard deviation is given by the value of the profile width, R_{LP}, which is related to the best adjustment of the peaks, as follows,

$$R_{LP} = \left\{\frac{\sum_i w_i[y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_i w_i[y_i(obs)]^2}\right\}^{1/2} \quad (42)$$

where, $y_i\ (obs)$, the intensity observed in step *i*, $y_i\ (calc)$, is the calculated intensity and w_i is the peak width.[74]

The R_{exp} values, that is, the experimental adjustment is given by,

$$R_{P-Bragg} = \left\{\frac{N-P}{\sum_i^N w_i[y_i(obs)]^2}\right\}^{1/2} \quad (43)$$

being *N* and *P*, the number of observations and parameters, respectively.[74] Thus, the best adjustment and, therefore, the best structural refinement, χ^2, is given by the ratio,[73,74]

$$\chi^2 = \frac{R_{LP}}{R_{P-Bragg}} \quad (44)$$

3.5 Determination of Coating Thickness by Eddy Current

The thickness of an oxide layer formed by PEO can be determined using Eddy Current. This is a non-destructive method, very versatile and viable, since the equipment is portable and easy to handle.[75,76]

The eddy current inspection is based on a magnetic field produced by a coil (probe), which induces an electric current flow over the sample, resulting in a change in the coil impedance value. In this way, any variations in the eddy current formed in the sample, implies in the alteration of the impedance of the equipment.[75]

Eddy currents are circular and perpendicular to the magnetic field and can be affected by intrinsic characteristics of the sample, such as (i) electrical conductivity, (ii) geometry and homogeneity and (iii) magnetic permeability of the sample.[76]

In an eddy current analysis system, each coil has a specific impedance value, Z_0, represented by the voltage to current ratio (E_0/I_0), and is expressed by a complex number (equation 45). Therefore, from this equation it is possible to obtain the real

part, Z', and imaginary part, -Z", as well as the impedance module, $|Z|$ and the phase angle, θ,[76]

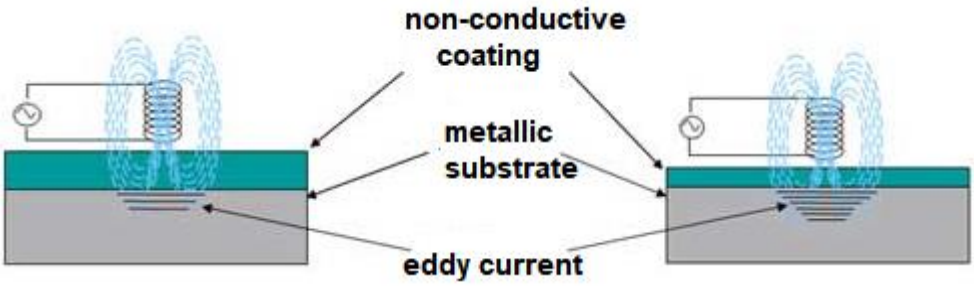
$$Z_0 = \frac{E_0}{I_0} = R_0 + j(-\mathrm{Z}") = \mathrm{Z}' + j2\pi f L_0$$

$$= \sqrt{Z'^2 + (-Z"^2)} \quad _{\theta = a\ tan2(\frac{-\mathrm{Z}"}{\mathrm{Z}'})} = |Z|_\theta \tag{45}$$

The eddy current test is based on Faraday's law of magnetic induction,[76,77] which states that the variation in induced magnetic flux generates an electric current in a conductive material. When an energized coil, Z_0, approaches the metallic material, a primary magnetic field passes through the sample, resulting in the formation of eddy currents. According to Lenz's law, eddy currents, in turn, create a secondary magnetic field which opposes and, consequently, weakens the primary magnetic field. The imaginary part of the new impedance value of the coil decreases with the increase in the intensity of the generated eddy currents.[76,77,78]

Employing eddy current inspection, the thickness of non-metallic layers can be easily obtained through the lift-off effect of impedance.[78,79] The deposited oxide film acts as a space, a gap, between the meter coil and the surface of the metal substrate. At this point, the powered coil has a specific impedance value. As the coil approaches the conductive substrate (by positioning it on the oxide layer), the initial impedance value is altered by the interaction between the generated magnetic flow and the sample.[76] Since the magnetic field strength is greater in the region closest to the coil, the impedance changes continuously until the meter is as close to the metal as possible.[76,77] In this context, the greater the distance between the coil and the conductor base (i.e., the greater the thickness of the oxide layer), the smaller the eddy current flow will be, because the magnetic field of the equipment interacts in a weaker way with the metallic substrate.[77,78]

Figure 10. Eddy current formation on oxide coated metallic substrates.



Source: Image adapted from reference [78].

4. EXPERIMENTAL PROCEDURES

Sample preparation, experimental procedures and coatings characterization were performed at the Technological Plasma Laboratory - LaPTec, of UNESP, Sorocaba, Brazil.

4.1 Sample Preparation

The AZ31 alloy was purchased as a sheet metal, 1m x 1.5m. The metal was cut into squares of 3 cm x 3 cm with an electric fret saw (*Makita 4327*) and its edges were thinned in order to avoid edge effects during treatment. The samples were polished using only water and abrasive paper of 500, 800, 1000, 1200 and 2000. After samples refinement, they were pre-cleaned with isopropyl alcohol and then individually packed in soft absorbent paper. Due to the high susceptibility of Mg to corrosion when exposed to oxygen from the environment, a new polishing was performed at the time prior to each experiment, with abrasive paper from 2000 and 2500. For pre-treatment cleaning, each sample was thoroughly cleaned using soft tissues, swabs and isopropyl alcohol in order to remove any dust from the polishing. Acetone P.A. was used at the final cleaning step.

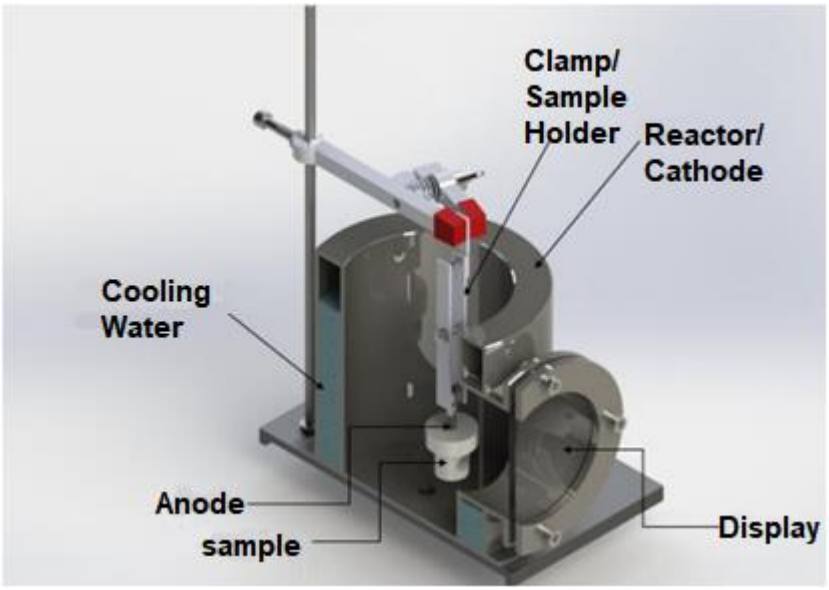
4.2 Plasma Electrolytic Oxidation

For plasma electrolytic oxidation, the use of biocompatible and non-toxic reagents and additives was prioritized. Several initial tests were performed in relation to the electrolytic solution and the concentrations chosen were 10 g/L of potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) and 10 g/L of potassium hydroxide (KOH), with pH 13 and conductivity of 28.3 mS. The basic character of the solution ensures greater efficiency in the electrolytic oxidation of magnesium. During the treatment, 300 mL of solution was used, enough to cover a good part of the sample and avoid contact with the clamp/sample holder. Although the reactor was partially closed with a Teflon®

cover, due to evaporation, every five minutes 10 mL of electrolytic solution was added to the system. This standard was adopted for all experiments performed.

The experiments were conducted in a stainless-steel reactor with internal cooling (figure 11), maintaining the system temperature between 25 and 35ºC. The ambient temperature was also controlled (~18ºC), since, as observed, it had a substantial effect on the experiments. A bipolar *MAO-30* voltage source from *Plasma Technology* Ltd was coupled to the oxidation system.

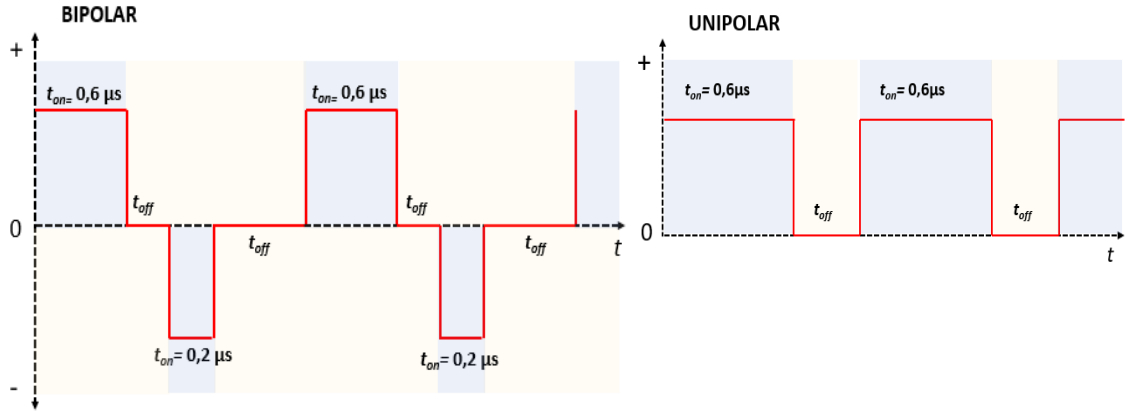
Figure 11. Representation of a PEO reactor used in the present work.



Source: Image adapted from reference [79].

Experiments related to pulse frequency and voltage were performed using unipolar (anodic only) and bipolar (anodic and cathodic) currents, as exemplified in figure 12. The parameters used are shown in tables 2 and 3.

Figure 12- Schematic representation of current modes used during PEO treatments.



Source: The Author.

Table 2. Parameters used in the experiments on the effects of pulse rate on the increase of the corrosion resistance of magnesium.

EFFECTS OF PULSE FREQUENCY			
Fixed Parameters	**Frequency (Hz)**	**Fixed Parameters**	**Frequency (Hz)**
Current: Unipolar Voltage: 260 V Duty Cycle: +60%, -20% Treatment time: 10 minutes	300	Current Bipolar Voltage: +280 V, -60V Duty Cycle +60%, -20% Treatment time: 10 minutes	300
	800		800
	1000		1000
	2000		2000
	3000		3000

Table 3. Parameters used in the experiments on the effects of the treatment voltage on the increase of the corrosion resistance of magnesium.

EFFECTS OF TREATMENT VOLTAGE			
Fixed Parameters	**Anodic Voltage (V)**	**Fixed Parameters**	**Cathodic Voltage (V)**
Current> Unipolar Frequency: 3000 Hz Duty cycle: +60%, -20% Treatment time: 10 minutes	200	Current: Bipolar Frequency: 2000 Hz Anodic voltage: 300V Duty cycle: +60%, -20% Treatment time: 10 minutes	60
	260		90
	300		120
	360		160
	400		200

After previous tests to evaluate the reproducibility of treatments, it was determined that the electrolyte solution should not be reused, being replaced each time

a new experiment is performed. After the end of the experiments, the samples were cooled under the effect of atmospheric air, rinsed with distilled water to remove electrolytes from the solution and then dried with a blower at room temperature. All sample characterizations were performed up to two days after production. The experiments and analyses were performed in triplicate.

4.3 Chemical Composition and Morphology

The morphological study of PEO coatings was performed by a scanning electron microscope (*JEOL JSM-6010LA*), while an X-ray Dispersive Energy Spectrometer (*Oxford Instruments - EDS 6650*), coupled to SEM, determined the chemical composition of films. Taking into account the dielectric character of the coatings, the samples were metallized before being analysed, and the micrographs were obtained through the emission of backscattered and secondary electrons. Using the *CASINO V2.42* software, a Monte Carlo simulation was performed in order to evaluate the penetration depth of the electron beam. For coatings created with unipolar current, the beam depth was ~440 nm, while for bipolar films, the beam penetrated ~760 nm. The microscope belongs to the Multi-User Materials Characterization Laboratory (LMCMat) of Unesp-Sorocaba.

4.4 Crystalline Phases and Degree of Crystallinity

The verification of crystalline phases of the PEO formed samples was performed by X-Ray Diffraction (XRD), using a *Panalytical equipment - X'Pert PRO MPD,* with copper tube and ionization detector, property of LMCMat, Unesp-Sorocaba. The X-ray source operated in 40 kV and 60 mA in mode 2 Theta-Theta, low angle, with incident beam in 0.5°, scanning angles of 20° to 90° and fixed divergent slot of 1/2°. A step of 0.05° was used and the scanning time was 1°/min.

The refinement of Rietveld and the determination of the crystallinity degree were performed using the software *“Match! 3" by Crystal Impact*. The crystallographic data sheets used in the refinement are listed in Table 4.

.

Table 4. Crystallographic sheets used for identification and refinement of DRX diffractograms. Files from: *Crystallographic Open Database- COD.*

Crystalline Phase	**Crystallographic Card (COD)**
MgO (a= 3.8Å)	9013240
MgO (a= 4.2Å)	1000053
$Mg_3(PO_4)_2$	2017953
$Mg_2P_2O_7$	1530318
Mg	1512519
$Ca_5P_3O_{13}H$	9001233
Mg(OH) (a= 3.14 Å)	9002348
Mg(OH) (a= 4.5 Å)	9003877

To determine the degree of crystallinity, (DOC), a diffractogram of the "empty sample holder" was used, obtained with the same parameters of analysis of the coatings. This diffractogram is subtracted from the sample, thus discounting any contributions from the background of the equipment. After subtraction, the degree of crystallinity is calculated by,

$$\%DOC = \frac{total\ area\ of\ crystalline\ peaks}{total\ area\ of\ peaks}\ x\ 100 \quad (46)$$

4.5 Electrochemical Analysis

The corrosion tests were performed by an Electrochemical Impedance Spectrometer (*PGSTAT302N- Autolab*) belonging to LMCMat- UNESP, Sorocaba. The glass electrochemical cell is composed of a platinum counter-electrode and Ag/AgCl reference electrode. Because of the size of the cell and samples, a Teflon© mask was used, leaving an area of 1 cm^2 of the working electrode exposed. The corrosive medium was m-SBF, a solution synthesized according to the reference [80]. The concentrations of the ions present in the m-SBF are shown in table 5.

Table 5. Concentrations of ions present in the revised simulated body fluid solution, m-SBF.[80]

Ionic Species	Concentration (mM)
Na^+	142.0
K^+	5.0
Mg^{2+}	1.5
Ca^{2+}	2.5
Cl^-	103.0
HCO_3^-	10.0
HPO_4^-	1.0
SO_4^{2-}	0.5
Solution buffered with 17.892 g de HEPES	

After several initial tests, the OCP time was estimated at 30 minutes. EIS was conducted at scan frequencies between 10^5 and 0.1 Hz; with amplitude of 0.07 mV and 10 frequency numbers per decade. For the polarization tests, scanning was performed between -0.45 and 0.45 V vs OCP at a scan rate equal to 5 mV and step of 2 mV. The data obtained were treated using the software *"Nova 2.0.1".* For the curves fitting by equivalent circuit, the parameters used were: 400 points of interactions, maximum deviation of χ^2 of 0.001 and up to 50 interactions without optimization.

For the immersion tests, a water bath heater (*TE-054 MAG*) was used. The samples were immersed in 60 mL of SBF (pH 7.4) in sterile universal collectors under controlled temperature (36.5 ±0.2°C). The immersion tests were semi-static, with solution renewal every seven days. The pH of the solution was collected over the days. Electrochemical impedance analyses were performed at 3, 7, 14, 21 and 28 days of immersion. The materials, after the immersion time, were also studied using SEM, EDS and DRX.

4.6 Thickness

The determination of the thickness of the coatings was performed by the inspection of eddy current, using a *Minipa-MCT 401* meter. Twenty measurements were made in different areas of each sample, in triplicate.

5. RESULTS AND DISCUSSIONS

At the beginning of the experiments, some tests were performed in order to produce the discharges efficiently, lasting for a considerable time, allowing the formation of the oxide layer which could be visibly observed. After the production of the first films, the parameters were varied in order to obtain better results of corrosion resistance of the samples of magnesium alloy AZ31 in SBF solution. It is worth mentioning that the experiments were performed under unipolar current and bipolar current.

5.1 Variation of Pulse Frequency During the PEO

In this section the frequency variations and their influences on the formation and characteristics of oxide films on magnesium substrates will be discussed. The treatment parameters were presented in the table 2.

5.1.1 Morphology and Thickness

Photographs of PEO-treated samples without magnification are shown in Figure 13, while micrographs obtained from SEM are shown in Figure 14.

Figure 13. Coatings photographs without ampliation, created with unipolar pulse frequency variation. The digitally demarcated upper region corresponds to the solution-clamp interface and was not included in the analyses. a) 300 Hz, b) 800 Hz, c) 1000 Hz, d) 2000 Hz, and, e) 3000 Hz.

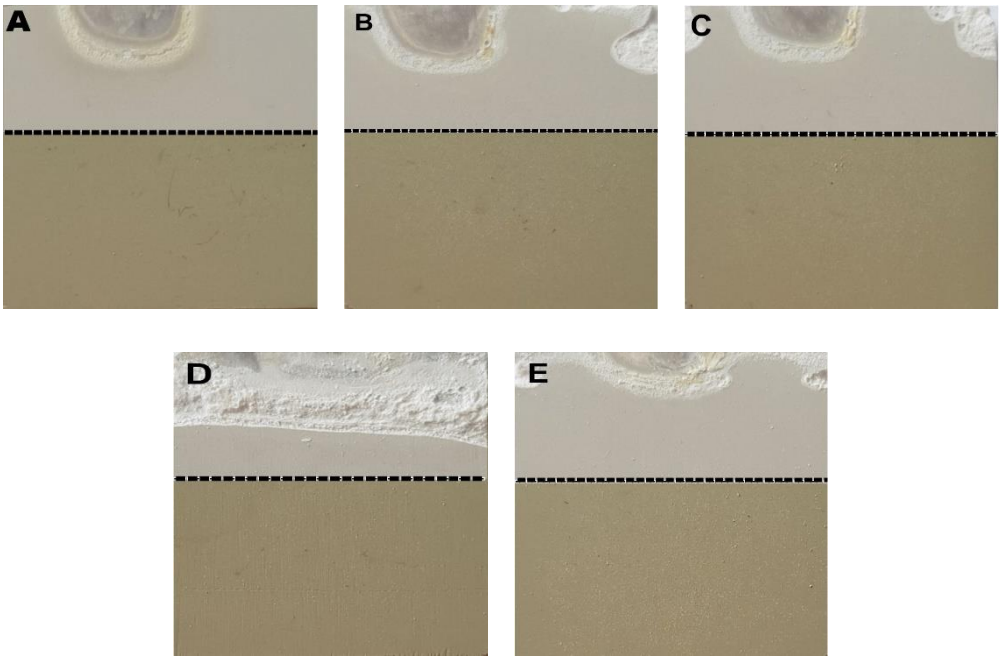
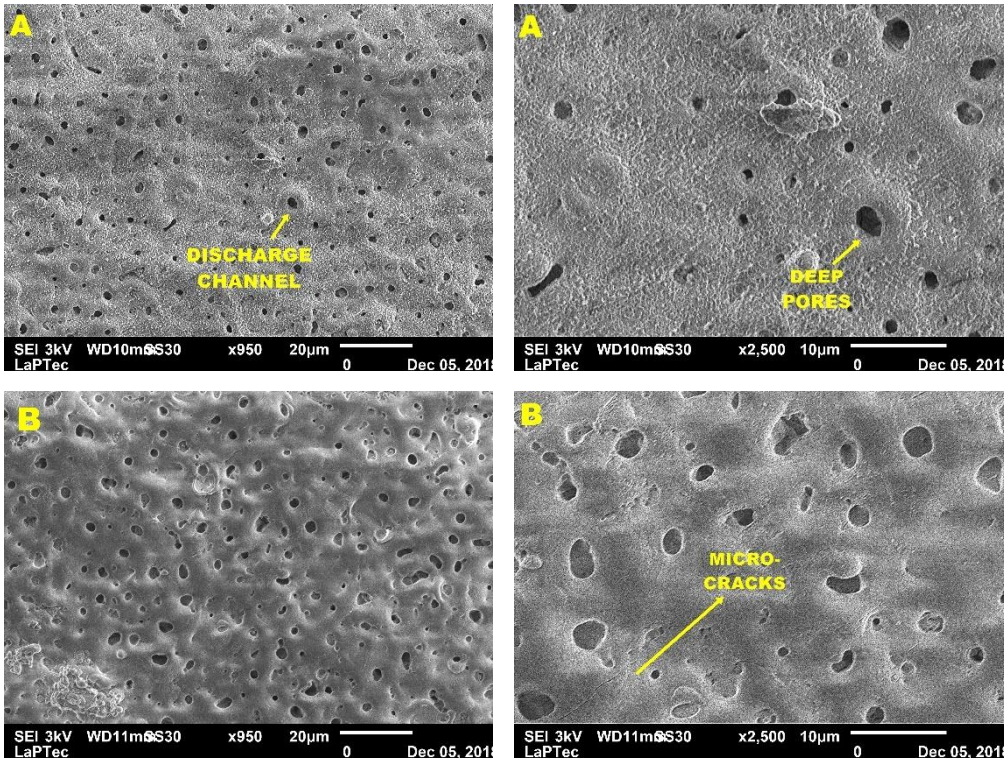
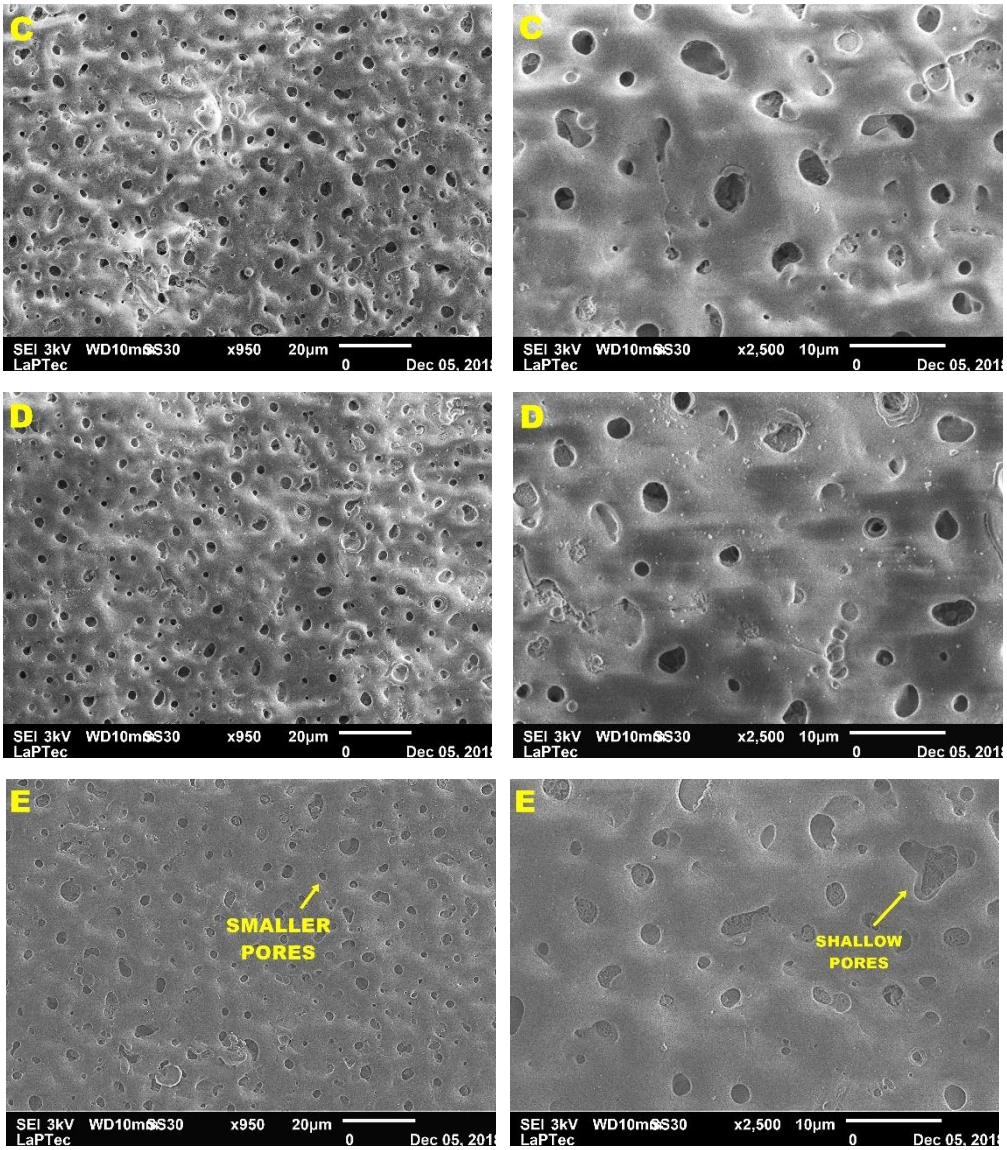


Figure 14. Micrographs obtained by SEM from the unipolar samples produced at various frequencies: a) 300 Hz, b) 800 Hz, c) 1000 Hz, d) 2000 Hz, and, e) 3000 Hz.

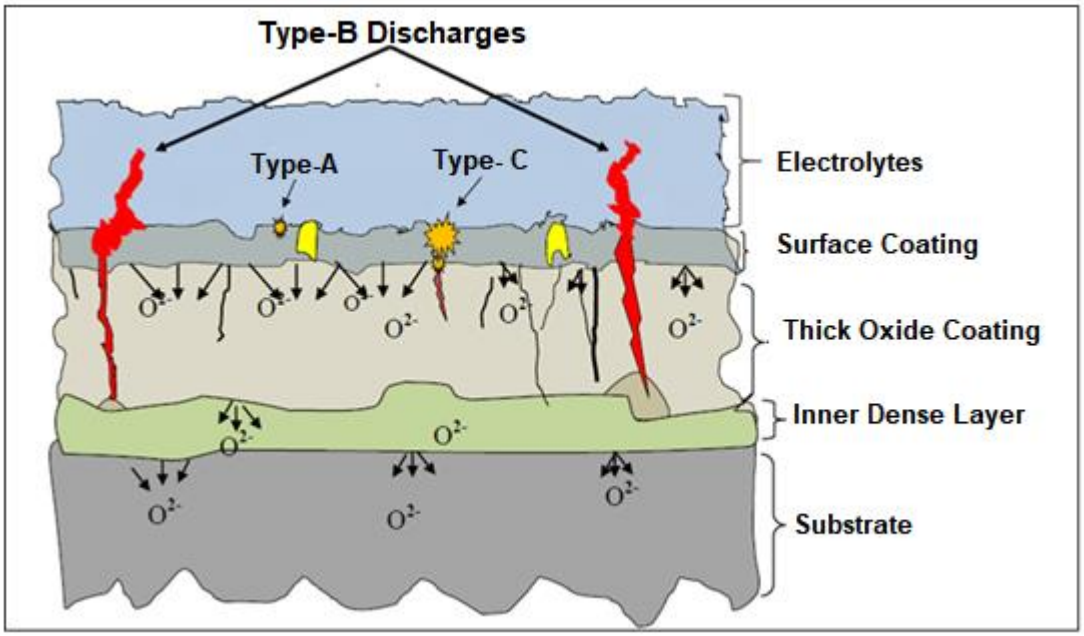




For all frequencies, the samples morphology presents characteristics similar to the micrographs indicated in the literature. Characteristic of the PEO technique, the samples contain a high density of pores, which are consequences of plasma discharges during treatment, in addition to micro-cracks. However, the amount and size of the pores change, indicating the effect of the frequency applied during treatment. As mentioned by Liang et al.(2007), systems containing phosphate-based solutions, due to their high conductivity, have a larger number of micro-arcs, resulting in a larger amount of pores in the oxide layer formed.[33] Because of its high temperature, when a discharge reaches the surface of the magnesium substrate, this region melts and rapidly solidifies because of the low temperature of the electrolytic

solution.[24,82] This process is responsible for the formation and growth of the oxide film. Three types of micro-discharge can form during treatment, depending on the electrical parameters applied. The types of micro arcs are shown in figure 15. The structural defects and porosity of the oxide layers formed by PEO are probably caused by intense B-type discharges and by the trapping of gases in areas surrounding the discharges caused by rapid solidification. Type A and C discharges have lower energy and temperature and are responsible for surface defects.[24]

Figure 15. Schematic model of types A, B and C discharges.



Source: Image adapted from reference [24].

The deeper holes, as indicated in figure 14 a), suggest discharge channels of type B through which the molten material is ejected from the oxide or substrate.[82] The results obtained through the treatment of micrographs, (ImageJ software), are presented in the table. 6.

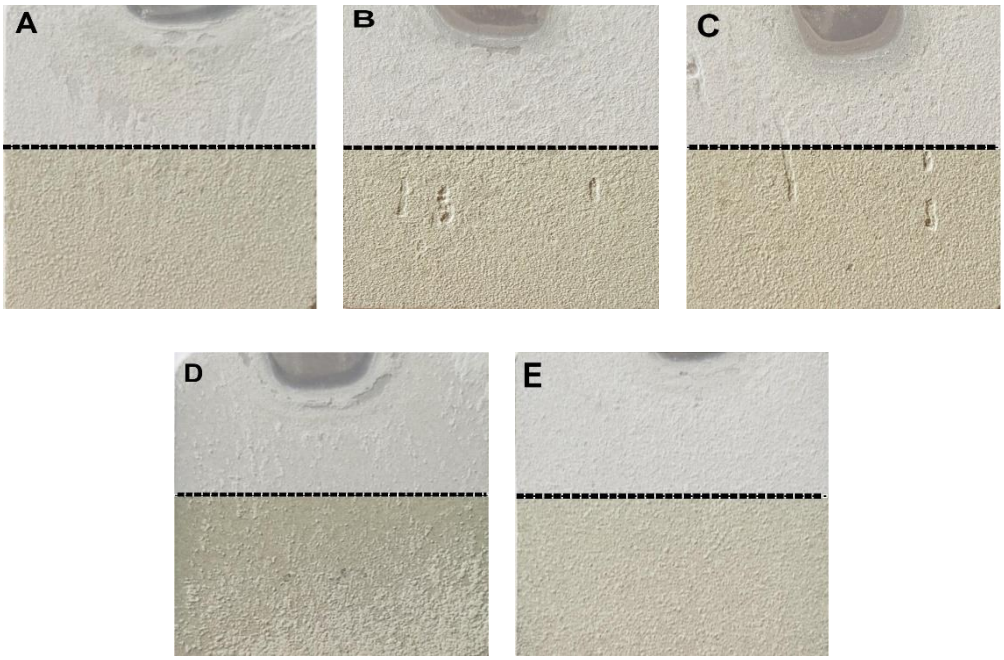
Table 6. Porosity density obtained by micrographs treatment (ImageJ software) - unipolar mode.

Frequency	***Total Area Analysed (μm^2) (±4)***	***%Pores (±0.8%)***	***Average Pores Diameter (nm) (±4)***
300 Hz	749.8	2.67	39
800 Hz	755.26	4.26	16
1000 Hz	851.2	6.53	20
2000 Hz	823.8	4.31	25
3000 Hz	859.6	7.5	20

As can be seen in the micrographs (Figure 14) and Table 6, the pore density increases with increasing pulse frequency. The sample produced with 300 Hz shows a smaller number of pores and a high number of micro cracks. Although all frequencies produce films with structural defects, it is evident that the samples of 1000, 2000 and 3000 Hz have fewer cracks. In this context, it is possible to understand that the lower the frequency, the lower the pore density and the larger the average diameter of these pores, which corresponds to that indicated in the literature.[20,24,83] The 3000 Hz coating has higher pore density, however, these pores are much smaller and more homogeneously distributed. In addition to these characteristics being seen through the micrographs, the uniformity of the oxide layer could be clearly seen through naked eye (Figure 14.e). The difference in density and pore morphology as a function of frequency is attributed to the properties of plasma discharges.[20] Sankara et al. (2014) reports that the lifetime of a micro arc is 0.17 ms.[50] and the pulse width for 3000 Hz is ~0.1 ms, highly comparable to the lifetime of a single discharge.[20] Thus, during a pulse, some discharges occur at the same point, while at the next pulse, the discharges occur at other locations of the substrate. These continuous movements of the micro arcs promote the formation of a compact film with smaller pores.[20.50] On the other hand, at 300 Hz the pulses are 1 ms wide, too long for the life of a discharge. This contrast results in continuous ruptures (when the voltage reaches a critical value) for a long time, generating a layer with larger pores.[20]

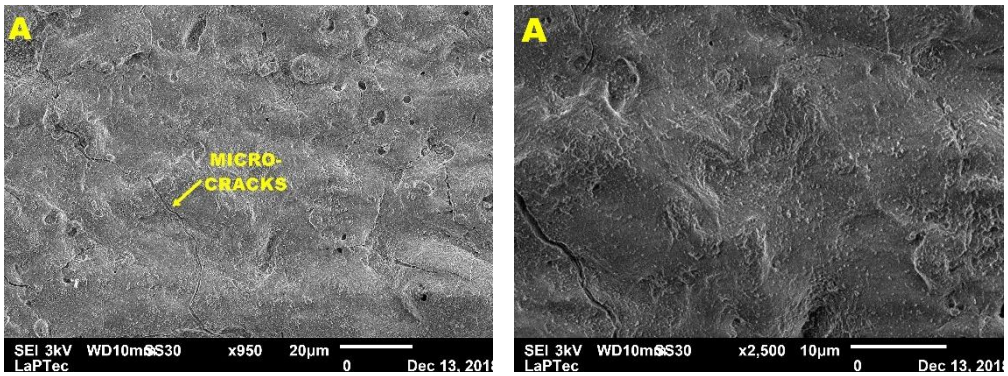
Pictures of the bipolar samples are shown in the figure.16.

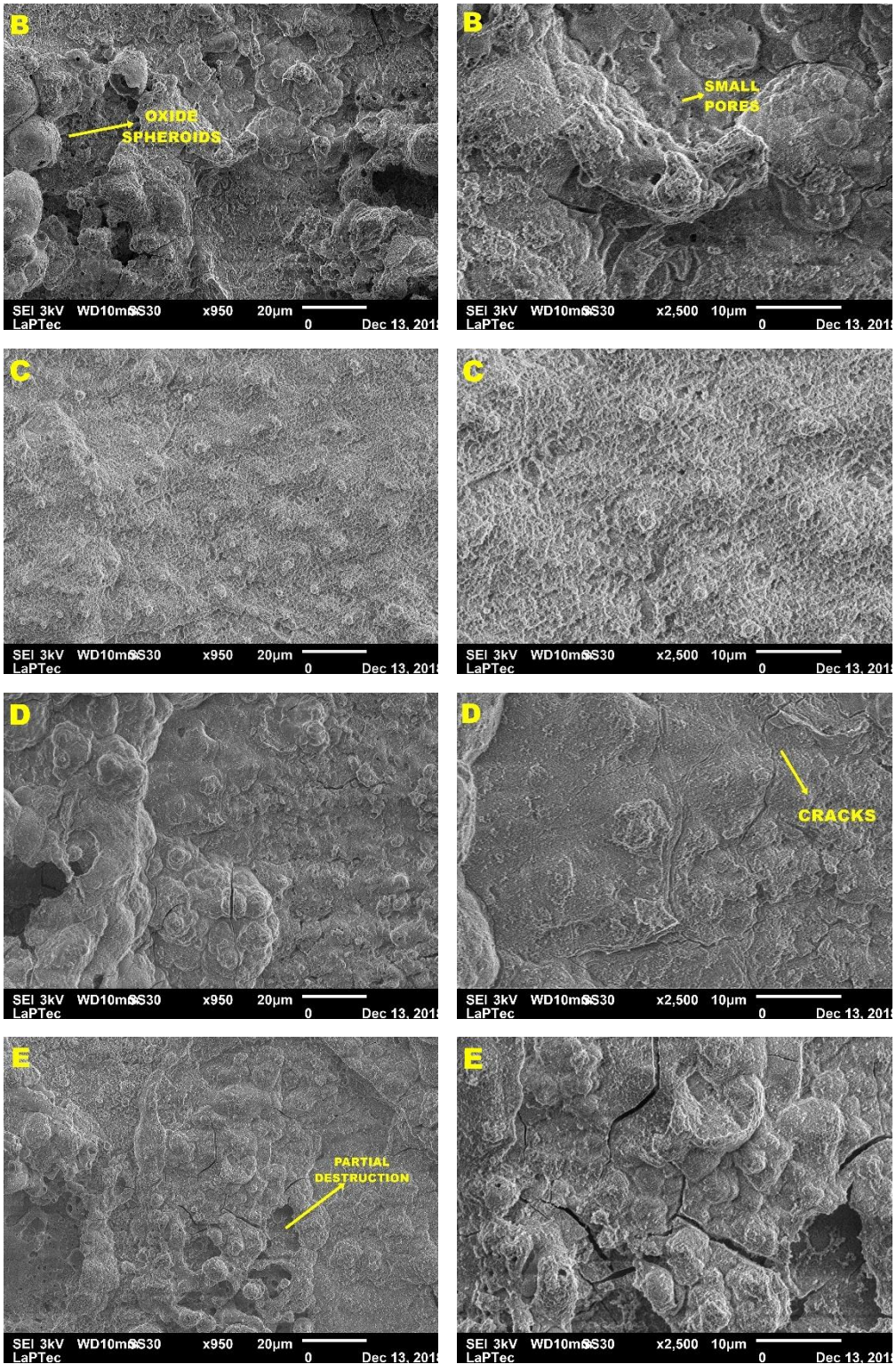
Figure 16. Pictures of the samples produced with pulse frequency variation, with no magnification, of bipolar coatings. The upper light part, digitally demarcated, corresponds to the region of the interface solution / clamp and was not included in the analyses due to its high heterogeneity. a) 300 Hz, b) 800 Hz, c) 1000 Hz, d) 2000 Hz, and, e) 3000 Hz.



The micrographs of the bipolar samples formed with variation of frequency are shown in the figure. 17.

Figure 17. Micrographs obtained by SEM from bipolar samples produced at various frequencies: a) 300 Hz, b) 800 Hz, c) 1000 Hz, d) 2000 Hz and, e) 3000 Hz.





The coatings produced with bipolar current exhibit a more uniform morphology, with higher pore density (smaller diameter) and micro cracks, in addition to the particle agglomeration. The surface homogeneity of these samples is directly related to the

addition of negative pulses together with the positive pulses. By adjusting the ratio of anodic and cathodic currents and the duty cycle, type B discharges can be eliminated or reduced,[83] being supplied by the cathodic component of the bipolar current, which removes the charges accumulated during the positive half-cycle.[42] This bipolar-mode differential allows the formation of a denser and thicker internal film (with fewer pores and structural defects), with a thinner porous external layer.[24,46] Jeng-Ma et al. (2014), reported that the films synthesized by bipolar current have volcano type morphology, several craters in the centre of a solidified pool. However, a very interesting point is that in the samples produced with 800, 1000, 2000 and 3000 Hz, these central craters are covered by more molten oxide, forming spheroids, as shown in figure 17.e). This effect suggests that the micro-discharges generated in bipolar regime have lower temperature than the unipolar mode, melting a smaller amount of material, at a depth closer to the surface, which solidifies as soon as it comes in contact with the electrolytic solution. The absence of central craters can also indicate that internal gases are not trapped, concluding that these gases are only generated on the surface of the oxide layer.[84] This effect can also be speculated in relation to the samples of 300 and 1000 Hz, where the channels created by the discharges are much smaller if compared to the unipolar mode.

The results related to porosity, from the treatment of micrographs using the ImageJ software, are presented in the following table7.

Table 7. Porosity density obtained by micrographs treatment (ImageJ software) - bipolar mode.

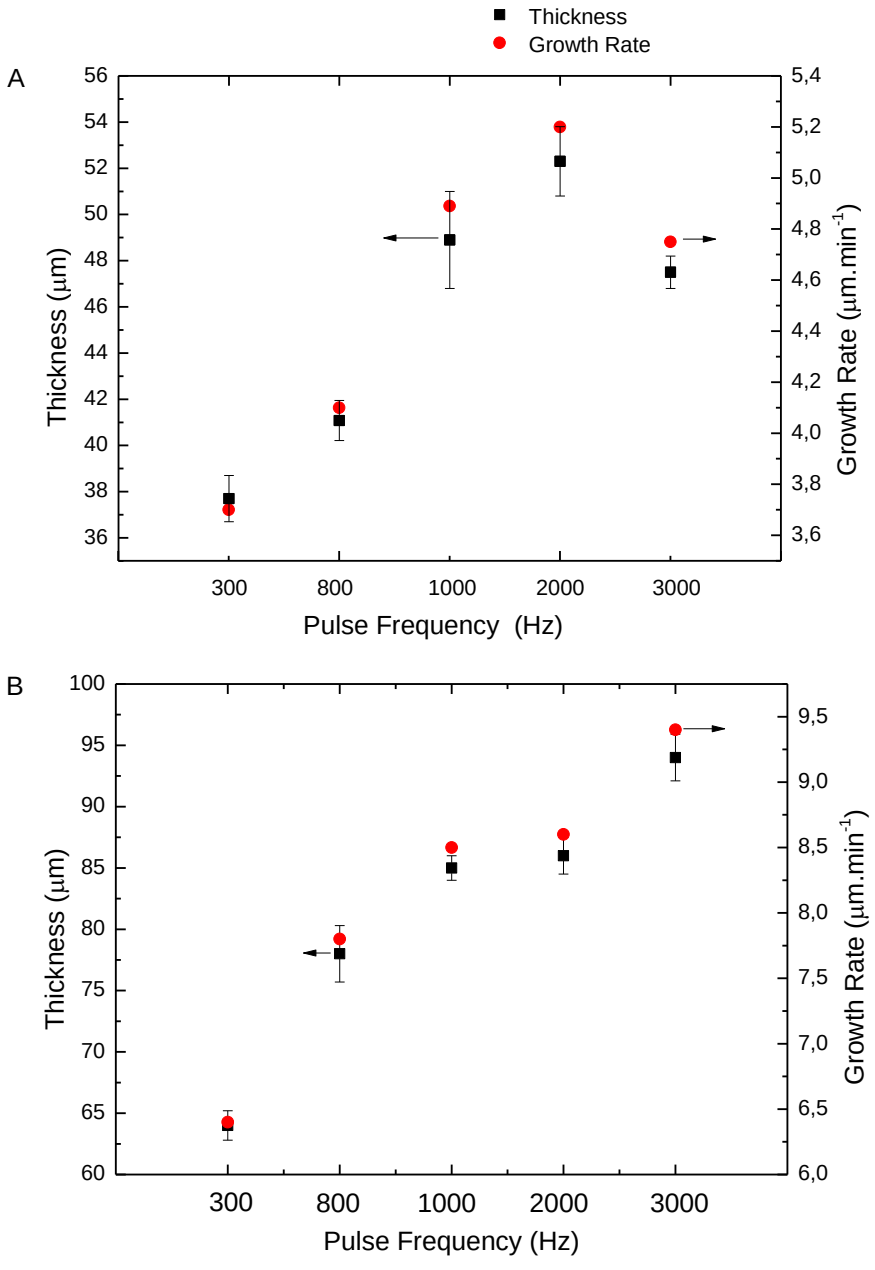
Frequency	***Total Area Analysed (μm^2) (±4)***	***% Pores (±0.8%)***	***Pores Mean Diameter (nm) (±4)***
300 Hz	362.0	2.9	21
800 Hz	840.7	6.36	16
1000 Hz	737.3	6.59	6
2000 Hz	822.1	5.6	7
3000 Hz	1680.6	13.46	6

As can be seen in table 7, the samples made under bipolar current present a larger surface area due to the higher percentage of pores formed. Such characteristics

increase with the increase in frequency, which can be a result of gas trapping during solidification, showing the lower intensity of micro arcs generated at high frequencies.

The graphs of thickness and growth rate of the films produced with different frequency values are shown in figure 18.

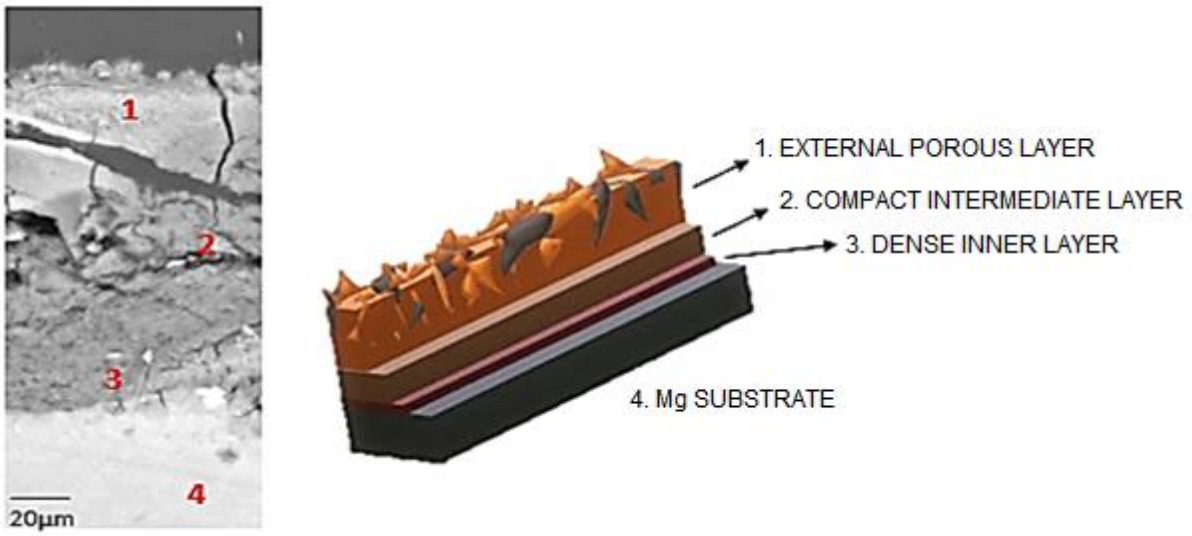
Figure 18. Graphs of thickness and growth rate of the oxide layers produced with varying frequency of pulses, for, a) unipolar mode and, b) bipolar mode.



Thicknesses were measured by the eddy current method, an inspection widely used in the literature.[27,31,32,42,46,54,85]

Generally, PEO-synthesized oxide films on Mg consist of three layers: the porous outer layer, a compact intermediate layer, and finally a thin dense layer adhered to the substrate (Figure 19). The oxide coating thickness is proportional to the alloy composition, composition and concentration of the electrolytes and process parameters (duty cycle, voltage, current and frequency).[46]

Figure 19. Three-layered structure of a coating produced by PEO. (Bipolar sample test micrograph: 30g/L KH_2PO_4, 12 min, 2000Hz, +300V, -200V and DC: +60%, -20%)

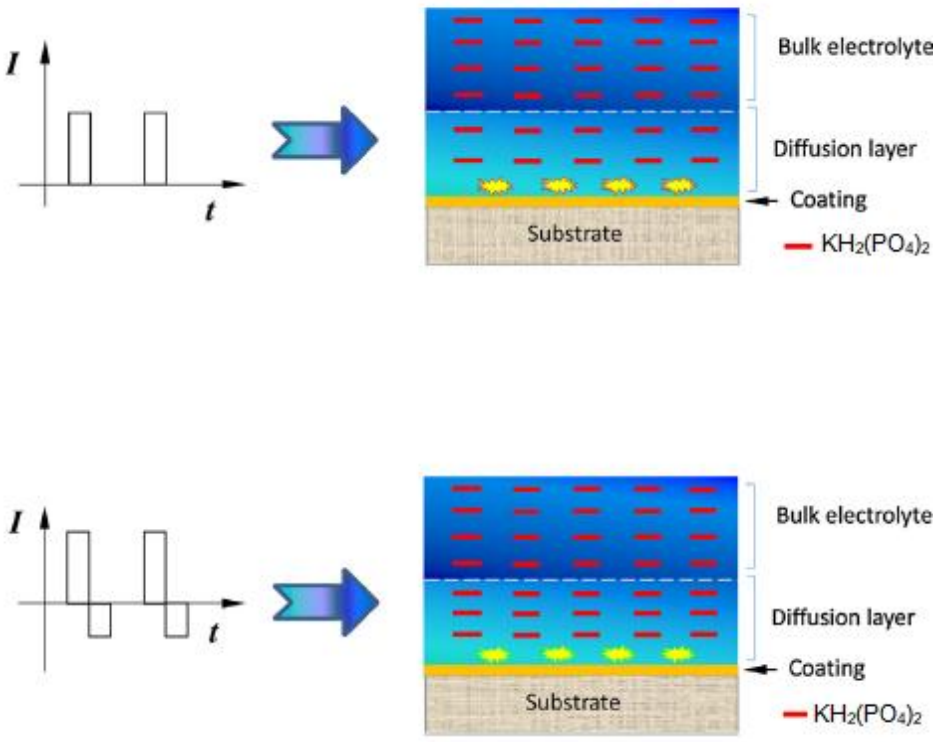


Source: The Author.

According to the literature consulted, oxide films produced in unipolar mode tend to be thicker when compared to the bipolar method, since higher current values facilitate the coating growth.[4,31,42,46,83,84,86] However, analysing the graphs shown in Figure 18, an opposite behaviour is noticed for the present study. This effect can be attributed to the partial destruction of the coating by the intense discharges produced in unipolar mode or even the weaker agitation of the electrolytic solution during the experiment. Cheng et al. (2017) suggests that the release of hydrogen associated with the negative pulse promotes an additional, more intense agitation of the electrolyte

solution in the region near the surface of the Mg, facilitating the transport of anions (PO_4^{3-}).[84] The diffusion region is located near the surface of the substrate, under unipolar current conditions, the electrolytes migrate through this diffusion region until they reach the metal, forming a coating with a large number of pores. On the other hand, in bipolar mode, due to the agitation resulting from the release of hydrogen during the negative pulse, a greater number of PO_4^{3-} anions are dragged to the diffusion region. Taking into account that increased electrolyte concentration increases the thickness of the coatings,[37] experiments conducted in bipolar mode allow the formation of thicker and more uniform films when compared to the unipolar mode.[84] The effect of negative pulses on the configuration of the diffusion layer can be seen in the figure 20.

Figure 20. Schematization of the function of negative pulses during PEO treatment.



Source: Image adapted from reference [84].

Both for samples produced in unipolar mode and for those produced in bipolar current, it is observed that the thickness increases with increasing frequency of pulses,

with the exception of the unipolar film created with 3000 Hz. This situation allows us to conclude that the growth rate of the coatings is proportional to the amount of micro arcs generated during the treatment, since the molten material is ejected from the discharge channels.[23,52] Another important point regarding the use of bipolar current is that while the positive pulses promote the growth of the coating, the negative pulses suppress the growth of passive oxide..[52]

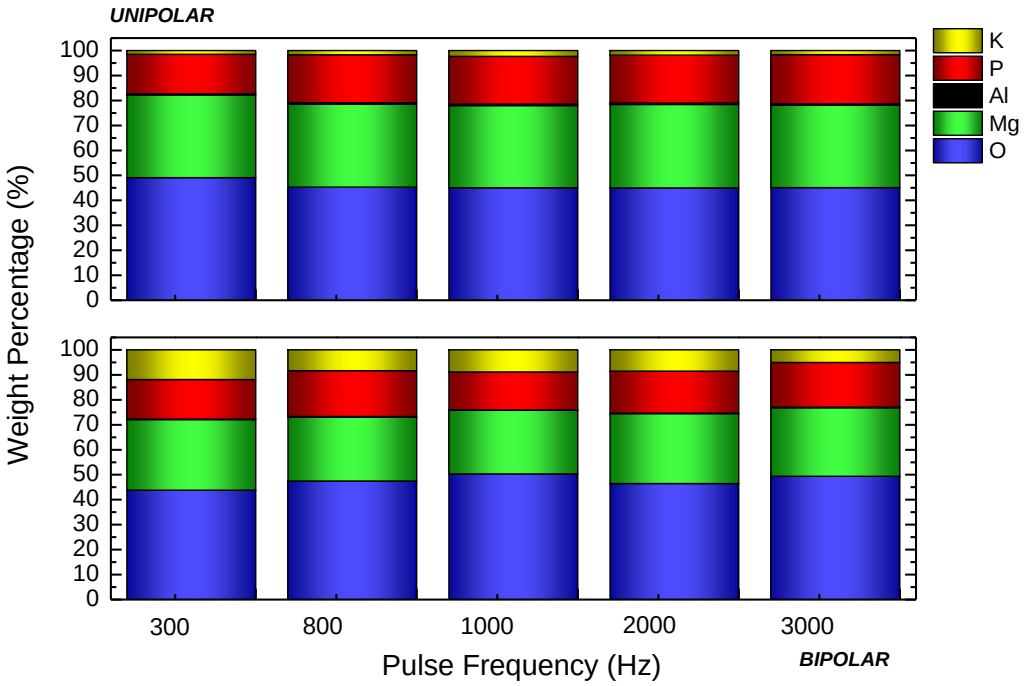
5.1.2 Chemical Composition and Crystalline Phases

Figure 21 shows the weight percentage of the elements present in the samples manufactured with frequency variation, while the composition of the pure alloy is indicated in the table. 8.

Table 8. Chemical composition obtained by EDS of the alloy-as received.

Element	***C***	***O***	***Mg***	***Al***
% weight	19.38	39.40	39.21	2.01

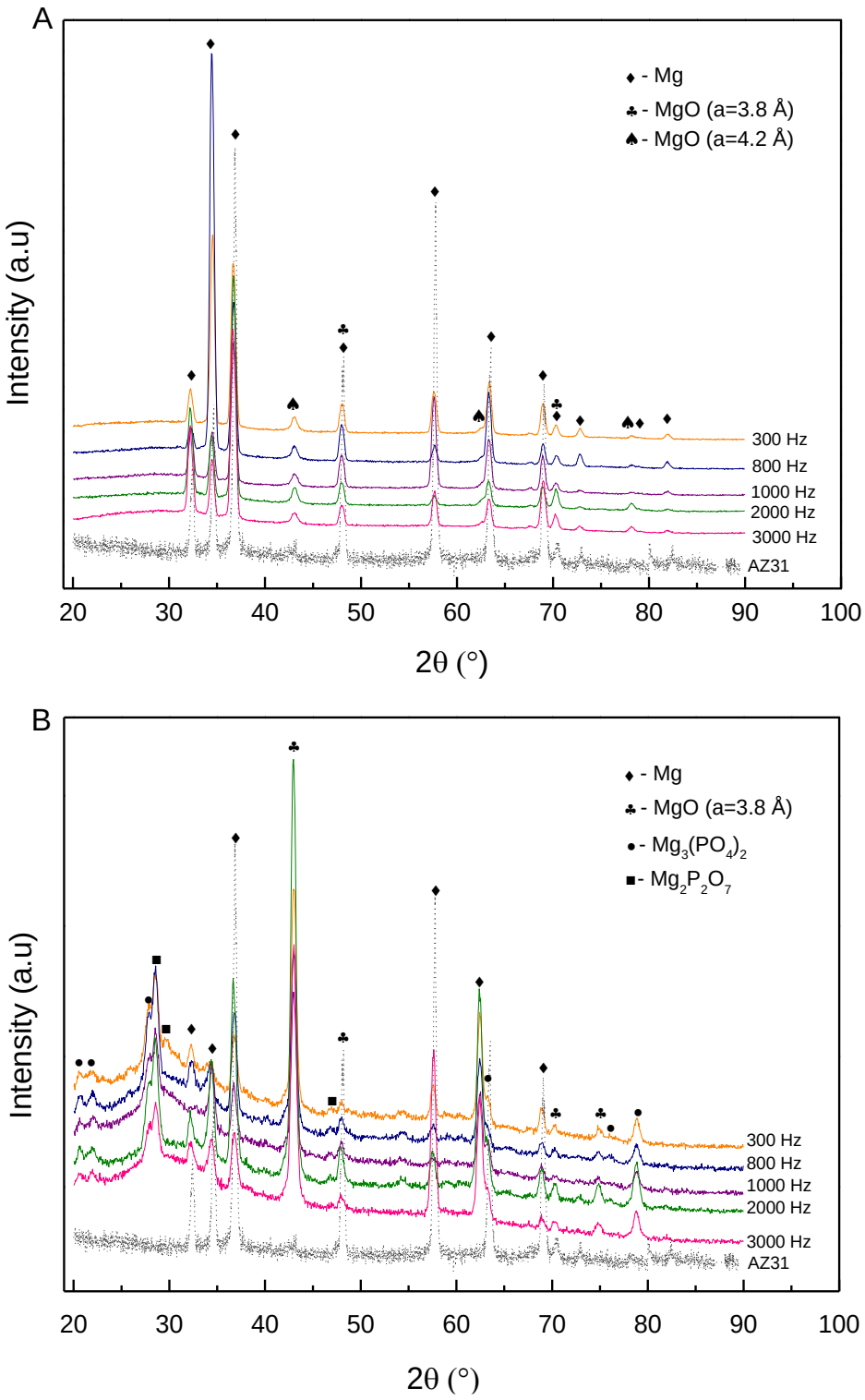
Figure 21. Chemical composition obtained by EDS from samples produced with frequency variation.



As can be seen in figure 21, for the same current regime, the quantity of chemical elements does not change significantly with the pulse frequency variation. However, a composition variation is evident when the two current modes are compared with each other. The amount of magnesium (-10.2%) and phosphorus (-5.07%) decreases when the sample is synthesized in bipolar mode, while presenting a slight increase in oxygen (+1.54%) and potassium (+6.52%), indicating that the negative pulses, as expected, attracted the potassium ions present in the electrolyte. The percentage of aluminium found in unipolar samples is 4% higher when compared to bipolar samples. Since the aluminium comes from the AZ31- alloy as received, this effect is related to the thickness of the films, which are approximately half the thickness of the samples formed in bipolar mode.

The diffractograms of the films obtained are shown in Figure 22.

Figure 22. Diffractograms of the coatings produced with frequency variation in, a) unipolar mode, and, b) bipolar mode.



Samples manufactured by unipolar mode have magnesium and two MgO types peaks, one with cell parameters equal to 4.20 Å (indicated by the symbol ♠) and

another oxide with cell parameter of 3.8 Å (indicated by the symbol ♣). On the other hand, the coatings produced in bipolar mode have two additional phases, ferringtonite [$Mg_3(PO_4)_2$] and magnesium pyrophosphate [$Mg_2P_2O_7$], indicating that the phosphate ions from the electrolytic solution participated in the film formation. The magnesium peaks displayed in the diffractograms correspond to the magnesium present in the alloy - as received - and the appearance of these peaks is due to the pores present.[34]

Rietveld refinement was performed in order to achieve more accurate results of the number of phases present and the results are shown in table 9. The error values and the Bragg R-factor of the refinements performed by the Rietveld method, as well as the degree of crystallinity (DOC), are also shown in the table.9.

Table 9- Results of Rietveld refinement, Bragg error and R-factor values, and degree of crystallinity of the samples produced with frequency variation, produced in unipolar (blue) and bipolar (red) modes.

Frequency (Hz)	Mg (%)	∑ MgO (%)	$Mg_2P_2O_7$ (%)	$Mg_3(PO_4)_2$ (%)	Rp (%)	χ^2	GC (%)
300 Hz	90	10	--	--	9.1	3.2	28.6
800 Hz	90	10	--	--	10.1	2.8	31.8
1000 Hz	87.5	12.5	--	--	7.3	1.9	19.8
2000 Hz	84.1	15.9	--	--	8.3	3.3	21.9
3000 Hz	77.7	22.3	--	--	9.7	3.8	44.6
300 Hz	11.5	82.7	3.2	2.7	25	3.5	12.5
800 Hz	19.6	70.2	1.7	8.5	33.1	3.7	8.5
1000 Hz	15.7	71.6	7.3	5.4	36	2.9	10
2000 Hz	14.7	60.3	3.6	21.4	28.3	2.7	15.7
3000 Hz	15.4	76.5	3.0	5.1	23.2	3.1	9.4

For samples produced in unipolar mode, as already reported in the literature, with the increased frequency applied, an increase in the amount of magnesium oxide is seen.[51] However, with the Rietveld refinement it is evident that the formation of MgO (a= 3.8 Å) is preferred with the increase in the frequency of pulses. The coatings

formed in bipolar mode presented an increasing percentage of MgO (a=4.2 Å) with increased frequency. Phases of $Mg_xP_yO_z$ were found in all films, however, the samples synthesized with 800 and 1000Hz exhibited a greater quantity of these crystalline phases. This situation indicates that PO_4^{3-} ions act effectively at intermediate frequency values, which can be related to the high energies resulting from relatively long pulse times.[51] The diffractograms of bipolar samples show a small protuberance in the region between 20-35º due to the formation of amorphous phases containing phosphorus.[51] The peaks of Mg_3PO_4 and $Mg_2P_2O_7$ present support this statement.

In the process of crystals formation, the constituent molecules of the electrolyte disperse randomly and, although not yet fully understood, it is believed that the molecules cluster in a semi-structured way and later reorganize to form a crystal. The driving force for the formation of crystals is Gibbs free energy, which is directly related to the temperature of the system. In this context, the frequency applied during the PEO process affects the temperature of micro-discharges and, consequently, the formation of MgO crystals. This concept can be observed in the degree of crystallinity of the oxide films, which increases with the increase of the applied frequency.

For samples prepared under unipolar conditions, high temperatures resulting from more intense discharges melt the Mg from the substrate and increase the diffusion of O^{2-} ions towards the metal, resulting in zones of molten material. High frequencies allow a longer interval between one micro arc and another, resulting in a longer time for the material to be cooled and its atoms to be organized in an organized and repetitive structure, thus forming a crystal. Subsequent strong discharges damage the previously formed crystals, which can be avoided by increasing the frequency which, as said before, provides smoother micro arcs. In conclusion, for unipolar current, the degree of crystallinity is driven by temperature.

The formation of MgO crystals in bipolar mode can be an effect not only of the temperature, but also of the increased concentration of ions in the diffusion layer. The saturation of OH^-, O^{2-} and PO_4^{3-} ions in the diffusion region (Figure 20) facilitates the nucleation reaction with molten magnesium from the metallic alloy. Blawert et al. (2006) reported that passivation due to the presence of KOH additive in the electrolytic

solution is responsible for the formation of MgO.[29] The saturation of phosphate ions in the diffusion layer is responsible for the crystallization of phases $Mg_2(PO_4)_3$ and $Mg_2P_2O_7$ and the increase in the number of these phases in samples of 800 and 1000 Hz, which can also be the result of high temperatures that facilitate the thermolysis of hydrated magnesium polyphosphates.[87] Similarly, thermolysis can be responsible for the dehydration of $Mg(OH)_2$, generating crystals of MgO.

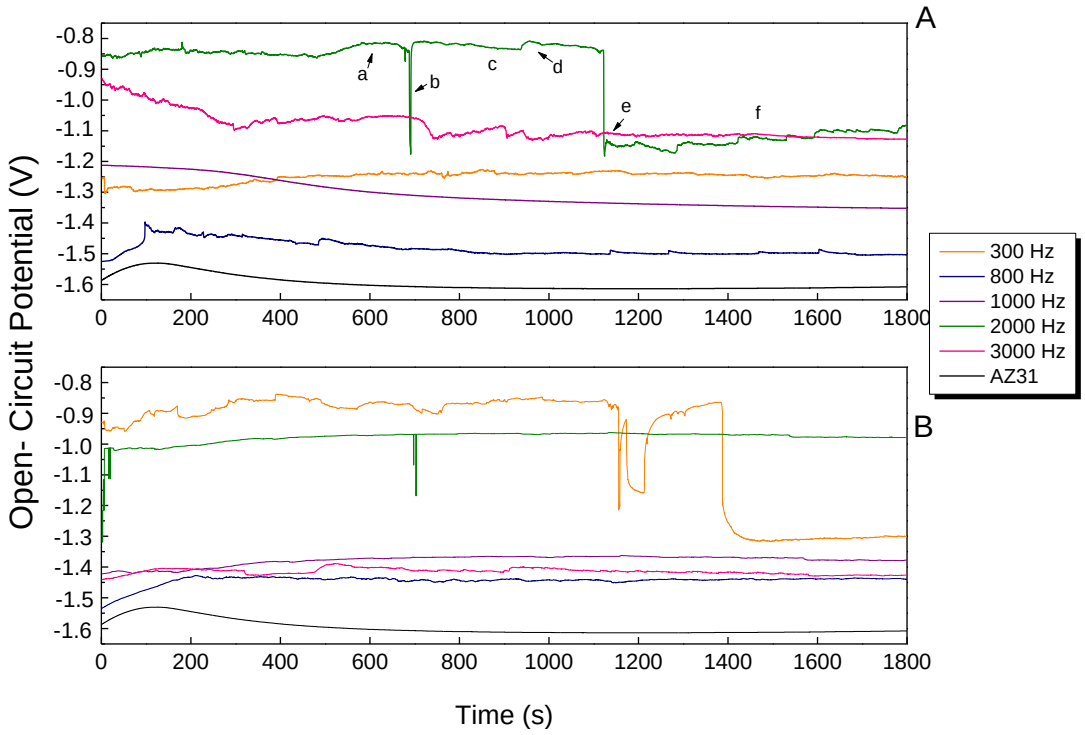
5.1.3 Corrosion Resistance

5.1.3.1 Open- Circuit Potential

OCP is the corrosion potential where cathodic and anodic electrochemical reactions assume a constant rate in aqueous medium.[52] This parameter can be used for a qualitative analysis of the corrosion process, since any reactive processes cause changes in potential values.

The OCP curves obtained from samples treated with pulse frequency variation, in unipolar and bipolar mode, in SBF, are shown in figure 23.

Figure 23. Open-circuit potential (OCP) curves of samples produced with frequency variation, in A) unipolar and B) bipolar mode. The measurements were performed in SBF.



The uncoated AZ31 alloy shows an increase in potential in the first 85 s, indicating an active behaviour of the substrate in SBF, where the Mg oxidizes in Mg^{2+}. This slight change towards the positive is due to the passivation of magnesium, resulting in a new MgO layer.[88] For the alloy-as received, a short Plateau effect is seen between 106 and 130 s, a consequence of passive oxide stabilization. However, after this period the OCP gradually decreases, showing the corrosion of the passive film between 131 and 759 s (-70mV). From this point on, the potential remains constant, allowing us to understand that MgO was hydrated, forming $Mg(OH)_2$ which is a more stable phase in corrosive environment.[88]

The 300 Hz samples, both unipolar and bipolar, have noble initial potentials, -1.25 V for unipolar and -0.94 V versus Ag/AgCl for bipolar. After having its superficial pores filled with electrolytes (between 74 and 385 s), the saturation inhibits the attack of SBF on the film, preventing the dissolution of stable MgO and stabilizing the system at approximately -1.24 V vs. Ag/AgCl. At the same frequency, with bipolar current, the most positive OCP (-0.94 V) can be attributed to the more uniform morphology of the coating surface, which has smaller and shallower pores, in addition to the lower

number of structural defects. The differences in morphology between unipolar and bipolar modes are shown in Figures 14 and 17.

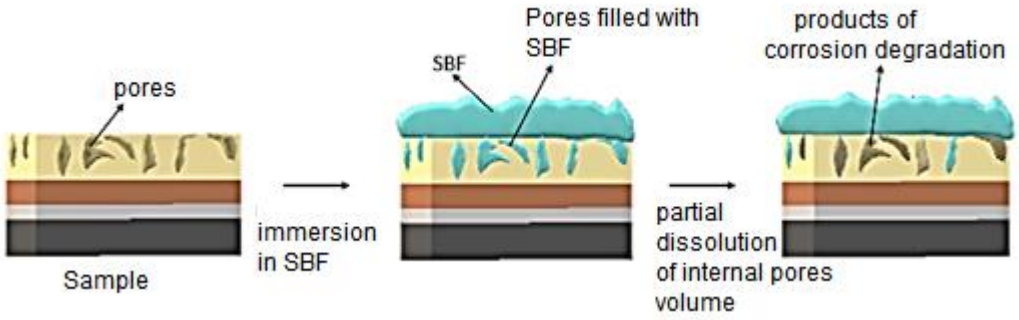
The films produced with 800 Hz, both in unipolar and bipolar modes, have the OCPs closest to the potential of the untreated alloy. The unipolar sample starts at -1.52 V vs, Ag/AgCl and follows the same trend as the alloy- as received. Passivation occurs in the first 110 s, and then the potential decreases to the negative region, stabilizing from 820 s. For 800 Hz bipolar, the initial potential is -1.53 V vs. Ag/AgCl and rises to more noble regions, around -1.43 V and remains in equilibrium until the end of the analysis, suggesting a good stability of the MgO formed in the first 215 s.

The sample produced with 1000 Hz and unipolar current reveals a contrary behaviour to previous cases, the OCP starts at -1.21 V vs. Ag/AgCl, decreases 110 mV and stabilizes from 845 s. This effect occurs due to the penetration of SBF through the oxide film pores and because of the instability of MgO.[40,88] The potential equilibrium, which lasts around -1.33V until the end of the experiment, is the result of blocking micro pores and defects by corrosion products, preventing the electrolyte from reaching the internal regions of the sample. A brief passivation of the surface occurs in the initial 428 s for the bipolar 1000 Hz sample, indicated by the slight increase in potential (0.5 mV). This new layer of passive oxide fills, paves, micro pores and other defects, preventing the passage of SBF and, consequently, inhibiting corrosion.

Both coatings produced with 2000 Hz have noble potential values, -0.85 V for unipolar and -1.31V vs. Ag/AgCl for bipolar, which already gives us the perception of increased corrosion resistance with increased frequency applied during PEO treatments. The unipolar coating has stable OCP up to 490 s, followed by a small increase of 40 mV and then a sharp drop. The same behaviour is observed between 697 s and 1129 s. In this context, the OCP fluctuations, demarcated by letters in the 2000 Hz curve (figure 23.a), are due to the following events: the pores of the outer layer are filled by the SBF, (a), which dissolves the inner part of the pores, (b), which present a large number of internal structural defects (cross-section shown in figure 19). After partial reductive dissolution, the corrosion products block the permeation of more electrolytes (c), briefly stabilizing the OCP. However, soon more SBF penetrates the film (d) and corrodes most of the coating (e). Subsequently, the successive saturation

of electrolytes and corrosion products generate a slight potential fluctuation (f) until the end of the analysis. The behaviour of the 2000Hz unipolar sample in SBF is illustrated in the figure 24.

Figure 24. Schematization of the pore filling by SBF and subsequent blocking of the pores by corrosion products.



Source: The Author.

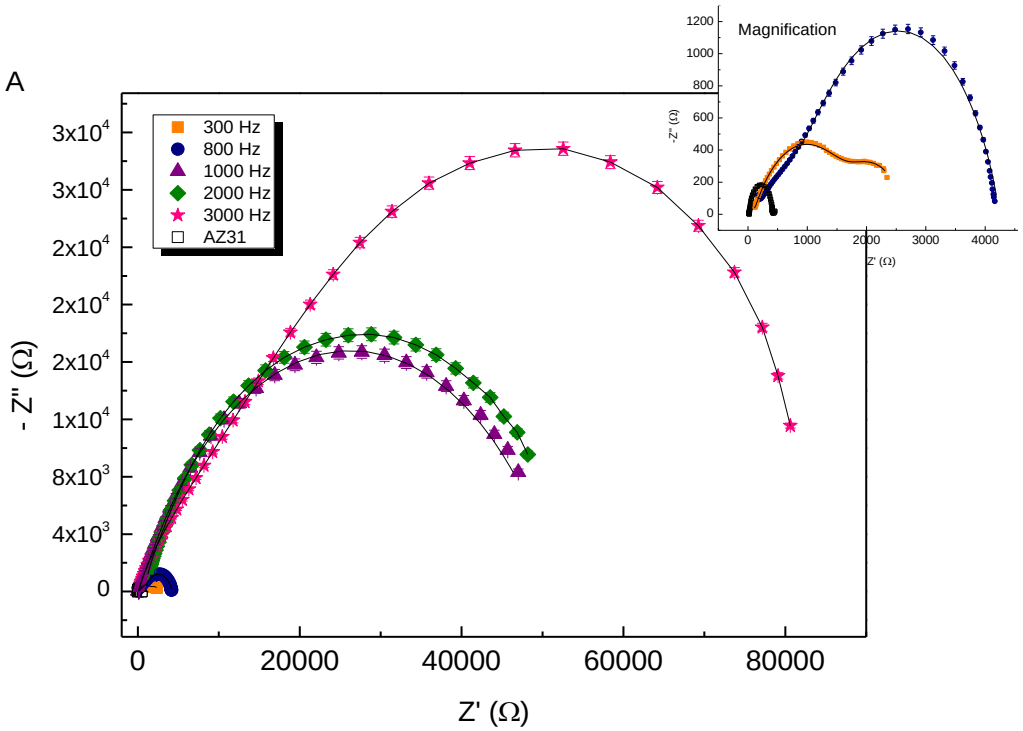
The same electrochemical processes displayed by the unipolar 2000 Hz coating are seen in the bipolar 300 Hz curve. However, small OCP fluctuations occur for a longer time before the potential drop (first partial reductive dissolution), when compared to the sample 2000 Hz unipolar (beginning of the curve to point a). This effect can be attributed to the smaller pore diameters and smaller number of structural defects on the bipolar film surface.

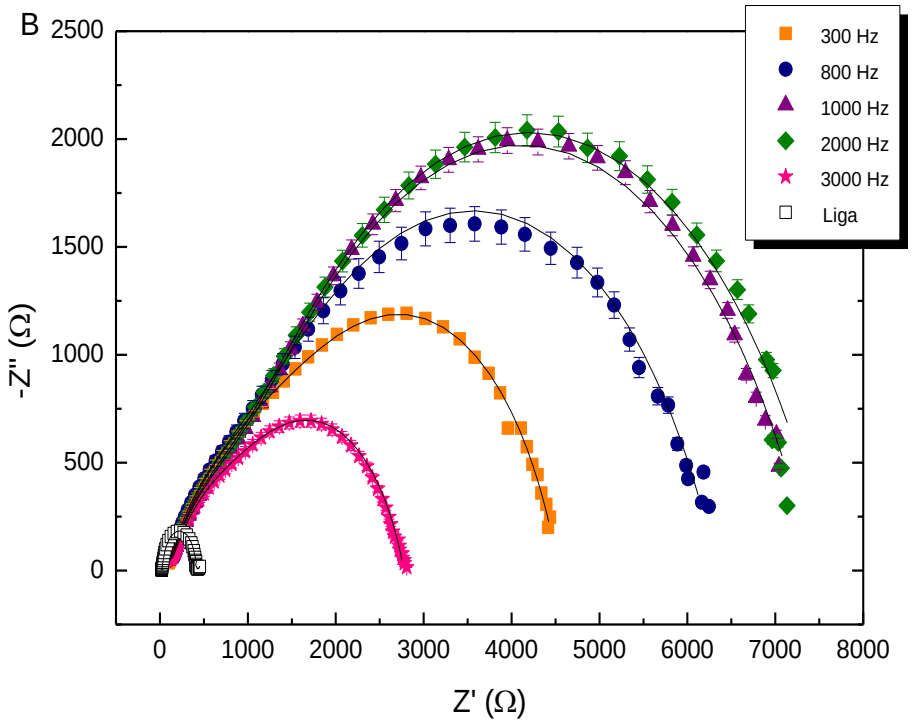
In unipolar conditions, the 3000 Hz sample starts with a higher potential (-0.093 V vs. Ag/Ag/Cl) in relation to the same frequency in bipolar mode (-1.44 V vs. Ag/AgCl). However, in both current modes the coatings show good chemical stability. In the first 297 s, SBF permeates the pores, however, without internal corrosion, thus creating a barrier against spare electrolytes. Low film dissolutions may be the reason for slight OCP oscillations between 297 and 1131 s.

5.1.3.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy

Nyquist plots, showing the real and imaginary impedances of the coatings formed with various frequencies are shown in figure 25.

Figure 25. Nyquist diagrams of the samples produced with frequency variation in unipolar mode a), and bipolar mode b). The solid lines indicate the curves fitted by electrochemical circuits.





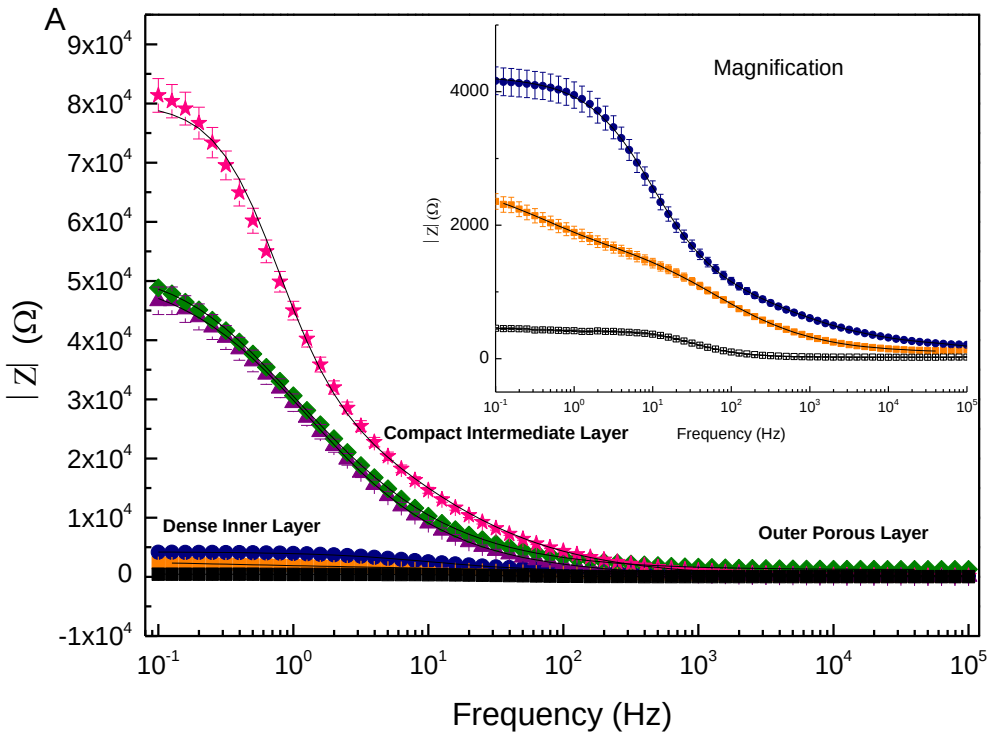
The uncoated alloy presents a semi-circle (magnification in diagram 25. a), whose small diameter demonstrates the low impedance of the film.[89] At low frequencies (LF) (3.1-0.3 Hz), a points scattering is observed as a result of the presence of some electrical charges on the surface, remaining from the corrosion reactions.[41] The samples of 300 and 800 Hz- unipolar indicate two capacitive arcs. For 300 Hz, the first semi-circle, at high frequencies (HF) is wider than the LF arc, pointing out that the layers, external and intermediate compact, are the major responsible for protection against chemical attacks. On the other hand, the second arc can be associated with the charge transfer in the region of the coating/substrate interface.[29] The films of 1000, 2000 and 3000 Hz unipolar form single arcs, whose diameters increase with the increase in frequency applied during electrolytic oxidation. This trend manifests the increased corrosion resistance of the samples with the increased frequency of pulses.

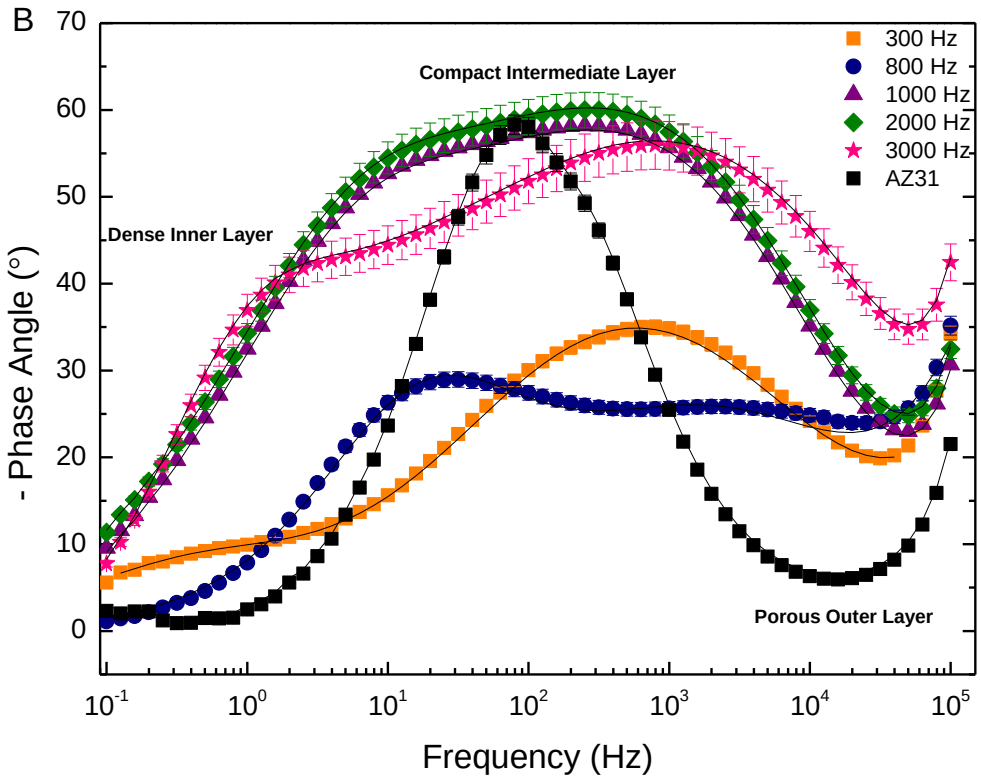
The films produced with different treatment frequencies with bipolar current (figure 25.b) are formed by a single arc that, as in unipolar mode, widen with increased pulse frequency, with the exception of 3000 Hz-unipolar. Although it is known that capacitive arcs are results of charges transfers and intrinsic effects of the coating, then,

it is not yet possible to reveal the electrochemical processes involved only by analysing the Nyquist diagrams.

The impedance module, |Z|, and the phase angle, θ, of the samples formed in unipolar current mode are shown in the figure 26.

Figure 26. Bode diagrams of the coatings produced with different frequencies, for unipolar current mode, a) impedance module and b) phase angle. The solid lines indicate the curves fitted by electrochemical circuits.





Since, for the Bode diagram, the HF data are from the outer layers of the films and the LF impedances are designated for the inner layers, their study allows a better understanding of the protective performance of the coatings produced by PEO.

The AZ31-untreated alloy has the lowest impedance value around 435Ω, revealing its very low corrosion resistance. Once immersed in SBF, the corrosion process occurs by the reactions previously presented in equations 5, 6, 7 and 47. [90,91]

Chemical dissolution of the alloy is inevitable when immersed in SBF, resulting in spontaneous surface corrosion (equation 5), forming Mg^{+} anions. These ions, due to their high reactivity, are oxidized to Mg^{2+} by hydrogen evolution reactions (represented by $H_2\uparrow$). Taking into account that the reaction rate of anodic dissolution is the determining rate in the process, the concentration of Mg^{+} is lower than the concentration of Mg^{2+} ions. [91]

At the very first moments of the metal immersion in SBF, a layer of $Mg(OH)_2$ is formed under the substrate. This film becomes thicker over time, since the free areas of the alloy are gradually covered and the electrolytes penetrate through the film.[90]

However, the chloride ions, Cl^-, present in the solution tend to corrode the $Mg(OH)_2$ film following the reaction: [15,90,91,92]

$$Mg(OH)_2 + 2Cl^- \rightarrow Mg(Cl)_2 + 2OH^-$$

At this stage, the processes of formation and dissolution of $Mg(OH)_2$ are balanced to a critical point where compact film stops growing. The structural defects of the surface then make the substrate vulnerable, leading to corrosion of the alloy-as received.[90] Observing the Bode diagram, the high frequency region ($4x10^4$ - 10^5 Hz) indicates the corrosion resistance of the alloy AZ31 without treatment. Between 42,706 and 46,009 Hz, the slight increase in impedance can be attributed to the gradual formation of magnesium hydroxide. This new film increases the alloy's |Z|, maintaining its integrity until the end of the experiment.

As shown in the Nyquist diagrams (figure 25.b), the graphs of |Z| point to the increase in impedance as the treatment frequency increases. The same effect was observed by Song et al.[23,93] Despite the low value of |Z| (2,270 Ω), the coating with 300 Hz - unipolar, already indicates a corrosion resistance much higher than the alloy-as received. Increasing the pulse frequency to 800 Hz, the impedance rises to 4,5700 Ω and analysing its graph of phase angle (figure 26.b) it is evident the difference in anti-corrosive behaviour in relation to the sample 300 Hz-unipolar. All the curves of θ were derived for a better understanding of their behaviour.

According to figure 26.a), the maximum point of the phase angle of the 800 Hz-unipolar sample, 28º, is in the region of medium/low frequency (52 -13Hz). This behaviour indicates that the compact intermediate layer acts as the main barrier against corrosive species.

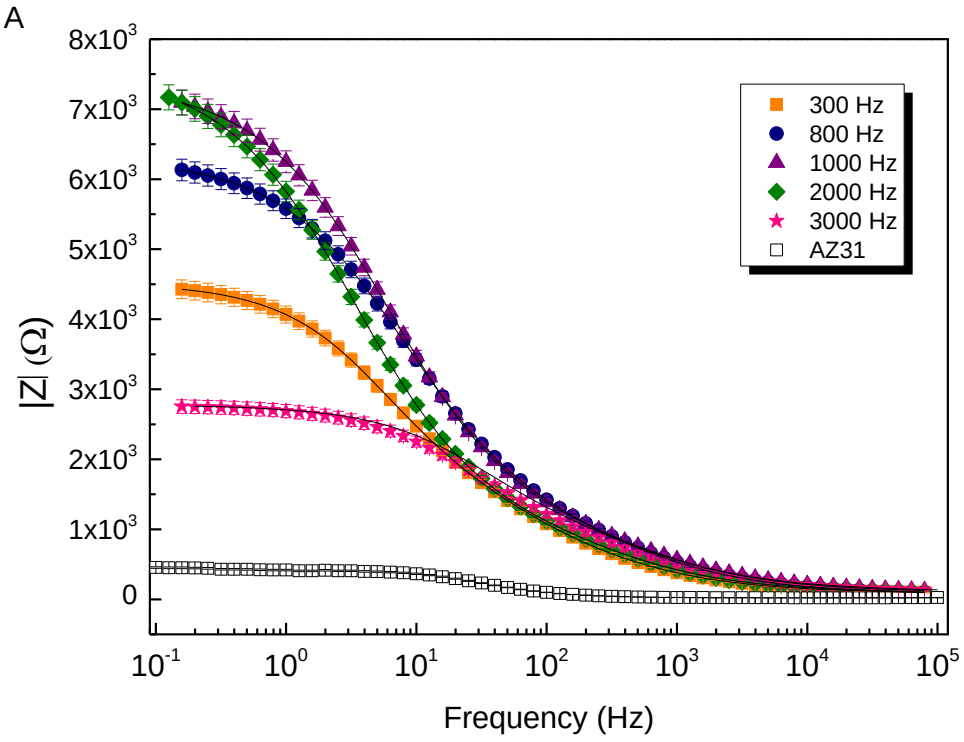
Coatings created with 1000 and 2000 Hz, in unipolar mode, have values of |Z| very close, 46,000 Ω for 1000 Hz and 49,000 Ω for 2000 Hz. Their phase angles are also similar, with maximums of 58º and 60º for 1000 and 2000 Hz, respectively. The 3000 Hz unipolar sample has the highest impedance value, 81,700 Ω, proving to be the best treatment frequency option for unipolar current.

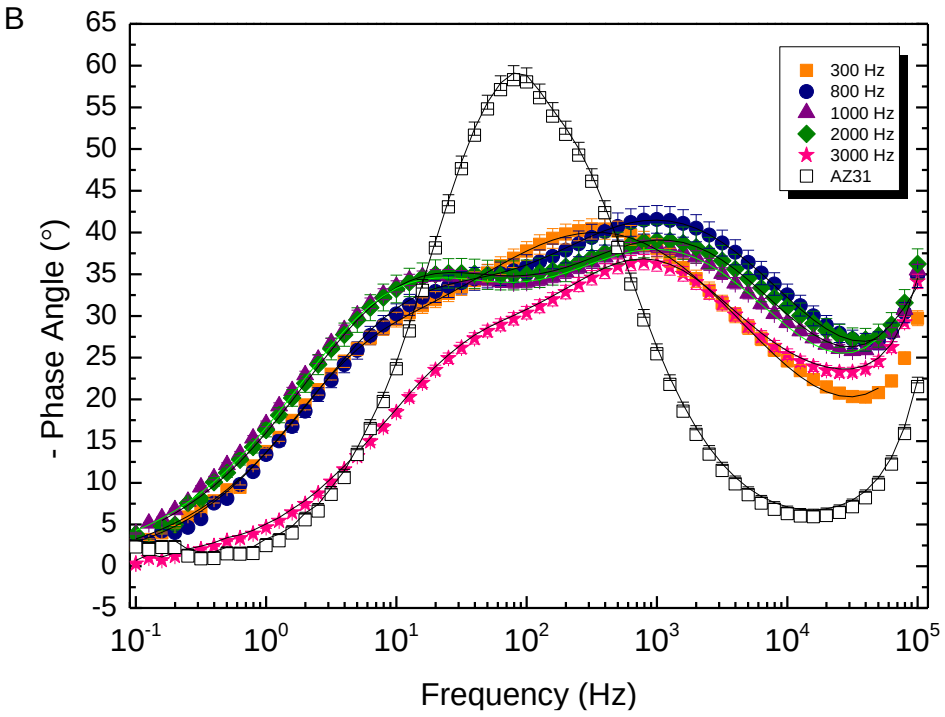
The corrosion resistance of a coating is governed by its thickness, surface morphology and chemical composition.[3,27,42,43,46,52,83,86] As shown in figure 18.a), the

coating thickness increases with the increase in treatment frequency, corroborating the growth of impedance for unipolar samples.

Porosity and structural defects facilitate the entry of corrosive electrolytes into the film, accelerating the corrosion process. However, as can be seen in table 6, the porosity of unipolar coatings increases with the frequency applied. In this context, it can be justified the increase of |Z| by the high thickness of the porous external layer, being necessary a longer time for the internal volume of the pores to be saturated with SBF. This behaviour is justified by the impedance curves, which point constant values for a wide frequency range (10^5- 10^2 Hz).[35]

Figure 27. Bode diagrams of the samples produced with different pulse frequencies, in bipolar mode. a) Impedance module and, b) phase angle.





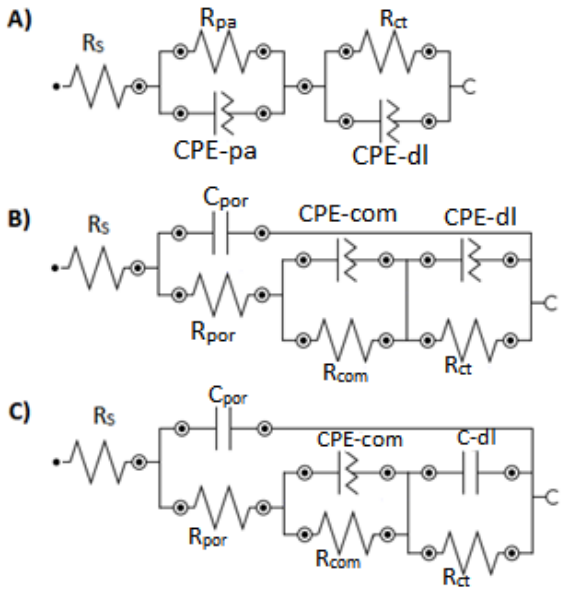
Except for the 3000 Hz bipolar sample, the increase in impedance is observed with the increase in frequency applied during electrolytic oxidation. The 300 Hz-bipolar coating indicates |Z| of 4,420 Ω, a value slightly higher than the same frequency in unipolar mode. This behaviour can be attributed to the bipolar coating thickness, 800 Hz, which is almost double that of the unipolar coating. Films produced at 800, 1000 and 2000 Hz have impedances of 6,161; 7,040 and 7,264Ω, respectively. Contrary to expectations, the bipolar 3000Hz coating showed |Z| of 2,723 Ω. The intense drop in impedance can be related to the high density of pores (13.46% of the surface area) and cracks (figure 17.e). Its phase angle shows a maximum of 36º in the high-frequency region.

The impedance spectra were also analysed through electrochemical circuits fitting, (CEQ), allowing a quantitative view of the electrochemical processes involved. In the literature, for materials treated by PEO, CEQ with two time constants are widely used.[22,27,42,46,90] However, Gu et al. proposed more complex circuits, formed by three time constants.[3,22,43] In the present study, several electrochemical circuits were used in order to ensure the best fit, lower values of χ^2 and percentage of error of each element, and represent electrochemical processes that correspond to the system

reality. The CEQs used for the samples treated with pulse frequency variations are shown in figure 28.

Figure 28. Electrochemical circuits used in the analysis of samples treated with pulse rate variations

.



Source: The Author.

The electrochemical circuit A) represents the corrosion process of the untreated AZ31 alloy. Equivalent to other circuits, Rs, refers to the solution resistance (SBF) between the sample and the reference electrode. R_{pa} and CPE-pa are related to the naturally formed passive oxide film on the substrate. The charges transfer resistance in the double-layer region, which corresponds to the thin and dense film at the alloy / compact inner layer interface (or native oxide), is named R_{ct}, while CPE-dl reports the dispersed capacitance of this region. For CEQs B and C, R_{por} and CPE-por, they illustrate the resistance and capacitance of the porous outer layer. The properties of the compact intermediate layer are described by R_{com} and CPE-com. The constant phase element (CPE) expresses the surface reactivity, roughness, porosity, and current and potential distribution associated with the sample geometry.[41,42,90] Considering the coatings heterogeneity and the distribution of relaxation times, the replacement of an absolute capacitor element by a CPE allows a better fit between experimental and theoretical data. Depending on the value of the index, *n*, the CPE

may present a purely resistive behaviour (n=0), a purely capacitive behaviour (n=1), species diffusion (n=0.25-0.5) or inductive behaviour (n=-1).[42] For all the coatings in the treatment frequency variation series, whether in unipolar or bipolar mode, the *n* value varied between 0.54 and 0.89, pointing to poor film uniformity.[94] In order to expand the exploration of the results obtained, CPE was converted to capacitance, *C*, by means of a capacitance.,

$$C_x = \frac{(R_x.CPE_x)^{1/n}}{R_x} \quad (48)$$

where, *R* is the resistance, CPE, is the constant phase element, and, *n* is the CPE index.[95,96,97,98,99]

The values of the electrochemical circuit components obtained by the alloy AZ31- as received curve fitting, as well as the error and χ^2 are shown in table 10.

Table 10. AZ31 alloy curves fitting by equivalent circuit results.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{pa} (Ω/cm^2)	C_{pa} (nF/cm^2)	R_{ct} (Ω/cm^2)	C_{dl} (nF/cm^2)	χ^2
Alloy AZ31	20 (± 0.08)	401.36 (±2.76)	$1.88x10^4$ (±556)	123.0 (±10.1)	321 (±28.5)	$2.8x10^{-3}$

R_s does not represent any process involving the electrode, and its value depends mainly on the geometry of the electrochemical cell.[42] In the studied of CEQ, R_s was set at 20 Ω, by the conductivity of the solution determined before the corrosion test. The low value of R_s indicates the high electrical conductivity of SBF.[22] As previously described, as soon as it is immersed in SBF, a $Mg(OH)_2$ film is formed, preventing the penetration of electrolytes through the substrate. This trend is observed by R_{pa}, which is approximately four times higher than the alloy strength, R_{ct}, validating that the passive oxide layer is the most responsible for the increase in the alloy corrosion resistance. For time constant distributions where the dielectric constant is independent of the position, the capacitance can be related to the thickness of the films by,[97,99]

$$C_{eff} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon A}{d} \quad (49)$$

being, ε_0, the vacuum permittivity (8,854x10^{-14} F/cm), ε, is the dielectric constant of MgO (ε= 10),[99] *A*, is the area e, *d*, the thickness. Through this relationship it is possible to know the thickness of each layer of the coating. Thus, the alloy-as received presented an extremely thin layer of passive oxide, 4.23x10^{-9} nm, justifying its poor corrosion resistance. Obviously, this calculated thickness is an estimation, since the capacitance collected is limited by the resolution of the equipment.

The Z curves of the coatings produced with 300 and 800 Hz-unipolar were fitted through circuit 26.b), while for 1000, 2000 and 3000 Hz-unipolar, better results were obtained by CEQ 38.c). The results obtained are indicated in table 11.

Table 11. Results of equivalent circuits fitting of samples created with different frequencies of treatment in unipolar mode.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{por} (Ω/cm^2)	C_{por} (nF/cm^2)	R_{com} ($k\Omega/cm^2$)	C_{com} ($\mu F/cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega/cm^2$)	χ^2
300 Hz	20 (±0.08)	79.0 (±1.6)	6.5 (±0.09)	0.93 (±0.02)	2.15x10^4 (±66.6)	2.0 (±0.06)	1.6 (±0.01)	10^{-3}
800 Hz	20 (±0.08)	181.0 (±8,.7)	4.4 (±0.4)	3.2 (±0.08)	6.4 (±0.18)	0.33 (±0.008)	0.8 (±0.02)	10^{-3}
1000 Hz	20 (±0.08)	52.3 (±3.3)	4.2 (±0.15)	47.1 (±2.8)	3.1 (±0.13)	0.09 (±0,002)	5.0 (±0.1)	10^{-3}
2000 Hz	20 (±0.08)	51.4 (±1.0)	4.4 (±0.2)	47.15 (±1.8)	3.14 (±0.06)	0.035 (±0.004)	5.3 (±0.12)	10^{-3}
3000 Hz	20 (±0.08)	110.0 (±13.0)	8.0 (±0.4)	79.0 (±1.5)	4.5 (±0.26)	3.3 (±0.1)	10.2 (±0.17)	10^{-3}

Through the impedance curves fitting, it can be seen that the porous outer layer has little effect on the corrosion resistance, and the low R_{por} value, is associated with the pores filled by SBF.[29] The higher R_{por} value of the sample 800 Hz-unipolar can be justified by the larger pore diameters. The physical meaning of R_{por} is given by,

$$R_{por} = \rho \frac{d}{A} \quad (50)$$

where ρ is the resistivity of the electrolytes into the pores, *d*, e, *A*, are the average depth and diameter of the pores, respectively.[86,93] Thus, it is evident that the larger the

pore, the smaller R_{por}. The high value of C_{por} for 3000 Hz - unipolar can be associated with the greater number of pores present on the surface of the coating.[88]

The intermediate layer, R_{com}, proved to be more effective as a protective barrier against SBF permeation, and for all samples, the compact intermediate layer showed greater resistance when compared to R_{por}. Except for the 3000Hz-unipolar, R_{com} increases with the increase in the treatment frequency, which can be related to the increase in film thickness. According to Ko et al. (2010), the increase in the percentage of MgO phase in the coating structure optimizes the corrosion resistance of the material.[25] Considering that low pulse frequencies imply more intense discharges, the lower the frequency applied, the more porous the intermediate layer will be. This behaviour justifies the low resistance of the intermediate layer of the coating formed with a frequency of 300Hz in unipolar current mode. In this same context, high C_{com} values are observed, indicating a higher number of pores covered with $Mg(OH)_2$.[100] The 3000 Hz-unipolar coating exhibits the lowest R_{com}, but has the highest R_{ct}, elucidating that the inner layers have the main role in the corrosion resistance of the sample. In spite of being thinner, when compared to 1000 and 2000 Hz films, the 3000 Hz sample has a higher quantity of MgO crystals and, consequently, a higher degree of crystallinity. The increased crystallinity provides greater compaction of the structure, making it difficult to permeate the SBF electrolytes. The charges transfer resistance is the determining parameter in the electrochemical behaviour of the samples. The higher the R_{ct}, the higher the corrosion resistance, therefore, 3000 Hz is presented as the best treatment frequency for unipolar current. This conclusion validates the observations made from the electrochemical impedance graphs.

The impedance graphs of the coatings created with pulse frequency variation, in bipolar voltage mode, were fitted using circuit 28.b). The results are shown in the table 12.

Table 12. Results of equivalent circuits fit of samples created with different frequencies of treatment in bipolar mode.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{por} (Ω/cm^2)	C_{por} (nF/cm^2)	R_{com} ($k\Omega/cm^2$)	C_{com} ($\mu F/cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega/cm^2$)	χ^2
300 Hz	20 (±0.08)	7.0 (±2.5)	10 (±0.1)	2.7 (±0.05)	21 (±0.3)	2.3 (±0.05)	1.7 (±0.1)	10^{-4}
800 Hz	20 (±0.08)	71.5 (±1.6)	12 (±0.6)	5.2 (±0.06)	7.8 (±0.2)	88 (±5.5)	1.1 (±0.09)	10^{-3}
1000 Hz	20 (±0.08)	103 (±1.4)	10 (±0.2)	6.4 (±0.06)	8.6 (±0.8)	0.73 (±0.03)	0.8 (±0.03)	10^{-4}
2000 Hz	20 (±0.08)	96.5 (±1.4)	10 (±0.2)	8.1 (±0.4)	0.7 (±0.03)	7.6 (±0.2)	6.6 (±0.1)	10^{-3}
3000 Hz	20 (±0.08)	109.7 (±2.7)	9.1 (±0.2)	1.7 (±0.13)	7.0 (±0.5)	0.83 (±0.03)	0.95 (±0.02)	10^{-4}

The coatings produced with low treatment frequencies, in bipolar mode, present lower R_{por}, in comparison with the samples 300 and 800 Hz-unipolar. On the other hand, for samples 1000, 2000 and 3000 Hz, R_{por} is higher than for the same frequencies with unipolar current. This behaviour is justified by the higher number of pores present and filled by SBF. The intermediate layers present higher resistance to the passage of electrolytes. As the 300 and 800 Hz bipolar R_{com} are larger than the R_{com} in unipolar mode, it is understood that there are more internal pores. The high values of C_{com} corroborate this situation. When compared to the same frequencies in unipolar current series, R_{com} presents much lower values, which can be justified by the higher number of pores. Thus, its barrier effect against corrosive electrolytes is mainly attributed to the greater thickness of bipolar films. The application of an electric field to the system generates the transfer of electrons between the solution and the work electrode. This effect results in the formation of a double layer at the coating/alloy interface.[101] The sample produced with 2000 Hz, in bipolar mode, presented the highest R_{ct}, presenting as the best pulse frequency option for the conditions employed during electrolytic oxidation. Together with the high thickness of the 2000 Hz bipolar coating, the high degree of crystallinity differs from the higher compaction for the structure of this film. Srinivasan et al. (2010) reported that the crystalline phase is an important factor in increasing the corrosion resistance of the AM50 alloy, and the ferringtonite phase plays an important role as a barrier.[51] Thus, the presence of a good amount of $Mg_3(PO_4)_2$ in the sample created with 2000 Hz and bipolar current also contributes to its high impedance value.

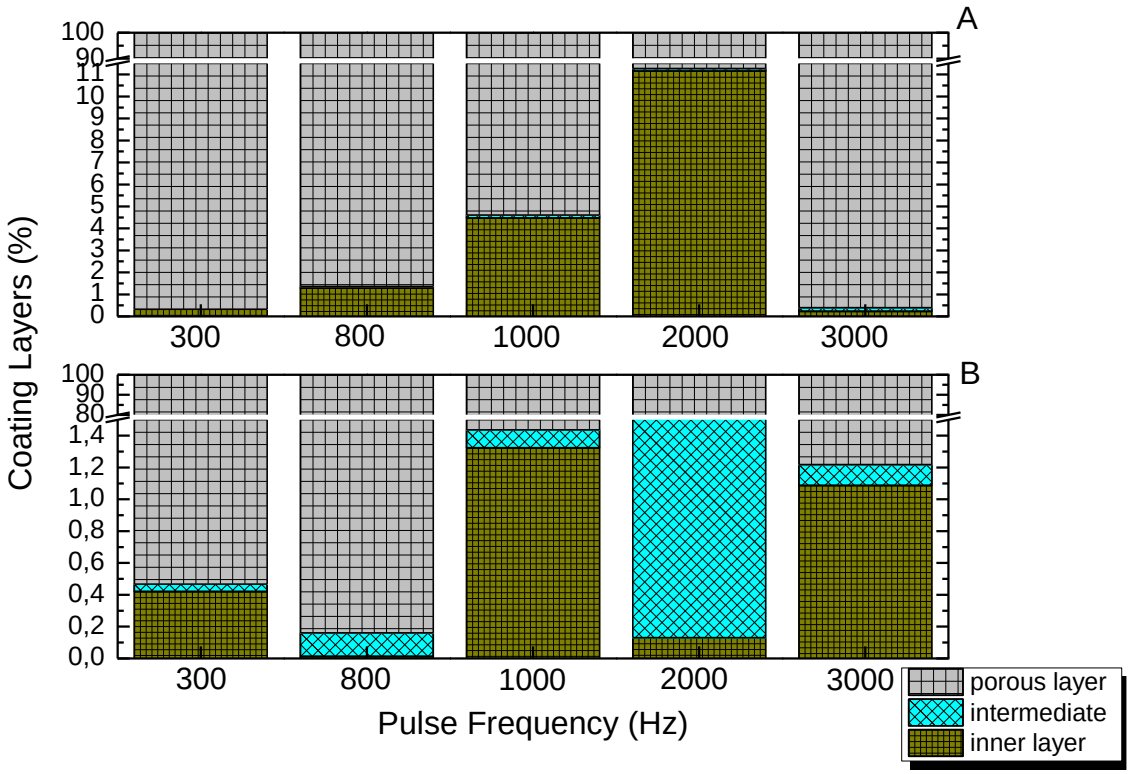
The thickness of each constituent layer of the coatings was calculated by equation 49. For this calculation, the dielectric constant, ε, was determined by Electrical Impedance Spectroscopy (EI) and these values are shown in table 13. The dielectric constant of the crystalline MgO is equivalent to 10 F/m, however, the coatings produced in this work presented other crystalline phases, besides structural defects, causing the variation of the magnitude ε. Zimmer et al. (2017) obtained dielectric constants higher than the crystalline MgO and suggested that these deviations were caused by low crystallinity and high roughness of the coatings.[99]

Table 13. Dielectric constants of the coatings, created in unipolar (blue) and bipolar (red) mode, with pulse rate variation.

Unipolar	Dielectric Constant (F/m)	Bipolar	Dielectric Constant (F/m)
300 Hz	42.6	**300 Hz**	41.9
800 Hz	23.2	**800 Hz**	72.6
1000 Hz	82.9	**1000 Hz**	55.2
2000 Hz	23.6	**2000 Hz**	972.0
3000 Hz	53.7	**3000 Hz**	41.6

The thicknesses of each layer of the coatings are presented in the figure 29.

Figure 29. Thickness of the constituent layers of the coatings created with pulse rate variation, a) unipolar mode, and, b) bipolar mode.



The thickness values calculated from the impedance data should be interpreted as the thickness of an area of high resistivity that can be detected by EIS.[97] Furthermore, considering the fact that the corrosion reactions lead to the dissolution and mass loss, the thicknesses presented in figure 29 are an estimate after 30 minutes of immersion in SBF.

During electrolytic oxidation, type B discharges lead to film growth; however, when a critical thickness is reached, the discharges stop optimizing and partially destroy the films.[102] This results in a thick porous outer layer, a fact validated by the results shown in figures 14.c) and 17.a).

Under unipolar conditions, the intermediate and inner layers become denser as the treatment frequency increases, with the exception of 3000 Hz, which may be a result of the longer cooling time interval of the molten oxide. The 3000Hz unipolar coating consists of a thick porous outer layer, with high internal volume (high R_{por}) pores paved by MgO and Mg(OH)2. When the SBF electrolytes pass through the

porous layer, they reach a thick and compact intermediate layer, preferably formed by crystalline MgO. The MgO film of the 3000 Hz sample at the substrate/intermediate layer interface proved to be the thickest of the unipolar series, attributing a high change transfer resistance to the material.

The coatings produced in bipolar mode have thicker compact intermediate layers in relation to their unipolar pairs, which is justified by the reduction of the intensity of the discharges and by the increase of the half-cycle off, which leads to the increase of the oxide cooling time. The smaller thickness of the outer layer is a consequence of thin and shallow pores covered during the OCP measurement period. The 2000 Hz bipolar sample presented a thick porous external layer and a dense compact intermediate layer of low porosity and high resistance (8.14 kΩ/cm^2). In spite of being the thinnest, the inner layer was highly resistant to the passage of SBF (6.6 kΩ/cm^2), which suggests a high crystallinity of this region.

In this scenario, it is possible to verify that the thickening of the intermediate and internal compact layers are positive parameters for the improvement of the corrosion resistance of Mg alloys treated by PEO.

Polarization resistance can be obtained through the non-linear fitting of minimum squares, and is a parameter commonly used in the evaluation of corrosion resistance.[3,4,22,41] Often R_p is taken as R_{ct}, a serious mistake that compromises the reliability of some studies. R_{ct} measures current changes caused by double-layer potential oscillations, keeping surface conditions constant.[103] That is, R_{ct} is a pure resistance that manifests the heterogeneous kinetics of double-layer charge transfer.[67] On the other hand, R_p measures the resistance to current passage when the potential is applied slowly leading to changes in the surface.[103] Polarization resistance was calculated by the equation adapted from Gao et al (2014),41 and King et al (2014)[104] for the CEQ used in this work,

$$R_p = \left(\frac{1}{R_{por}+R_{com}+R_{ct}}\right)^{-1} \quad (51)$$

For the untreated AZ31 alloy, R_p was determined by,

$$R_p = R_{pa} + R_{ct} \quad (52)$$

According to Macdonalds and Barsoukov, (2005) the data used to determine R_p are independent of the technique used for measurement, making it possible to calculate R_p by various methods, which gives greater reliability to the proposed mechanisms.[62] The Nyquist diagrams, as well as the electrochemical circuits, were used to determine R_p. [62,67,104] The use of the Kramers-Krönig transform (KK) validates the data of |Z| for a linear system with a long frequency range, by:

$$R_p = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z''(X)}{X} dx \qquad (53)$$

where X is the frequency.[62] The validation of CEQ fitting settings was performed through KK, and R_p was calculated from the intersection of the Z'' axes (Nyquist), at points of high and low frequencies. The accuracy of the KK is valid when the error between the experimental and "transformed" data is <1%. The R_p values are shown in figure 30 and the error values are shown in the table 14.

Figure 30. Polarization resistance of the coatings formed with pulse frequency variation.

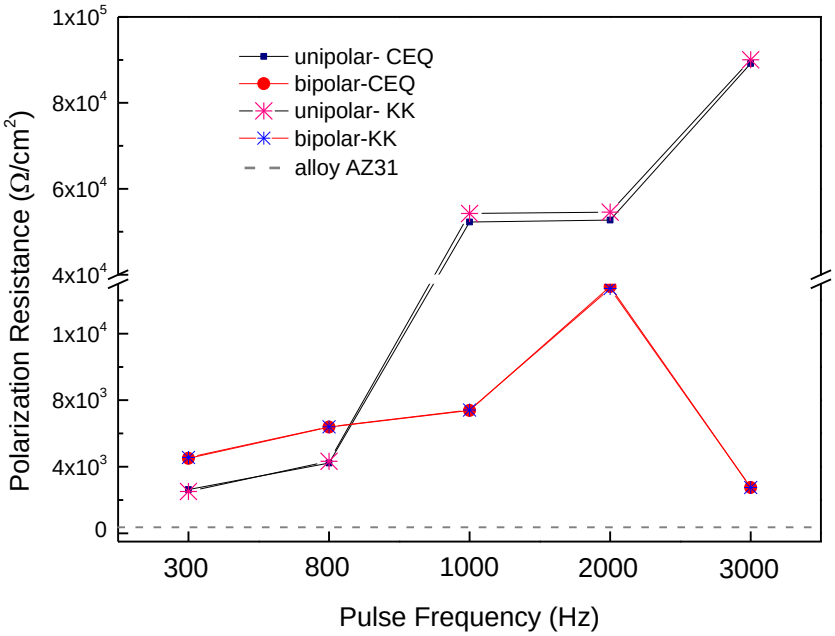


Table 14. Errors of the Kramers-Krönig transform for samples produced with variation in pulse frequency, by unipolar (blue) and bipolar (red) mode.

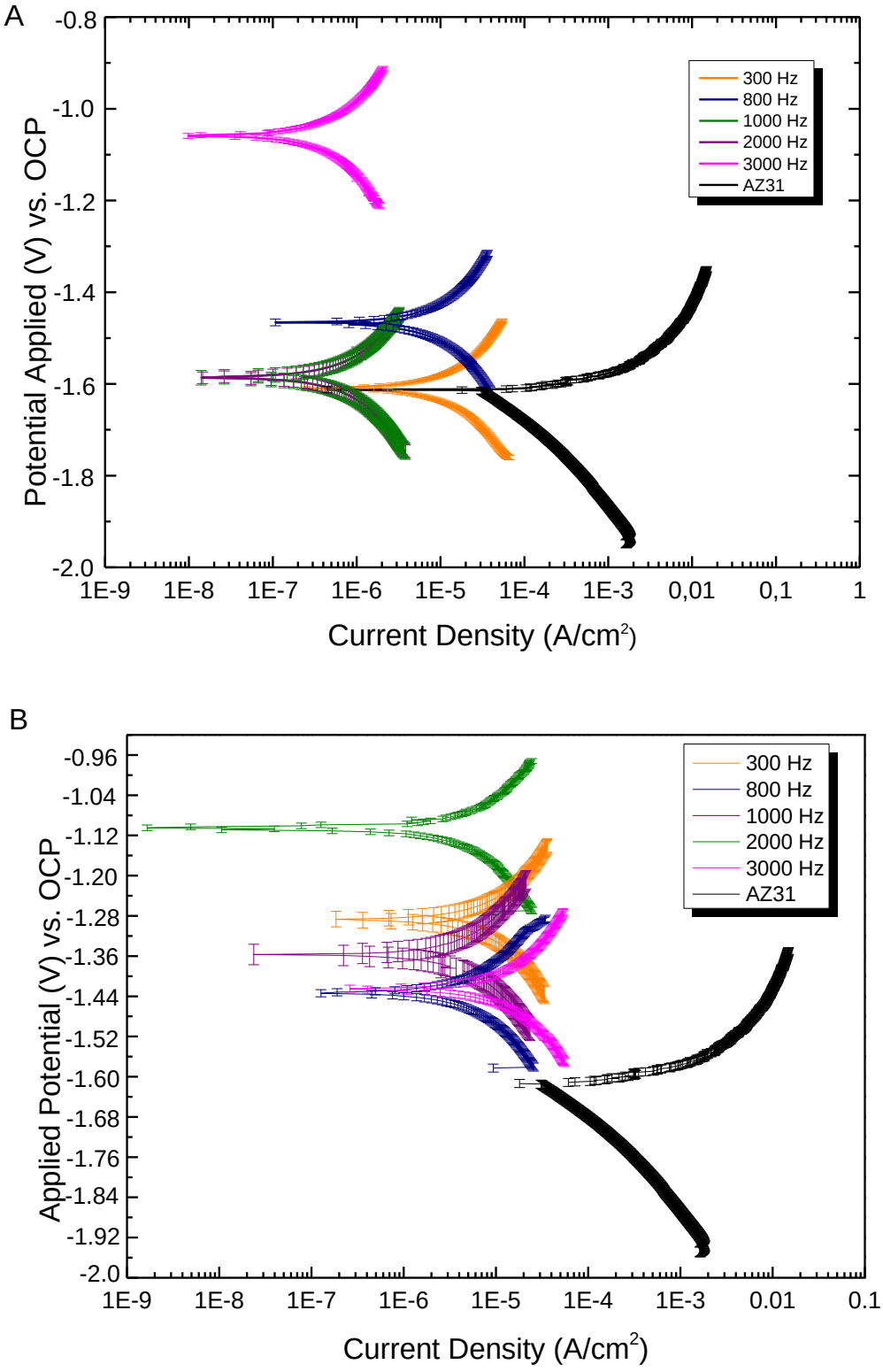
	Error Z' (%)	Error Z'' (%)	Error Z' (%)	Error Z'' (%)	Z' X^2	Z'' X^2	Z' X^2	Z'' X^2
300 Hz	0.0039	0.011	0.0016	0.0041	$1.8x10^{-9}$	$1x10^{-9}$	$7x10^{-10}$	$1x10^{-9}$
800 Hz	0.0015	0.0041	0.0021	0.004	$6x10^{-10}$	$9x10^{-10}$	$8x10^{-10}$	$1x10^{-9}$
1000Hz	0.0021	0.004	0.0018	0.004	$8x10^{-10}$	$2x10^{-9}$	$8x10^{-10}$	$1x10^{-9}$
2000Hz	0.0024	0.004	0.001	0.003	$8x10^{-10}$	$1x10^{-9}$	$4x10^{-10}$	$1x10^{-10}$
3000Hz	0.0017	0.0024	0.0025	0.009	$5x10^{-10}$	$6x10^{-10}$	$1x10^{-10}$	$1x10^{-9}$

The differences between the R_p values calculated by equation 66 and by KK are minimal, suggesting the high reliability of the CEQ fitting.[104] For low frequencies of treatment, the bipolar current regime produced films with higher R_p, while for high frequencies, higher R_p are observed for unipolar current. With the exception of the 3000Hz-bipolar sample, the increase in R_p is caused by the increased frequency of pulses. Comparing the two current regimes, it is evident that the coatings formed in unipolar mode are more efficient against corrosion.

5.1.3.3 Potentiostatic Polarization

Figure 31 shows the polarization curves of the coatings formed with different treatment frequencies.

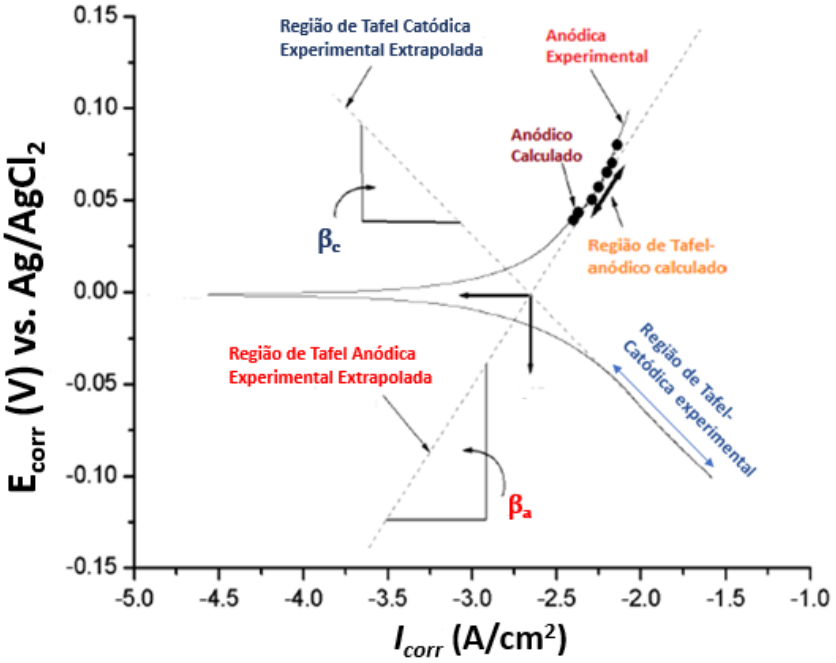
Figure 31. Potentiostatic polarization curves of the coatings formed with different treatment frequencies in a) unipolar, and b) bipolar mode.



As seen in the polarization curves, all coatings present anodic displacements of the corrosion potential, E_{corr} suggests that the OCP corresponds to E_{corr}. All the films formed by PEO also presented overpotentials higher than the alloy as received, indicating that the rates of oxidation and reduction reactions were delayed.[101]

In the present study, it is evident the lack of linearity in the anodic part of the curve, required for extrapolation of Tafel. This situation is a consequence of the roughness, porosity and shape of the coatings. The compensation of the lack of linearity was performed according to the procedure proposed by Amin et al (2014).[101]

Figure 32. Extrapolation of the cathodic and anodic regions of Tafel for curves with absence of linearity.



Source: Image taken from reference [101].

In this method, the cathodic and anodic part lines are extended to the potential below the corrosion potential. The current density, i_{corr}, is determined by,

$$i_{corr} = i_a - |i_c| \tag{54}$$

where, i_a is the current of the anodic region and, i_c, cathodic current.[101]

The electrochemical corrosion kinetics parameters of the uncoated AZ31 alloy and the samples produced with varying pulse frequencies are shown in Tables 15, 16 and 17.

Table 15- Electrochemical kinetics parameters determined by Tafel extrapolation of the alloy AZ31.

AZ31-as received	$\lvert\beta_a\rvert$ ***(V/dec)***	$\lvert\beta_c\rvert$ ***(V/dec)***	i_{corr} ***(A/cm²)***	E_{corr} ***(V)***	R_p ***(Ω/cm²)***
	0.33	0.1621	4.55×10^{-5}	-1.61	262.03

Table 16- Electrochemical kinetic parameters determined by Tafel extrapolation of the coatings formed with variation of pulse frequencies - unipolar.

Unipolar	$\lvert\beta_a\rvert$ ***(V/dec)***	$\lvert\beta_c\rvert$ ***(V/dec)***	i_{corr} ***(A/cm²)***	E_{corr} ***(V)***	R_p ***(Ω/cm²)***
300 Hz	0.23	0.206	1.16×10^{-5}	-1.60	4.05×10^{3}
800 Hz	0.025	0.021	9.13×10^{-7}	-1.46	5.5×10^{3}
1000 Hz	0.030	0.024	8.87×10^{-8}	-1.58	4.7×10^{4}
2000 Hz	0.030	0.028	9.59×10^{-8}	-1.58	5×10^{4}
3000 Hz	0.16	0.20	3.15×10^{-7}	-1.05	1.32×10^{5}

Table 17- Electrochemical kinetic parameters determined by Tafel extrapolation of the coatings formed with variation of pulse frequencies - bipolar.

Bipolar	$\lvert\beta_a\rvert$ ***(V/dec)***	$\lvert\beta_c\rvert$ ***(V/dec)***	i_{corr} ***(A/cm²)***	E_{corr} ***(V)***	R_p ***(Ω/cm²)***
300 Hz	0.06	0.054	2.09×10^{-6}	-1.28	5.9×10^{3}
800 Hz	0.132	0.165	3.8×10^{-6}	-1.43	8.4×10^{3}
1000 Hz	0.018	0.015	3.67×10^{-7}	-1.35	1.0×10^{4}
2000 Hz	0.01	0.0098	1.48×10^{-7}	-1.10	1.45×10^{4}
3000 Hz	0.029	0.033	1.73×10^{-6}	-1.42	3.9×10^{3}

The polarization resistance, R_p, was determined by the Stern-Geary equation,[68]

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot |\beta_c|}{2{,}3 . i_{corr} \cdot (\beta_a \cdot |\beta_c|)} \quad (55)$$

At 25ºC, in pure water, magnesium has a corrosion potential of -2.37 V [105] however, the current potential of the alloy AZ31 is -1.61 V, suggesting that the metal

is not in contact with the SBF. The corrosion of Mg has two main points: i) a passive film that covers the alloy and ii) hydrogen evolution. The evolution of H_2 associated with corrosion is divided into two parts, a) the reduction reaction balances the dissolution of the metal and b) hydrogen can be formed by the reaction of Mg^+ with water. Magnesium has a peculiar behaviour, known as "negative difference effect" (NDE), where the release of hydrogen increases with the increase of the cathodic potential. NDE has two key elements, the first elucidates that increasing potential above the pitting potential, E_{pit}, increases the area without film, where anodic and cathodic reactions occur freely. The second point says that the increase in potential, above $E_{pit,}$ accelerates the rate of the reduction reaction (equation 6) due to the increase in the concentration of Mg^{2+}.[105] The well-defined linearity of the cathodic part of the alloy polarization curve suggests that the reduction reaction is governed by activation control.[101] The high value of β_c (table 15) also indicates the reduction of H_2 is not the only cathodic reaction, being accompanied by oxygen reduction as follows,

$$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^-$$

As seen in the polarization curve of the alloy-as received, the current density increases drastically when anodically polarized. Even for small potentials (i.e. 20 mV), the current increases up to two orders of magnitude, suggesting low polarization by activation in the magnesium oxidation reaction.[41] All coatings had small i_{corr} variations when anodically polarized, pointing to increased corrosion resistance in relation to the alloy without treatment.

During polarization, in general, the hydrogen reduction reaction is responsible for the formation of the cathodic part of the curve, while the anodic dissolution (equations 5 and 47) gives rise to the anodic part of the curve.[40] The drop in the corrosion rate, for all samples treated by PEO, is also elucidated by the drop in the corrosion current when compared to Mg. The displacement of the curves to lower values of i_{corr} can be justified by the corrosion suppression due to the smaller area of the metal exposed to SBF.[40] The linearity observed in the cathodic branch indicates that the reaction is controlled by the activation process.[40]

Analysing the data of the unipolar samples (table 16), it is observed that the current density decreases with the increase in the frequency of pulses, as well as the E_{corr}. The 300 Hz film had the highest corrosion potential and the lowest i_{corr}, showing little resistance to the attack of SBF. However, its value of βa indicates good resistance to pitting corrosion.25,29 The coating formed with 3000 Hz-unipolar had the lowest current displacement during anodic polarization, i_{corr}= 1.32x10^{-5} Ω/cm^2, showing higher resistance to anodic dissolution. Another fact that points to its high resistance to corrosion is the increase in E_{corr} for more noble regions, -1.05 V, indicating the high chemical stability of the film.[3]

As shown by the impedance tests, the samples formed with bipolar current show lower corrosion resistance for the same frequencies in unipolar mode. Although the 300Hz-bipolar coating has a high corrosion potential, -1.28V vs. Ag/AgCl, the i_{corr} is very high, 2.09x10^{-6} A/cm^2. Further investigating its curve (figure 31.b), the current density increases rapidly with anodic polarization, even for a small potential (i.e. 5mV), the current increases two orders of magnitude to a low overpotential. After confirming the impedance results, the 2000Hz-bipolar sample is the most corrosion resistant. Its corrosion potential is -1.10 V and 1.48x10^{-7} A/cm^2, pointing to low charge transfer between the coating and the environment.

Comparing the polarization curves of the samples formed in unipolar and bipolar modes, for the same frequencies, with the exception of 300Hz, the current densities of the unipolar coatings are lower than the bipolar films. This behaviour indicates the good stability of the MgO phase formed during the electrolytic oxidation process using unipolar voltage and current, which showed a higher degree of crystallinity in relation to the bipolar samples. In this context, the low current flow in the samples produced in unipolar mode is caused by the dissolution of smaller areas exposed by the pores.[106] However, the corrosion potentials of the samples conducted in bipolar mode are smaller than the E_{corr} of the coatings formed in unipolar mode. This fact proposes that the increase in the corrosion resistance of unipolar samples is mainly given by the blocking of pores by corrosion products. And from a general point of view, it is concluded that although the unipolar coatings have lower $i_{corr,}$ their corrosion potentials are lower than E_{corr} for bipolar films, indicating that the higher E_{corr} does not always

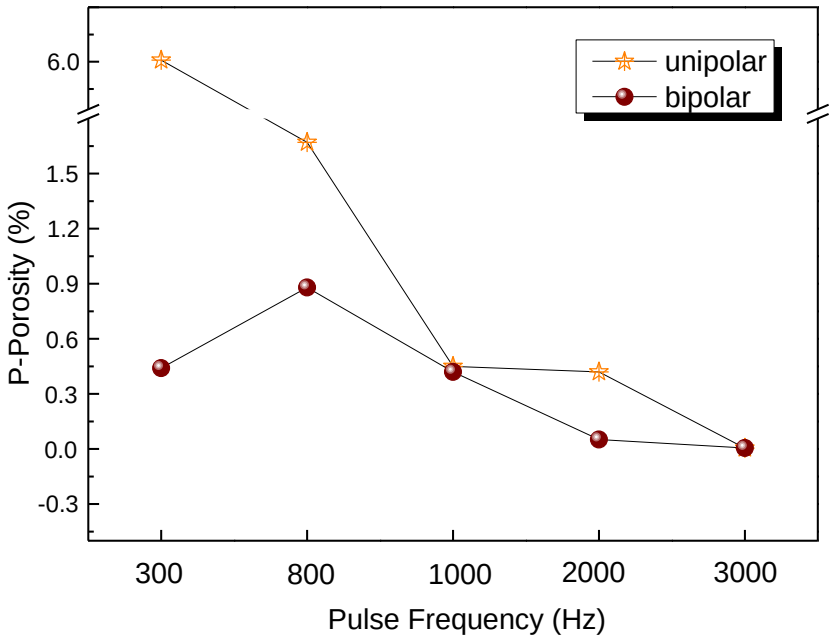
correspond to the better resistance to dissolution. The same behaviour was observed by Sun et al. (2015).[40]

From the data obtained by extrapolating the polarization curves, the porosity of the region of the sample analysed (1cm^2) was calculated as follows,

$$\%P = \left[\frac{R_{p-alloy}}{R_{p-sample}} . 10^{-\left(\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_{a-alloy}}\right)}\right] x\ 100 \quad (56)$$

ΔE_{corr} refers to the difference between E_{corr} coating and E_{corr} alloy.[107] The percentage of porosity of samples produced with pulse rate variation is shown in figure 33. To differentiate from the porosity obtained by imaging, we call the porosity by polarization as p-porosity.

Figure 33. Percentage of p-porosity of the coatings formed with treatment frequency variation- obtained from the polarization curves.



The comparison between the methods of determining porosity by polarization and by image (tables 6 and 7) is not practicable, since the potentiostatic polarization is a destructive test and, therefore, the p-porosity corresponds to the porosity after the corrosion process. The 300 Hz-unipolar coating has the highest p-porosity, which can be justified by the large diameter of the pores before corrosion, assigning more

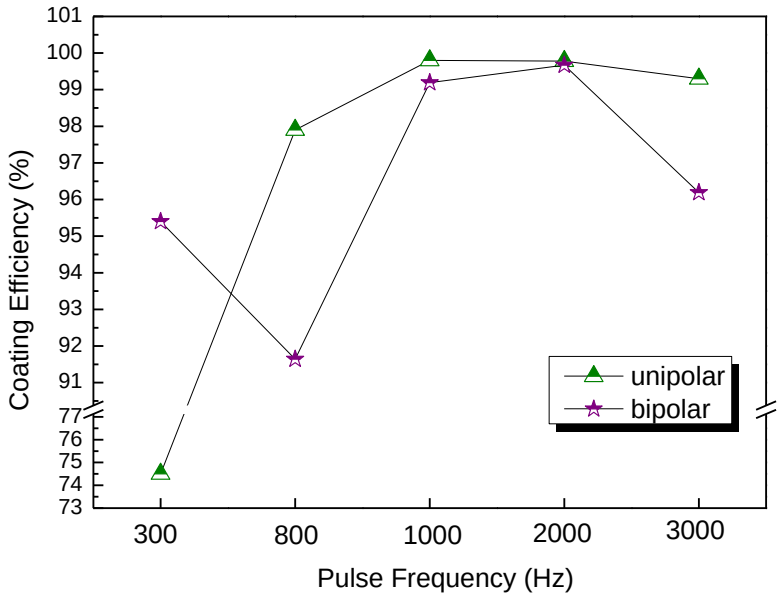
pathways for SBF and, consequently, facilitating the dissolution of the film. The low p-porosity for all films, both in unipolar and bipolar mode, is due to the blocking of the native pores of the coating by corrosion product. In contrast to the two current modes, the coatings created in bipolar mode had the lowest p-porosity percentages. This behaviour is explained by the existence of a large number of micro-pores, with smaller diameters and internal volume, before corrosion, which are more easily covered by the corrosion product formed when the samples are anodically polarized.

The efficiency as a protective barrier was determined from the densities of corrosion by,[101]

$$\%E_{ff} = \frac{i_{corralloy} - i_{corrcoating}}{i_{corralloy}} x\ 100 \quad (57)$$

The efficiency percentage graph for each film is shown in Figure 34.

Figure 34. Efficiency of the samples produced with variation in treatment frequency.



As previously observed through the corrosion tests, the films formed with unipolar current showed higher efficiency, with the exception of the 300 Hz-bipolar coating. The samples 2000 Hz unipolar and bipolar indicate very similar efficiency, being 2000 Hz-bipolar the most efficient for this current. On the other hand, the

3000 Hz coating proved to be the most efficient against SBF corrosion for unipolar mode. As a conclusion, it is observed that the electrolytic oxidation considerably increased the corrosion resistance of the alloy AZ31, even for samples with lower |Z|, 300 Hz- unipolar, which is four times more resistant than the alloy - as received.

5.2 Effects of Voltage on Corrosion Resistance of Coatings Produced by PEO

Voltage applied during plasma electrolytic oxidation has a direct effect on the type of discharge formed, since it is directly related to the current and the electric field on and around the sample. The effect of the different voltages applied during electrolytic oxidation, as well as the voltage and current mode, are shown below. It is worth mentioning that according to the results obtained in the study of the best pulse frequency conditions, the unipolar samples were conducted with a frequency of 3000 Hz, while in bipolar mode, the frequency used was 2000 Hz. The treatment time was 10 minutes and the duty cycle were +60%, -20% for all coatings, as described in table 3.

5.2.1 Characteristics of Treatment Currents

During the PEO, the current profile varies according to the stages of the process, and is a function of the applied voltage, the conductivity and volume of the electrolytic solution, the system temperature and the area of the work electrode (sample). Figure 35 shows current curves as a function of the treatment time with five different regions, delimited by the different colours. Figure 36 elucidates the processes corresponding to the different current behaviours, observed in the image 35.

Figure 35. Curves of anodic and cathodic currents as a function of treatment time, in unipolar mode a), and bipolar mode b).

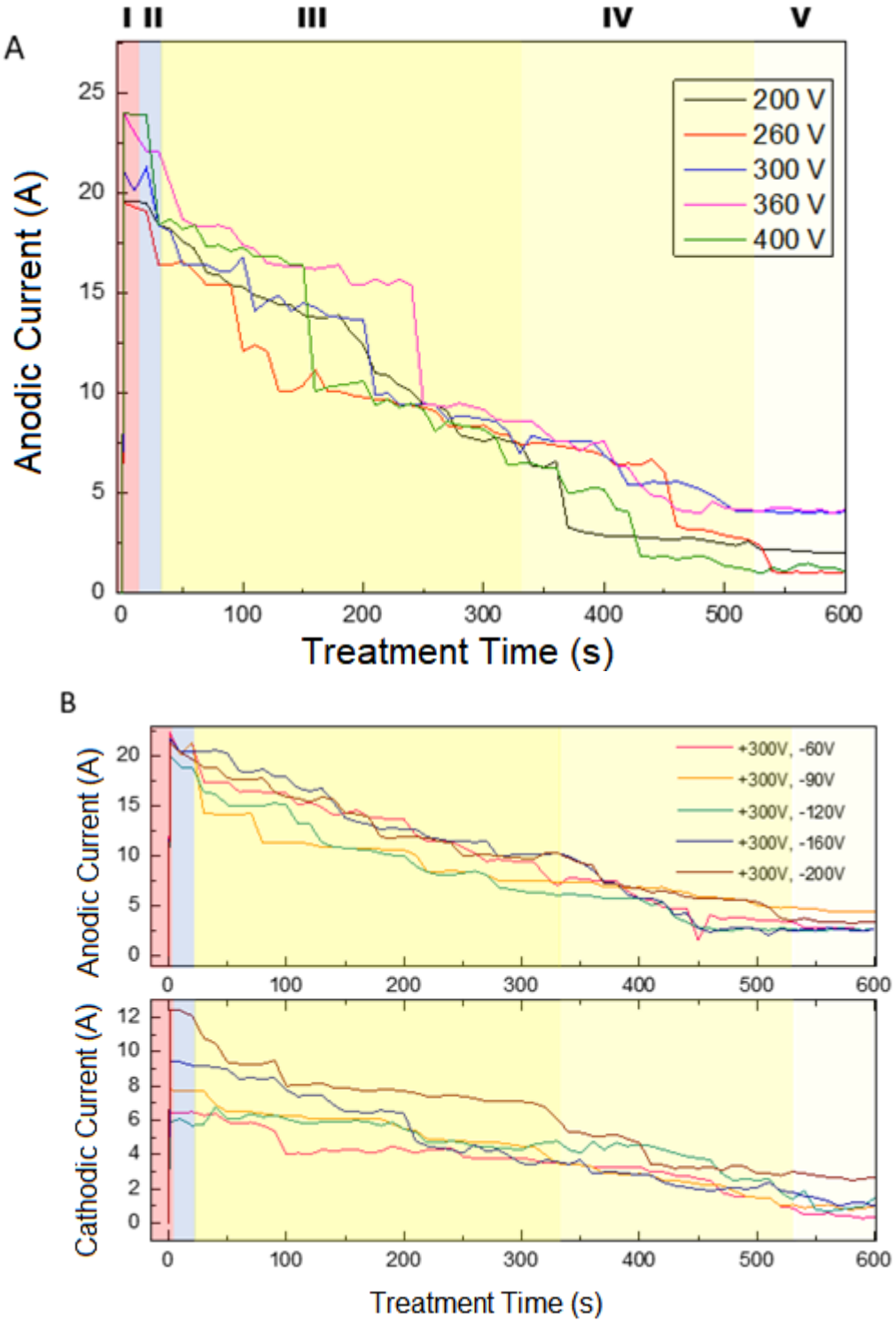
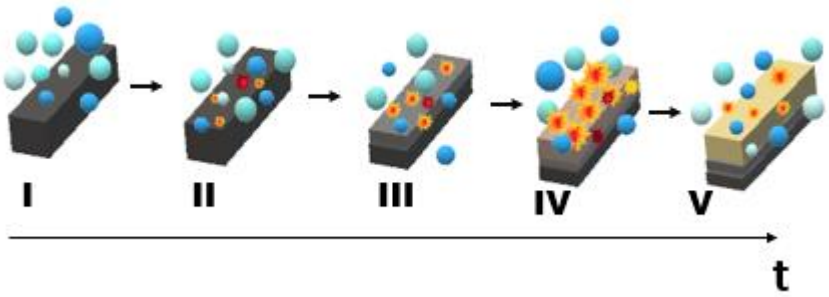


Figure 36. Evolution of electrolyte oxidation over time. The numbers correspond to the current stages indicated in figure 35.



Source: The Author.

In the early stages, under low voltage, the system kinetics obeys Faraday's Law (equation 16), while the current is governed by Ohm's Law (equation 17).[56] In the red region of the *i* graphs, the high conductivity of the electrolytic solution provides high current values. This increase of *i* is limited by the partial coating of the substrate caused by the release of gases due to electrochemical reactions and heating of the solution in the regions near the anode. However, in areas devoid of gases, the *i* continues to increase, leading to the boiling of the electrolytic solution (red region, stage I), and the ignition of some micro-discharges (stage II). Reaching a maximum point, the current begins to decay as the alloy is enveloped by low conductivity vapor plasma (stage III) (blue region).[56] With the thickening of the "gaseous envelope", it is observed the increase in resistance and therefore the *i* drops.[108] The electric field at this point is 10^6-10^8 V/m, ionizing the gas particles, which leads to the formation of luminescent micro-discharges spread over the surface of the work electrode. With hydrodynamic stabilization, the discharges intensify (dark yellow region). The rupture of the gaseous envelope accelerates the cations, which transfer kinetic energy to the sample surface.[31] This transferred energy can be high, depending on the interval between the deposition tension and the rupture voltage.[108] From this point on, with the increase in the thickness of the deposited oxide film, the amount and intensity of light discharges decrease until the end of the treatment (light-yellow region, stage V).[56]

Relating to the rate of oxidation and growth of the oxide coating, in anodic current and voltage mode, it is known that (i) conventional anodization (3-5V)[109] occurs in the first stage, with no luminescence. With the increase of *i*, and the beginning of the

micro arcs, the substrate is strongly oxidized (ii), and as the discharges intensify, the oxide layer starts to be partially dissolved and re-passivated (iii). At this stage, the film grows rapidly (iv) by approximately 0.16µm/s. When it reaches a critical thickness, the film is broken by impact or tunnelling ionization.[56] As soon as thermal ionization is partially blocked by negative charges from the partial dissolution of the coating, the energy and amount of light discharges decrease, leading to slower growth of the film (v).[56]

The use of bipolar current has been widely employed in order to refine the microstructure of the coatings.[27,41,42,83,110] According to Hussein et al. (2015), the growth rate, porosity and microstructural characteristics are significantly influenced by the treatment current regime, and by adjusting the anode/cathodic current ratio, it is possible to eliminate and/or reduce strong plasma discharges.[56]

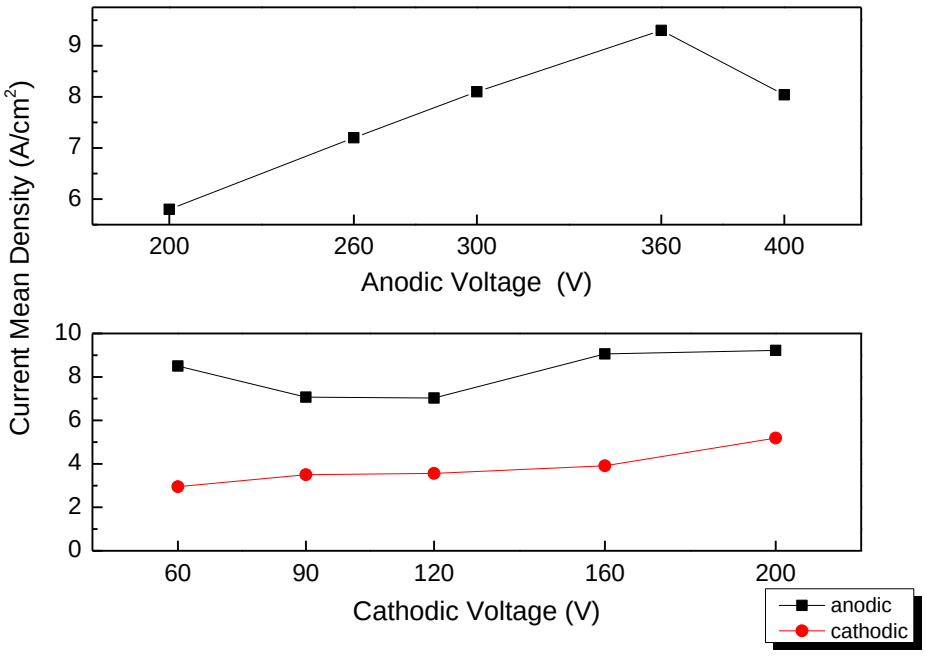
Wang et al. (2014) pointed out that the growth dynamics of the film is altered by the i_a/i_c ratio.[45] In bipolar mode, the cathode component, i_c, is responsible for film growth,[45,111] occurring during anodic alternation,[111] and for i_a/i_c= 2:1, Wang obtained the thickest coating. However, with the increase in anodic current, i_a, it was observed the intensification of the discharges and later the partial dissolution of the film, reducing its thickness.[45] On the other hand, the greater i_a/i_c, the lower the thickness of the porous external layer and the greater the thickness of the compact intermediate layer. This effect can be explained by the increase in the i_c responsible for the inhibition of the polarization phenomenon caused by the anodic current.[45]

The mechanism of cathodic rupture, that is, the formation of cathodic micro-discharge, was proposed by Nominé et al. (2015).[111] (i) When immersed in the electrolytic solution the alloy is oxidized, resulting in the formation of a thin dielectric coating on the substrate. (ii) When the current changes to negative values (cathodic alternation), electrical charges accumulate throughout the sample, increasing the localized electric field. (iii) As soon as the field reaches the critical value, dielectric rupture occurs and then the formation of micro-cathode rays. Dielectric rupture leads to film fragmentation, allowing metal/solution contact. Consequently, most of the accumulated charges flow out through the pores, thus, with the limitation of charges, (iv) the number of discharges decreases. Considering that the fragmentation and,

therefore, the electrical contact, are not punctual, the accumulation of charges can occur in other regions of the sample, leading to new dielectric ruptures. These later ruptures occur to a lesser degree, since the charges may escape through the previously formed pores. After some cycles of accumulation/breakage, the accumulation of loads is totally inhibited by the large number of pores formed, which act as escape shortcuts for these loads. Therefore, the cathode ray micro arcs are extinguished (v) before the end of the cathodic period.[111] The behaviour of anodic micro-discharges depends on the cathodic period; however, when the cathodic discharge current is predominant, the number of anode discharges is not affected by cathodic micro-discharges. And according to Nominé et al. (2015), the formation of cathodic discharges decreases the current at the subsequent negative pulse.[111]

The averages of the current density used during electrolytic oxidations are shown in the figure 37.

Figure 37. Average of the working current for different applied voltages.



In the present study, as seen in figure 35, for both current regimes, i_a and i_c fall with the progression of treatment time. For the unipolar mode, the initial anodic current presents high values, between 19.5 and 24 A/cm^2, indicating that the anodic voltage,

U_a, influences the initial stages of reaction. The rapid drop in the i_a at the beginning of treatment suggests that the coating growth is faster in the first 180s. The sample formed with 300 V U_a showed the highest final current value, pointing to high activity of the anodic micro arcs even in the final moments of oxidation. In bipolar mode, the anodic current density values were similar to the same voltage (300V) conducted in unipolar mode, however, the cathode current increased with the increase in cathodic voltage, U_c. The drop of i_c was also observed with the progression of the treatment time. For samples produced with higher U_c values, a faster current drop is seen, implying that film growth occurs more rapidly for U_c of -160 and -200 V. Similar behaviours were observed by Li et al. (2014).[44]

5.2.2 Morphology and Thickness

Photographs and micrographs obtained by SEM of samples formed with voltage variation in unipolar mode are shown in Figures 38 and 39.

Figure 38. Photographs, with no magnification, of the coatings produced with anodic voltage variation - unipolar mode. The upper light region, digitally demarcated, represents the solution-clamp interface, and due to its high heterogeneity, it was not used in the analyses. a) 200V, b) 260V, c) 300V, d) 360V, and, e) 400V.

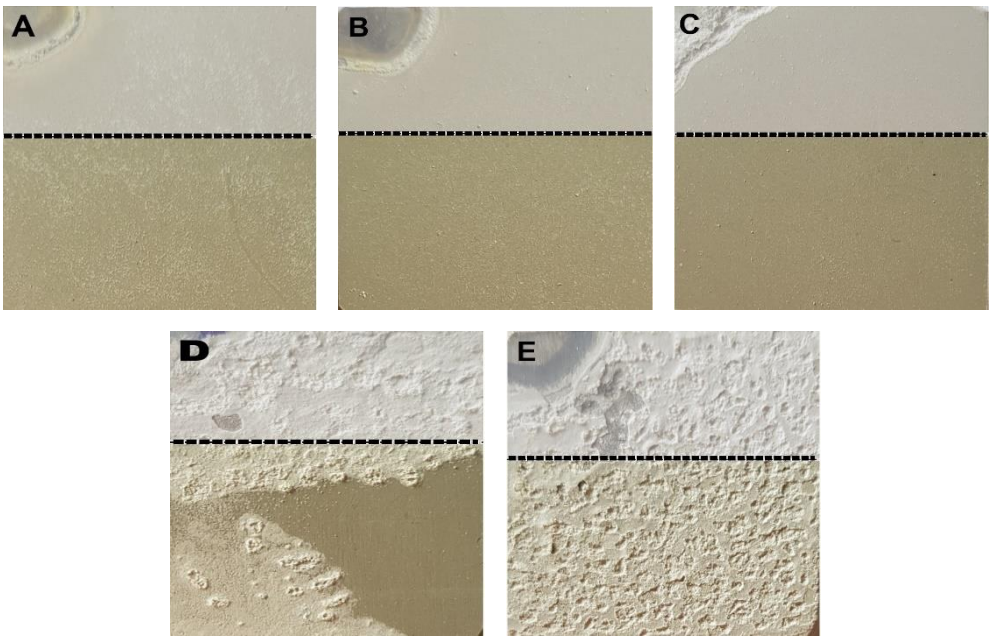
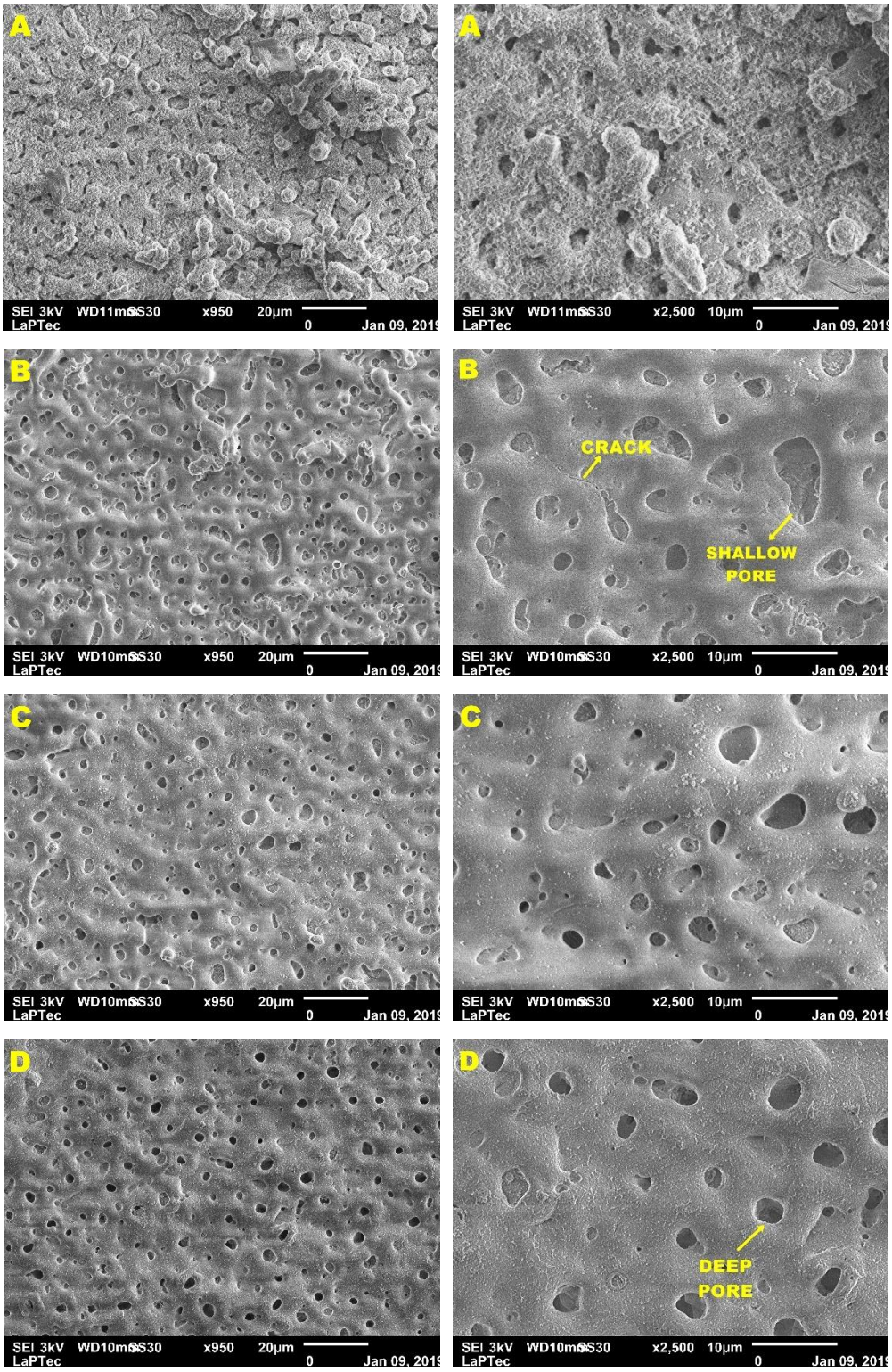
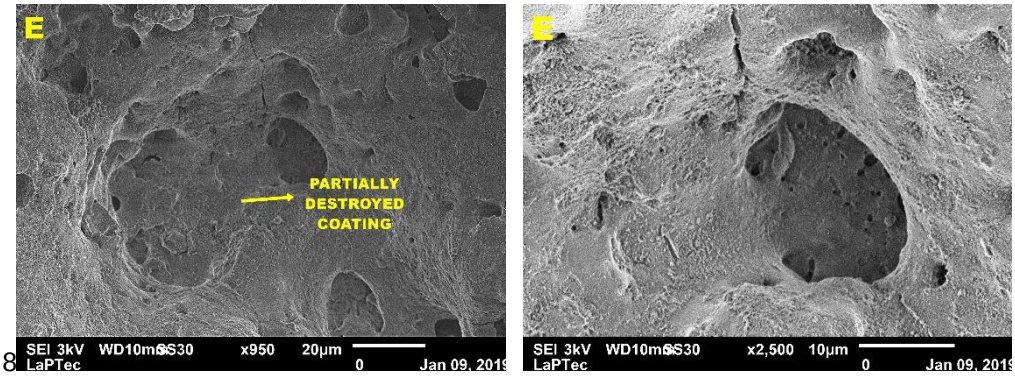


Figure 39. Micrographs of the coatings formed with voltage variation, in unipolar mode - magnifications of 500x and 2,500x a) 200V, b) 260V, c) 300V, d) 360V and, e) 400V.

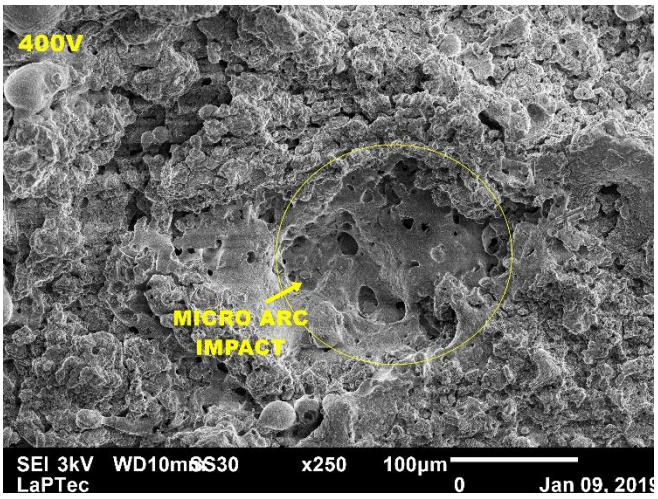




The samples created with 200 and 400 V presented the most deviant morphologies of the series. The 200V coating is formed by elongated, bacillus-like structures, which can be explained by the lack of oxide paving the metal surface. Thus, the material ejected from the tiny discharge craters solidifies in this elongated cylindrical shape, which corresponds to the internal geometry of the channels. As the current was kept floating during the experiments, the low U_a applied resulted in a lower current density, and consequently, the micro arcs were predominantly type A, which are formed only in the surface holes of the film.[27,32,42,44] The coatings produced with voltages of 260, 300 and 360V present similar morphologies and characteristics of PEO, however, it is observed that the increase in U_a leads to increased porosity. The pore depth also increases with voltage, as seen in the micrograph of the 360V coating (figure 39.d). For the 360 V- film, the analyses were performed in the gray region of the sample (figure 39.d), even though repeatability has proven that the white region in the left part of the photo is an intrinsic property of the parameters used. The film formed with an anodic voltage of 400V shows a large number of structural defects, such as cracks and craters. The large number of structural defects seen in the 400V sample, shown at lower magnification in figure 40, can be justified by the characteristics of anodic discharges. The increase in voltage results in an increase in energy and temperature of the micro arcs, strongly damaging the coating formed.[102] Another point to be considered is the punctuality of the anodic discharges, which due to the non-uniform distribution of the electric field in the region leads to the occurrence of several discharges in the same place.[56] As a consequence, the destruction of the same area can be caused by several micro-discharges. The presence of the $Mg(OH)_2$ phase may also be one of the reasons for the occurrence of cracks in films. The Pilling-Bedworth

ratio expresses the ratio between the oxide formed and the amount of metal consumed, and for MgO is 0.81, while for $Mg(OH)_2$ it is 1.77. Thus, as magnesium hydroxide has a higher molar volume, with the hydration of MgO the coating may crack by compression, leading to the formation of cracks.[112] The increased thickness of the 400V sample is also noticeable to the naked eye.

Figure 40. Micrograph obtained by SEM of the coating formed with 400 V and unipolar voltage. (magnification 500x)



The results of the pore density study of the samples produced with anodic voltage variation are presented in table 18.

Table 18. Coatings porosity of coatings formed with voltage variation, unipolar mode, obtained by image analysis - ImageJ software

Sample	***Total Area Analysed (μm^2) (±4)***	***% Porosity (±0.8%)***	***Average Pore Diameter (nm) (±4)***
200 V	678.6	4.41	8.0
260 V	601	4.98	22
300 V	762	6.2	17
360 V	962.9	9.92	19
400 V	1252.1	19.9	163

As previously observed through the micrographs, the coatings porosity increases with the increase of the applied voltage, as well as the average pore

diameter. The 200V sample showed low porosity due to the low intensity of the discharges from the low U_a, on the other hand, despite the low pore density, the 260V coating has larger pores, indicating the increase in energy of the anodic micro arcs. The 300 and 360V films show greater porosity, but the pores diameter are lower than the sample formed with 260V. This behaviour can be justified by the slight increase in the randomness of the discharges. On the other hand, the 400V coating presents a large percentage of large pores, due to the prevalence of type B discharges reaching the same place repeatedly.

The photographs and micrographs of the coatings created in bipolar mode, with an anodic voltage of 300V and various cathodic voltages are shown in Figures 41 and 42.

Figure 41. Photographs, with no magnification, of the coatings produced with cathodic voltage variation - bipolar mode. The upper light region, digitally demarcated, represents the solution-clamp interface, and due to its high heterogeneity, it was not used in the analyses. a) -60V, b) -90V, c) -120V, d) 160V, and, e) -200V.

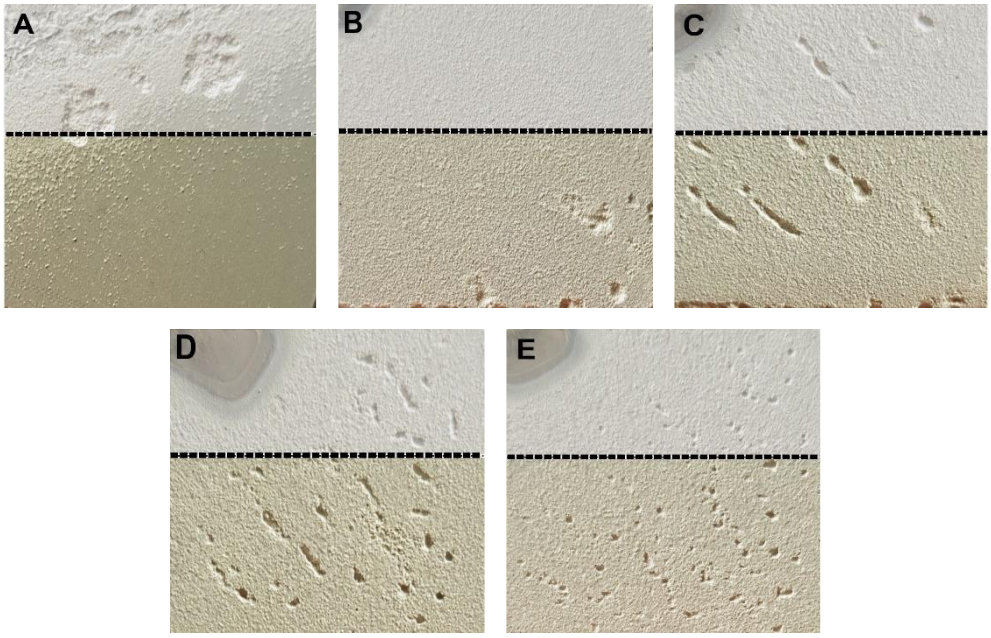
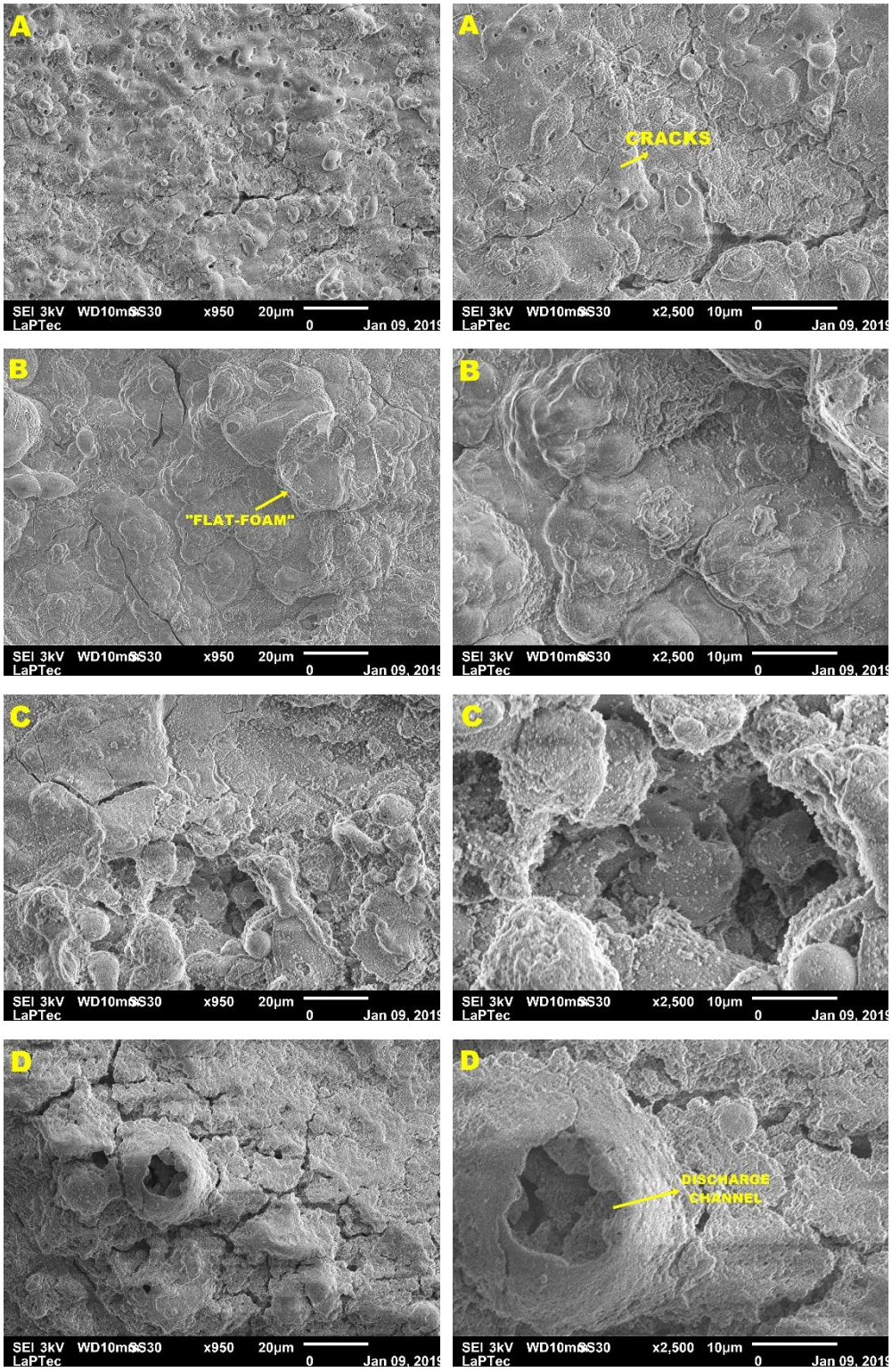
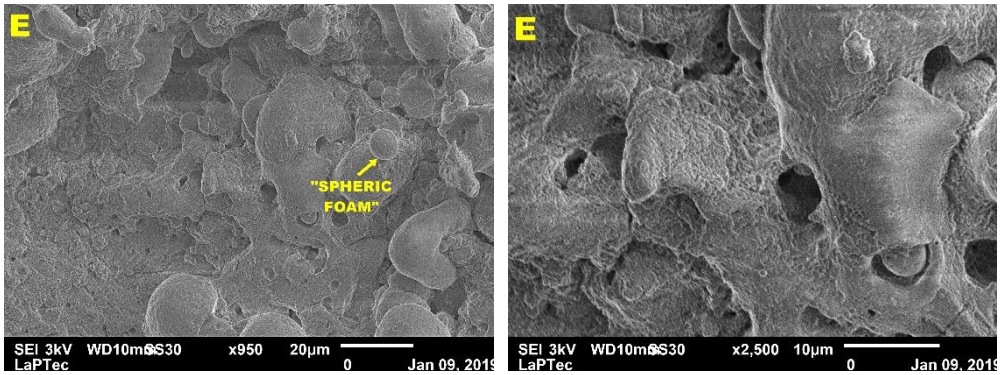


Figure 42. Micrographs obtained by SEM from samples created with cathodic voltage variation - bipolar mode - magnifications of 500x and 2,500x. a) -60V, b) -90V, c) -120V, d) -160V, and, e) -200V.





When compared to unipolar samples, the coatings formed in bipolar mode present very different morphologies. For all applied U_c, a small number of craters of discharge channels are observed, and the -60 V and -90 V films are practically exempt from these channels. Similar structures were observed by Hussein et al. (2015), Li et al. (2014) and Wang et al. (2014).[42,44,45] Li referred to these structures as "foam-type", while Wang described them as "granule-like".[44,45] However, unlike what has been reported in the literature,[44] for low cathodic voltage, granular morphology is flatter and more shrunk, while increasing U_c, these foam-type structures become more spherical and inflated. A large amount of accumulated granular material is found in samples formed with -160V and -200V, while, through micrography with 2,500x magnification, it is possible to see that the -60V coating is more compact. The number of structural defects, craters and pores increases to higher values of applied cathodic voltage. Deeper defects, as observed in the 2,500x micrograph of the sample -160 V can be caused during negative pulses. During bipolar treatment, anodic half-cycles are responsible for the coating growth, since they govern the oxidation reactions. On the other hand, cathodic half-cycles are responsible for reduction reactions, leading to the formation of H_2 bubbles into the coating, eventually, when released, these bubbles break the coating, forming the cracks and holes.[41]

The results obtained from image treatment by ImageJ software are shown in table 19.

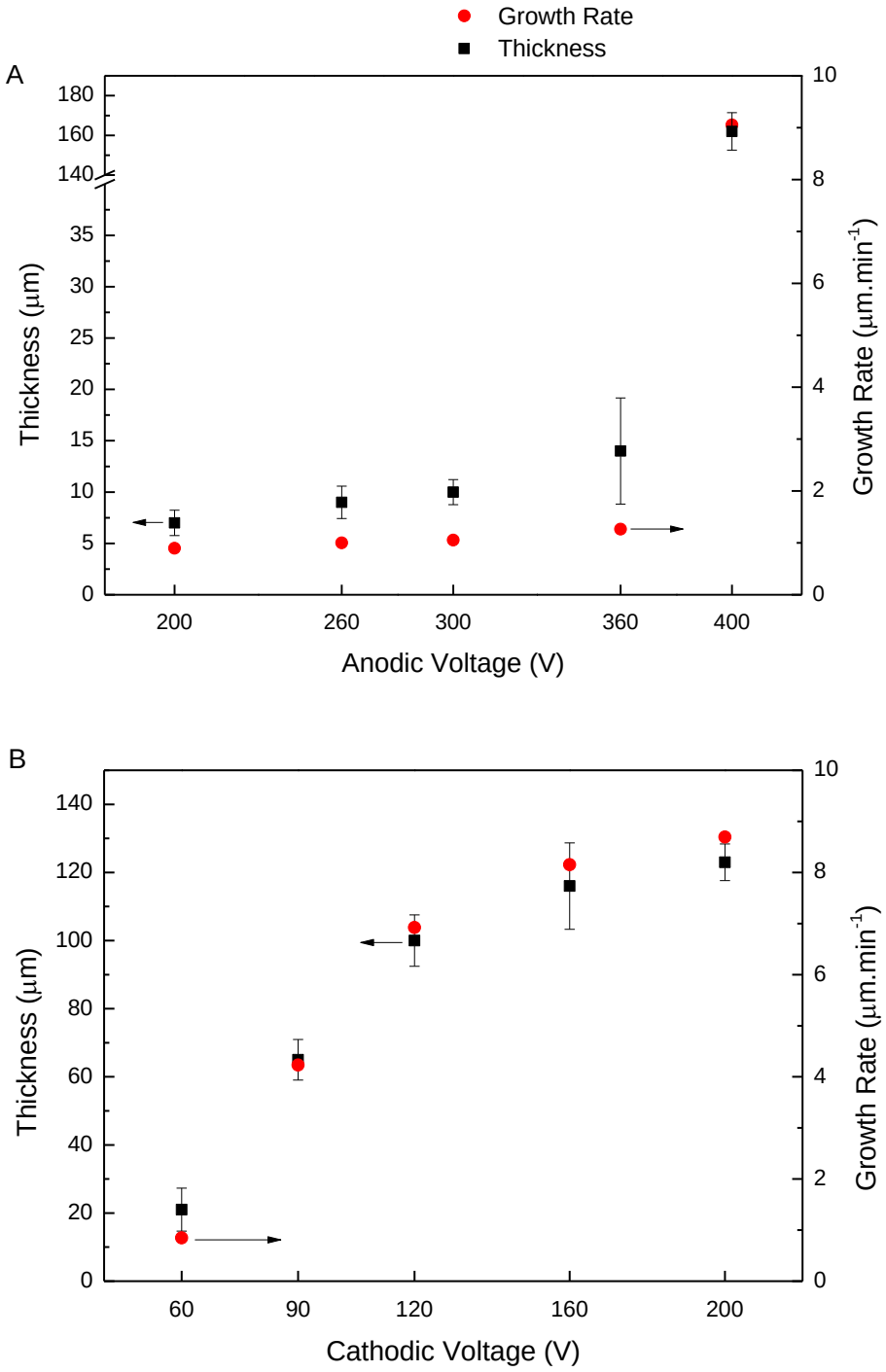
Table 19. Results obtained from the analysis of samples porosity formed with various cathodic voltages, bipolar mode. a) -60V, b) -90V, c) -120V, d) -160V, and, e) -200V. (ImageJ software)

Sample	***Total Analysed Area (μm^2) (±4)***	***% Porosity (±0.8%)***	***Average Pores Diameter (nm) (±0.4)***
-60 V	565.77	3.98	16
-90 V	566.0	1.93	16
-120 V	494.8	2.77	28
-160 V	604.6	4.25	41
-200 V	786.3	5.77	44

Corroborating the suggestions made through the analysis of micrographs, for samples produced in bipolar mode, the pore density increases with the increase in applied cathodic voltage, as well as the diameter of these pores. However, when compared to unipolar films, bipolar coatings are less porous. The low porosity of the sample with -90 V can be justified by the flat -grain- microstructures. For treatments performed in bipolar mode, the low porosity and smaller pore diameters may be resulted of the presence of low-energy discharges and/or inhibition of micro arc repetition at the same place.[41] Applying a cathodic current, the anodic rupture becomes more random, reducing the size of the formed pores.[41] Theoretically, the electric current applied during PEO is formed by electronic and ionic components. When the negative pulse is generated, the electronic current is predominant, a beneficial factor for dielectric rupture and formation of cathodic discharges. For the -60 V coating, it is possible to see some cracks, which may have been formed when the smaller pores were consumed by the oxide product.[114]

The thicknesses and growth rate of the coatings produced with various voltage, in unipolar and bipolar modes, are shown in Figure 43.

Figure 43. Thickness and growth rate of the coatings formed with voltage variation, in a) unipolar mode, and b) bipolar mode.



Many studies show that the growth of PEO-treated coatings increases with the applied voltage, but some researchers show that this linearity can be broken for long periods of oxidation.[31,86,115] As found in experiments to optimize the treatment

frequency, the samples produced in bipolar mode are thicker compared to the films formed in unipolar mode.

For unipolar conditions, the increase in anodic tension increases the energy and temperature of micro-discharges, decomposing a greater amount of H_2O, KH_2PO_4 and KOH into O_2, resulting in a high electrode oxidation.[102] High temperatures also induce the sintering of both the alloy and the previously formed oxide layer. These factors lead to film thickening. The samples treated with 200, 260, 300 and 360 V presented little difference in thickness, varying between 7 and 14 µm. On the other hand, the coating formed with 400V was the thickest (162 µm), which can be validated by the presence of a large amount of granular material shown in micrograph 39.e). This phenomenon elucidates that the higher the anodic voltage, the more type B discharges are formed, leading to thickening of the coating.

During coating growth, three processes occur simultaneously: (i) electrochemical reactions (coating/electrolyte interface), (ii) chemical processes involving plasma (including charges transfer between alloy/electrolyte and intense ionization), and (iii) thermal diffusion.[31,115] In bipolar mode, the coating growth is somewhat more complex, since both half-cycles, anodic and cathodic, have high relevance and influence on the formation and on the oxide characteristics. In the PEO process, the compact inner layer grows towards the AZ31 alloy, while the porous outer layer grows outward from the surface. These mechanisms occur at the same time. At the beginning of the treatment, growth occurs mainly in the external direction, and after reaching a specific thickness, the inner layer grows rapidly. However, at this point, growth still occurs in both directions.[31]

Analysing graph 43.b), it is seen that the film thickness increases with the increase of the applied cathodic voltage. Even having the smallest U_c of treatment, the -60 V sample presented the double of thickness (21 µm) of the coating formed in unipolar mode with U_a of 300 V. The coatings formed with -90, -120, -160 and -200V showed thicknesses of 65, 100, 116 and 123 µm, respectively. For low cathodic voltages, type A and C discharges are predominant, and these discharges have little effect on oxide growth, acting more on heating, re-fusion and sintering of the previously formed film. This phenomenon explains the thinner coatings formed with low U_c.[44]

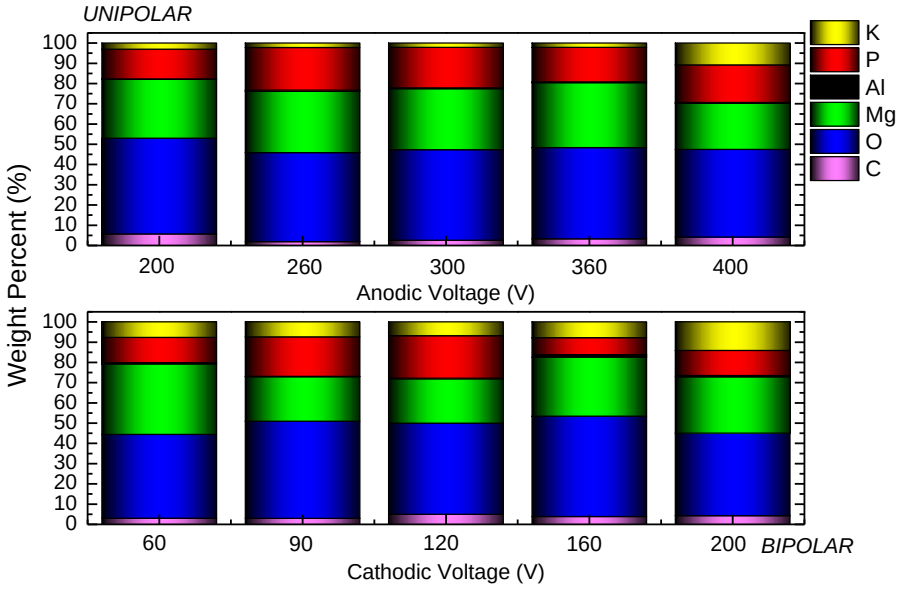
However, the application of higher cathodic voltage induces the formation of more type B discharges, responsible for the creation of new MgO amounts, and reduces the A and C discharges.[44] Thus, in bipolar mode, the more type B discharges, the greater the film thickness. But, just as type B discharges are responsible for oxidation, type A and C discharges are responsible for reduction reactions, whose release of gas is essential to sustain the plasma in the subsequent cycles.[45,111]

Analysing the behaviour of bipolar coatings, the author believes that cathodic voltages much higher than -200 V would not be as effective in film thickening. Observing the samples produced with -60 and -120 V, the oxide growth rates have a difference of 7.9 $\mu m.min^{-1}$. Moreover, -120 V, the growth rates present minimal differences, and the increase of U_c in -80 V leads to an increase of only 2.3 $\mu m.min^{-1}$. Therefore, from a critical cathode voltage, (which, it assumes, is not much beyond -200 V) the large amount of B discharges would have a destructive effect on the coatings. In the studies consulted during this project, no treatment with U_c higher than -190 V was found. Experiments in potentiostatic mode with cathodic voltage above -200 V were not performed due to the power source limitation. For information purposes, in preliminary tests, experiments were conducted in unipolar mode only with cathodic voltage and others in bipolar mode with U_a of +0 V and U_c of -40 to -200V. Micro-arcs and significant film growth were not observed, moreover, the characteristics of the samples did not accomplish the objectives of this study. Given the irrelevance of the materials formed, the results were omitted from the present thesis.

5.2.3 Chemical Composition and Crystalline Phases

The chemical composition of the samples formed under unipolar and bipolar conditions are presented in the figure 44.

Figure 44. Chemical composition determined by EDS of the samples produced with anodic (unipolar) and cathodic (bipolar) voltage variation).



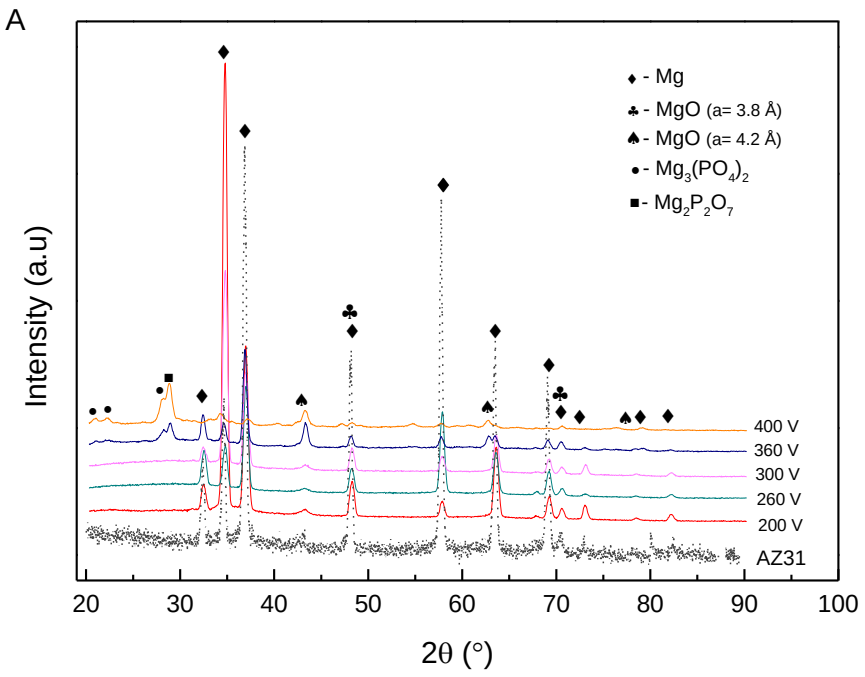
The EDS results indicate that, regardless of the current regime, the coatings are formed by C, O, Mg, Al, P and K, while P and K are exclusively from the electrolytic treatment solution. Taking into account that oxygen is the most abundant element, it is assumed that the films are formed mainly by oxides. However, as the Mg/O ratio is < 1, it is understood that oxygen is mostly combined with other elements. For coatings produced under unipolar conditions, the 400 V sample will be treated as an exception, since it completely deviates from the linearity found in other coatings. Thus, with the increase in anodic voltage, a decrease in oxygen and potassium is observed, while the amount of Mg increases. A decrease of P is noted with the increase of U_a, which can be justified by the increase of type B discharges, which leads to the fusion of components of the alloy itself. The 400 V- unipolar coating consists of a large amount of P and K and a small amount of Mg, indicating that oxides of phosphorus and potassium are present. The high percentage of K can also be attributed to the adsorption of the element during the sintering and cooling of the oxides.

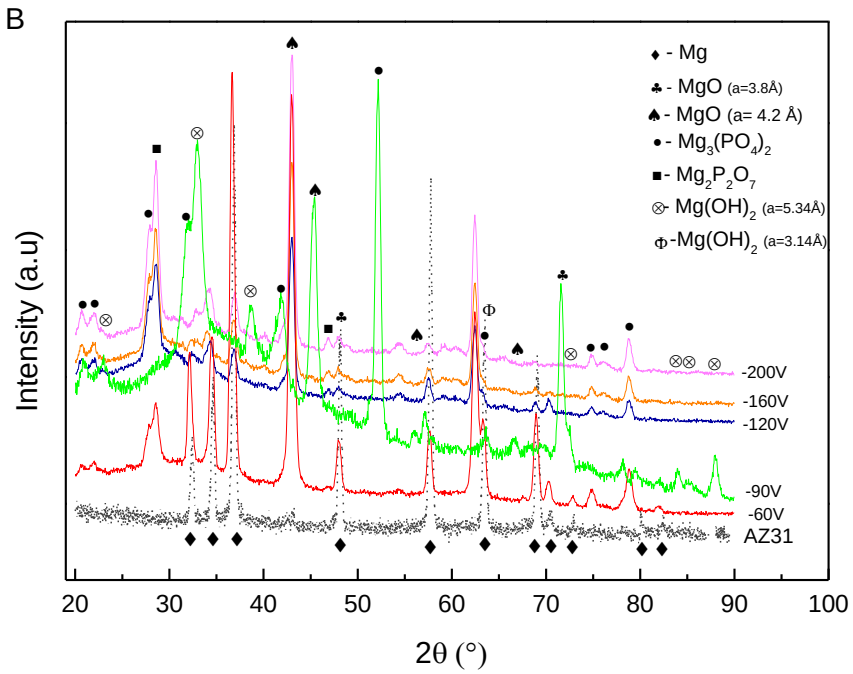
For bipolar current, the amount of Al and K is higher when compared to the unipolar regime. The amount of oxygen increases with the increase of U_c, pointing out that more oxidation reactions occur because of the higher number of type B micro arcs. The sample created with -60 V showed the highest amount of Mg, indicating that the low U_c benefited the MgO formation when compared to the coating 300 V- unipolar. This is

elucidated by the large difference in thickness between the two samples. The higher amount of K in the bipolar films can be justified by the presence of type A and C discharges, which occur above and at the top of the coatings, making it easier the incorporation of the components present in the electrolytic solution.[44] The carbon detected in the samples is native to the alloy or contamination during the analysis.

The diffractograms obtained by XRD of the coatings formed with treatment voltage variation are shown in Figure 45.

Figure 45. Diffractograms obtained by XRD of the coatings formed with voltage variation, a) in unipolar mode, and, b) bipolar mode.





Crystalline phases of MgO are present in all samples, whether produced in unipolar or bipolar mode. The intense peaks of Mg correspond to the native metal from the alloy that was detected through the pores or because of the reduced film thickness. Therefore, as expected, with the increase in voltage and thickness, the intensity of Mg peaks decreases. These peaks are not seen for the 400 V-unipolar and -200V-bipolar samples, which have the greatest thickness among their peaks (162 and 123 µm, respectively). On the other hand, the 200 V-unipolar and -60 V-bipolar samples, the thinner coating of their series (7 and 21µm), shown the most intense peaks.

For coatings created under unipolar conditions, an increase in the intensity of MgO peaks (4.2 Å) and a decrease in MgO (3.8 Å) with an increase in anodic voltage are noted. The films produced with 360 V and 400 V showed peaks of $Mg_3(PO_4)_2$ and $Mg_2P_2O_2$, these being the prominent peaks of the 400 V sample. The incorporation of phosphate compounds may have occurred due to the migration of P, present in the solution, to the "wells" of molten material, which were subsequently cooled.

Analysing the diffractograms of the coatings created in bipolar mode, it is possible to see that minimal changes of U_c strongly reflect in the electrical parameters of the system, assigning peculiar properties to the films. In this work, all experiments were performed in triplicate, but due to its peculiar behaviour, seven samples were

produced and analysed for -90V U_c. As the results showed to be similar, for all the analyses, the singular behaviour was considered as characteristic of the sample, and in this context, its study will be made separately from the series.

The diffractogram of the -90 V film did not show Mg peaks, despite its, relatively, high thickness (65 µm). This situation can be justified by the low porosity (1.93%) and by its more compact microstructure, as seen in micrograph 52.b). Intense peaks of MgO and $Mg_3(PO_4)_2$ are noted. Comparison of the relative intensity of the peaks indicates a preferential orientation of magnesium phosphate crystals. Different from all the other samples, the -90 V coating shows peaks related to brucite, $Mg(OH)_2$. Brucite may have originated from the interaction between Mg^{2+}, which comes from oxidation during the anodic pulse, and the OH^- anions of the solution.[29] This same process allows the formation of MgO from the dehydration of $Mg(OH)_2$ when the temperature is high enough to supply the effect of rapid cooling on the next pulse. Thus, for the -90V sample, the slightly lower temperature, together with rapid cooling, inhibited dehydration, resulting in the presence of brucite. This effect also explains the more "flattened" compacted characteristic of the coating, since the oxide ejected from the discharge channels is readily cooled and solidified. Looking at the baseline of the diffractogram, it is visible that the -90 V sample is predominantly composed of amorphous compounds.

The coatings produced with bipolar current and U_c of -60, -120, -160 and -200V presented peaks of MgO, Mg, $Mg_3(PO_4)_2$ and $Mg_2P_2O_7$. The intensity of the peaks related to phosphates increases slightly with the increase in cathodic voltage. The P of these phases can be incorporated due to electrostatic attraction during negative pulses or by adsorption. As previously mentioned, the solution region, just above the substrate surface has a high concentration of electrolytes anions during the cathodic half-cycle, facilitating the adsorption of negative species. With the increase in cathodic voltage, the decrease in intensity of MgO peaks is also observed.

The results of the Rietveld refinement and the degree of crystallinity are presented in the following table 20.

Table 20- Results of Rietveld refinement, error values, Bragg R-factor and degree of crystallinity for samples produced with voltage variation.

Voltage (V)	*Mg (%)*	*∑MgO (%)*	*$Mg(OH)_2$ (%)*	*$Mg_2P_2O_7$ (%)*	*$Mg_3(PO_4)_2$ (%)*	*Rp (%)*	*χ^2*	*GC (%)*
200	98.5	1.5	--	--	--	11.6	2.4	48.8
260	95.5	4.5	--	--	--	7.2	7.3	33.6
300	85.6	14.4	--	--	--	9.8	5.9	48.8
360	59.8	34.3	--	3.4	2.5	6.3	5.2	32.5
400	3.9	59.2	--	17	19.9	11.4	8.1	46.3
-60	31.2	52.5	--	4.9	11.4	6.6	4.5	39.8
-90	--	42.6	22.5	--	34.9	16.3	5.2	12.5
-120	13.5	70.4	--	8.5	7.7	4.7	2.9	23.2
-160	12.8	73.5	--	5.1	8.6	24.7	5	24.7
-200	4.6	84.6	--	3.7	7.2	23	7.2	31.7

The coatings created in unipolar mode showed a higher degree of crystallinity when compared to bipolar films. The 200V unipolar sample consists of only 1.5% of Mg, which can be related to the low temperature resulting from weaker micro arcs. Its high degree of crystallinity is attributed to the native Mg of the alloy AZ31. The samples formed with 260 and 30 0V presented 4.5 and 6% of MgO, respectively. The 400V film, on the other hand, consists mostly of MgO (59.2%) and presents the largest portion of phosphate compounds (36.90%). The coatings with the highest amounts of MgO, 300V and 400V, are the most crystalline in the series, demonstrating that high anodic voltage lead to temperature increase, favouring the sintering of MgO.

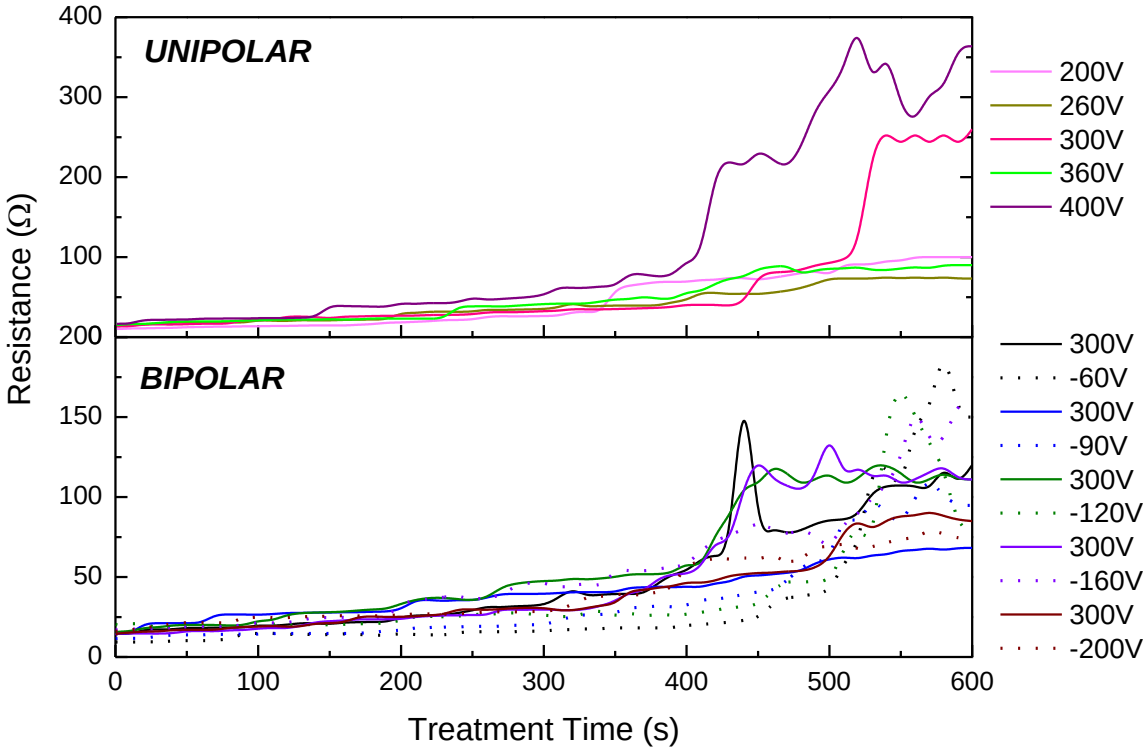
Higher amounts of MgO are seen in samples formed in bipolar mode. The -60V film is the most crystalline of its group, however, this result does not comprise only the oxide layer, since the native Mg of the alloy represents 31.2% of the crystallinity. Exploring further with -60V and -90V, it is noted that the percentage of amorphous material decreases with the increase of U_c, a consequence of larger amounts of MgO. Contrary to MgO, $Mg_3(PO_4)_2$ and $Mg_2P_2O_7$ are more abundant in films formed with smaller U_a, and the largest portion of ferringtonite is found in the sample -60 V. The -90 V film consists mainly of MgO (3.7 Å), besides being the most amorphous in the series (87.4%), elucidating the considerations presented by the analysis of its diffractogram. The low crystallinity of this sample is also related to the rapid cooling of

the molten material, which prevents crystallization of the oxide. In addition, the -90V sample showed significant amounts of $Mg_3(PO_4)_2$ and $Mg(OH)_2$.

5.2.4. Coating Resistance During the Plasma Electrolytic Oxidation

During electrolytic oxidation, the coatings resistance varies over time, as the current changes as the film grows. To analyse its evolution, the resistances, dynamic, R_{dd}, and reverse, R_{du}, were calculated from the voltages and currents (anodic for R_{dd}, and cathodic for R_{du}), through equation 17. The results obtained were plotted as a function of the treatment time and are shown in the figure 46.

Figure 46. Evolution of dynamic resistance (anodic current - solid lines) and reverse dynamic resistance (cathodic current - dotted lines) of coatings during its growth.



The exponential increase in resistance occurs due to the coating growth throughout the treatment, where the increase in thickness results in an increase in R_{dd}

and R_{du}. The coatings formed under unipolar mode showed to be more resistant to the current passage when compared to bipolar films. This phenomenon suggests that the addition of a negative component leads to a decrease in the working current of the system. In unipolar conditions, the first 80 s, the R_{dd} values are similar for all voltages, and with the exception of the 400 V film, this behaviour is maintained until 344 s. The R_{dd} drops, abruptly, between 531-560 s, due to the filling of the pores by the electrolytic solution.[115] The 260 V- sample proved to be the least resistant of the unipolar series.

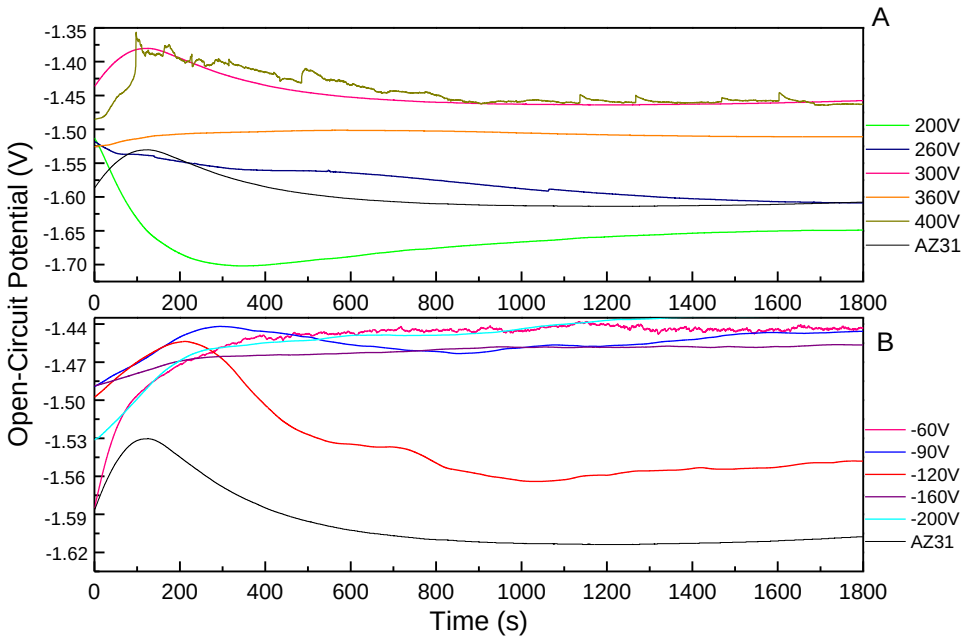
For the coatings formed under bipolar mode, the R_{dd} and R_{du} also increase with time. It is interesting to note that R_{dd} and R_{du} do not coincide at any point. Long et al. (2005) described that in their experiments R_{dd} was always higher than R_{du} and that the latter did not vary with time.[115] As observed, in the present study the results were opposite to those proposed by Long. R_{du} varied over time, as well as R_{dd}, and in addition, the samples of -60 V, -90 V and -120 V present R_{du} higher than R_{dd}. The -60V sample had higher R_{dd} and R_{du}, while the -90 V film showed lower R_{dd} in contrast to the high R_{du} value. Only the -200 V sample showed R_{du} lower than R_{dd}.

5.2.5 Corrosion Resistance

5.2.5.1 Open-Circuit Potential

The OCP of samples created with different voltages is shown in figure 47.

Figure 47. Open-circuit potential, measured after 30 minutes, of the coatings formed with various treatment voltages in, a) unipolar mode, and, b) bipolar mode.



The 200V unipolar series presents initial OCP of -1.56 V vs. Ag/AgCl and decays to -1.70 V in the first 360 s, indicating pore saturation by SBF. Between 360 and 1365 s, the potential increases by 41 mV, as a consequence of the barrier effect of corrosion products from the internal dissolution of the pores. The pores saturation of by SBF electrolytes is also observed in the 260V sample, whose OCP decays 30mV between 0 and 352 s, dissolution products stabilize the potential until the end of the measurement. The coatings passivation, resulting from the electrode/SBF contact is seen in the first 127 s for anodic voltages of 300 and 400V. The OCP drop of these samples occurs between 130 and 965 s, until it stabilizes around -1.46 V vs. Ag/AgCl (300 V) and -1.45 V vs. Ag/AgCl (400 V). The OCP fluctuation observed for the 400 V-film, between 865-1800 s is due to the non-uniform morphology of the coating. The good stability of the OCP for the 360 V sample suggests that it was passivate to $Mg(OH)_2$, which is more stable when compared to the MgO phase.[88]

Comparing the two current regimes, unipolar and bipolar, the bipolar samples present more noble OCPs, indicating that they may be more resistant to long-term corrosive attack.

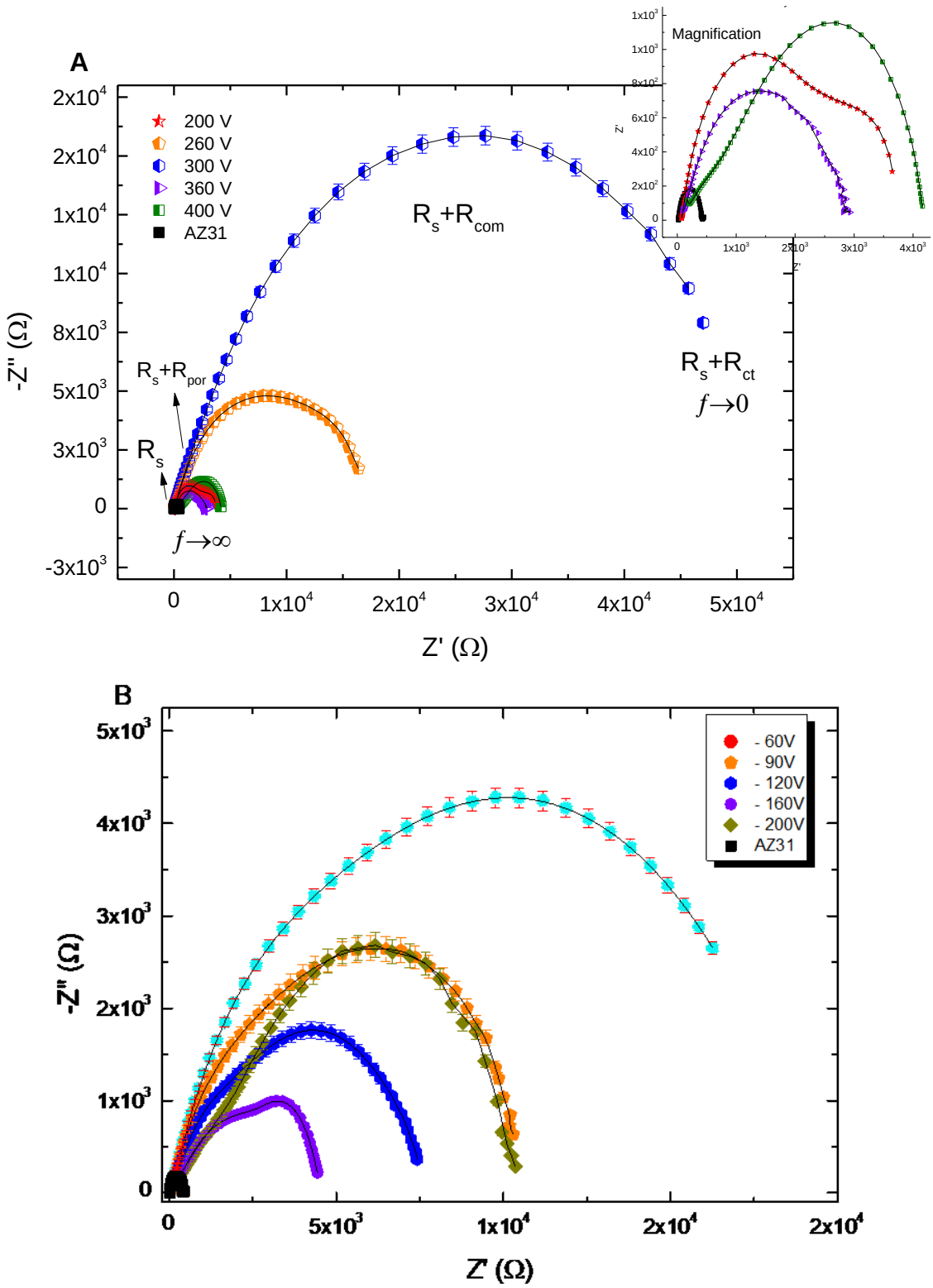
The passivation of the oxide layer created with a cathodic voltage of -60 V occurs between 0 and 375 s, where the OCP increases from -1.50 V to -1.44 V vs.

Ag/AgCl. The coating is stable until the end of the experiment, which may be indicative of $Mg(OH)_2$ formation. The -90 V sample has initial OCP of -1.48 V and rises in nobler directions, reaching -1.44 V, and between 301 and 852 s the passive layer undergoes reductive oxidation, leading to a drop of potential to -1.46 V. A slight increase in OCP is observed between 890 and 1800 s, indicating the blocking of pores and defects by corrosion products. The -120 V sample undergoes passivation up to 214 s of treatment, reaching OCP of -1.45 V. Besides this point, the potential decreases to -1.56 V vs. Ag/AgCl, suggesting the corrosion of the passive layer and the coating by the permeation of the electrolytes through the pores. The 0.2 mV increase in the first 243 s of the -160 V sample points to the rapid passivation of the film, which then remains stable until the end of the measurement. On the other hand, the -200 V coating was passivated, once its initial OCP of -1.53 V rises to -1.46 V vs. Ag/AgCl. A brief Plateau effect is seen between 580 and 1045 s, followed by a slight increase in potential. This behaviour demonstrates the instability of the formed MgO phase.[88]

5.2.5.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy

Nyquist diagrams of the coatings created with various voltages are shown in the figure 48.

Figure 48. Nyquist diagrams of the samples produced with voltage variations, in a) unipolar mode and b) bipolar mode.



Analysing the Nyquist diagrams, independent of voltage and current regime, it is remarkable that the coatings created by PEO were more resistant to corrosion when

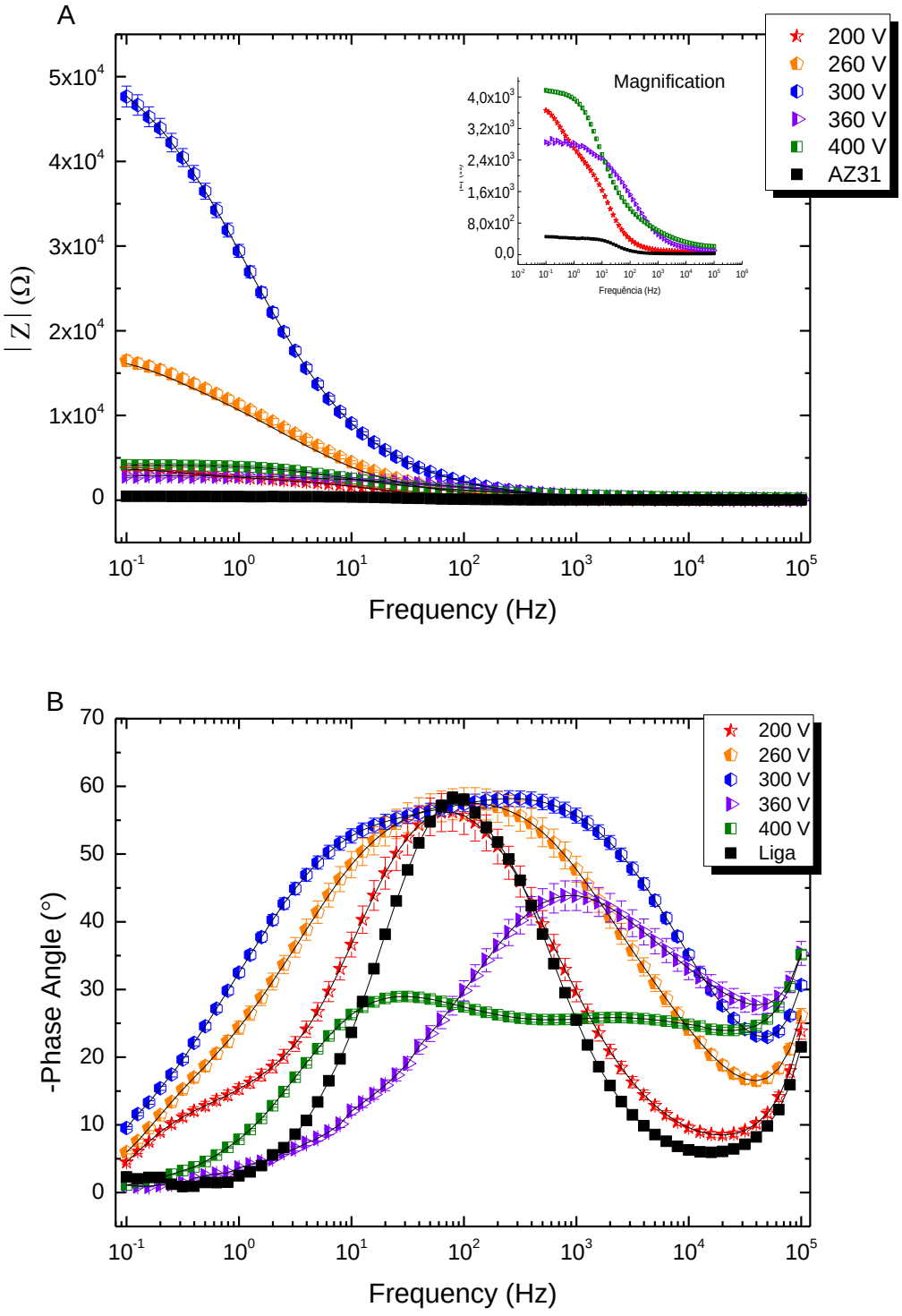
compared to the AZ31 alloy. Even for samples with lower impedance values, 360 V and -160 V, the SBF attack resistance was at least 6x higher than the alloy. And generally, bipolar coatings are more resistant to corrosion.

The increase in impedance does not follow the linearity of the increase in anodic voltage, suggesting that structural defects and pores have more influence and that thicker films do not always have the best corrosion resistance. The sample produced with 360 V had the lowest Z' (2.853 Ω) of the unipolar series, which can be attributed to the low crystallinity and high porosity of the film. Two-time constants are seen in the diagram of the 200 V sample, the first arc being larger than the second, indicating that the porous external layer and the intermediate layer act as the main components in corrosion inhibition. The 300 V film had the highest Z' reaching 47.087 Ω, proving to be the best anodic voltage option in the unipolar series.

Except for the -160 V sample, all Nyquist diagrams are formed by a single capacitive arc. The -60 V film proved to be the most efficient against corrosion, showing 16.300 Ω impedance, while the -160 V sample was the most severely corroded by the medium (4.470 Ω). Impedances of 10,309; 7,425 and 10,379 Ω were presented by -90, -120 and -200 V coatings, respectively. The scattering observed at low frequencies in the -90 V and -200 V samples is related to the charge accumulation on the surface.[41]

The Bode diagrams of the samples created with different treatment voltages, in unipolar current regime, are shown in figure 49.

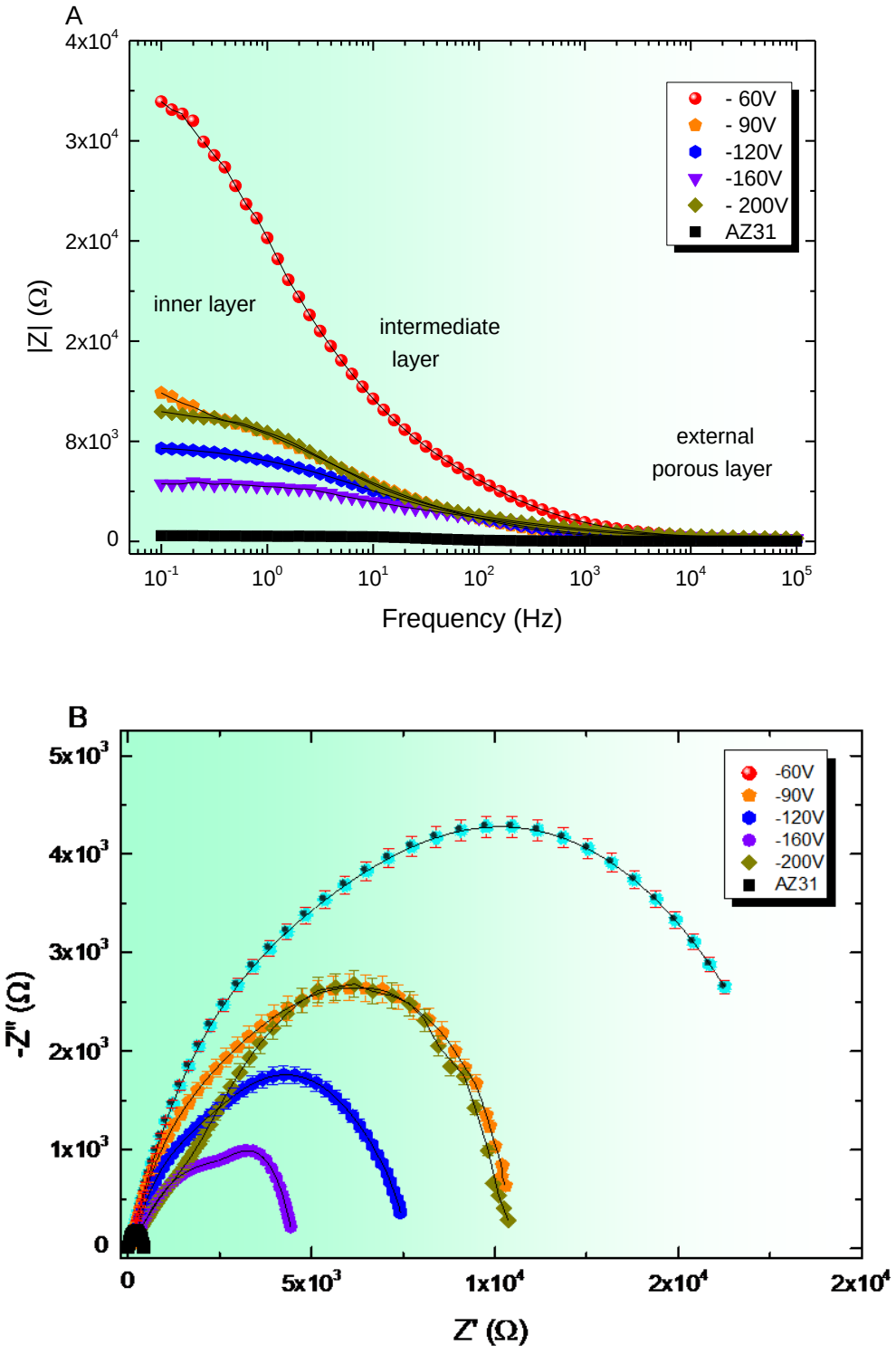
Figure 49. Bode diagrams of the samples produced with various voltages, in unipolar current mode, a) impedance module and b) phase angle. The solid lines indicate the curve fitting by electrochemical circuits.



By the Bode diagram it is possible to obtain the first clues of the corrosion kinetics of the films produced with voltage variation. In unipolar mode, the 200 V coating (3,700 Ω) had its porous external layer slowly dissolved by the SBF,[35] which is elucidated by the wide interval referring to the first time constant, between 10^5 and 10^4 Hz. As soon as it goes beyond the external layer, the intermediate layer is attacked by electrolytes, but still maintains the barrier role. The phase angle of the 200 V film corroborates the Nyquist diagram, which insinuates that the external layer is the most responsible for corrosion prevention. The 260 V and 300 V samples showed the largest |Z|, 16,323 Ω and 47,656 Ω, respectively. According to their curves of θ, it is noticeable that in both coatings, the outer and intermediate layers ensured the inhibition of the passage of electrolytes, since their maximums are found in regions of high frequencies (57º to 260 V and 58º to 300 V). This is explained by the hydration of the passive oxide film (formed during the OCP period), which maintains the sample stability for longer. The 360 V sample had the lowest impedance of the unipolar series (2,749 Ω), which can be attributed to the presence of many large pores on its microstructure. An indication of this phenomenon is seen by the |Z| curve, which slopes rapidly in the first frequency points. This same effect is observed for the 400 V sample (4,170 Ω). Analysing its diagram of θ, two almost overlapping peaks dominate the region between 10^5 and 100 Hz, and the first arc corresponds to the pores of the coating filled by electrolytes. The 400 V film is the most porous of the unipolar group and presents structural defects, then, there is a much larger area saturated with SBF and/or corrosion products. In this context, although electrolytes and corrosion products partially block the chemical attack, these same particles lead to the dissolution of the coating.

The impedance and phase angle curves of the samples created in bipolar conditions, with cathodic voltage variation, are presented in figure 50.

Figure 50. Bode diagrams of the samples produced with varied voltages, in bipolar current mode, a) impedance module and, b) phase angle. The solid lines indicate the curves fitting by electrochemical circuits.

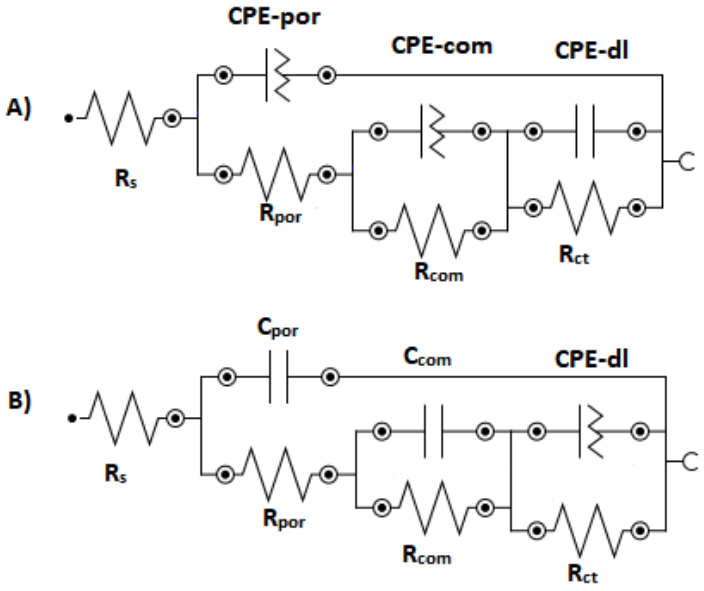


Examining the |Z| curves of the coatings produced with bipolar current it is clear that all the constituent layers are resistant to the infiltration of electrolytes. The white region of the graph implies the porous external layer (10^5-10^3 Hz), while the green gradient comprises the internal layers. The wide range of |Z| in the HF region suggests

that the porous external component suffers a slower corrosion due to the high density of micro-pores. Assuming that the micro-pores of these coatings are small and shallow (morphology characteristic of the bipolar regime), the free pathway for the electrolytes is much smaller, ensuring the stability of the external layer for a longer time interval.[15] This phenomenon is also seen through the phase angle curves. For all samples, wide peaks of θ are observed lasting for a long time in the regions of HF and medium frequencies, MF. As the SBF penetrates, the internal volume of the pores begins to corrode, allowing the electrolytes to reach the internal layers. These layers were also resistant for a long time, which is justified by the constant LF region. The -60V- sample had the best performance against corrosion, |Z| of 35.145 Ω and θ of 50º. According to the Rietveld refinement (figure 56), the film consists of ~50% MgO and 11% phosphate phases, attributing a high degree of crystallinity to the sample (~40%), and the more crystalline, the more compact the structure, and consequently, the smaller the free pathways for SBF electrolytes. The low corrosion resistance of -120 V and -160 V samples (7,349 Ω and 4,389 Ω) can be observed through their phase angle curves, whose corrosion peaks are predominant. The porous external layer was the main responsible against corrosive attacks in the -90 V sample, as noted by its θ. Despite its relative low value of |Z| (10,205 Ω), the -200 V coating proved to be very stable throughout the analysis, which can be justified by its high thickness (123 µm), requiring a longer time for the SBF to reach the inner layers.

Two electrochemical circuits were chosen to curves fitting. For the unipolar series the circuits shown in figures 51.a) (260 V, 300 V), 63.b) (200 V) and 28.b) (360 V and 400 V) were used. The 28.b) circuit was used for all the coatings produced under bipolar conditions.

Figure 51. a) Electrochemical circuit used for curves fitting of samples produced with anodic voltage variation, 260V and 300V, and, b) circuit used for 200V.



Source: The Author.

The results obtained by the curves fitting for coatings created in unipolar mode are shown in table 21.

Table 21. Results of the equivalent circuits fitting of the samples created with different treatment voltages in unipolar mode.

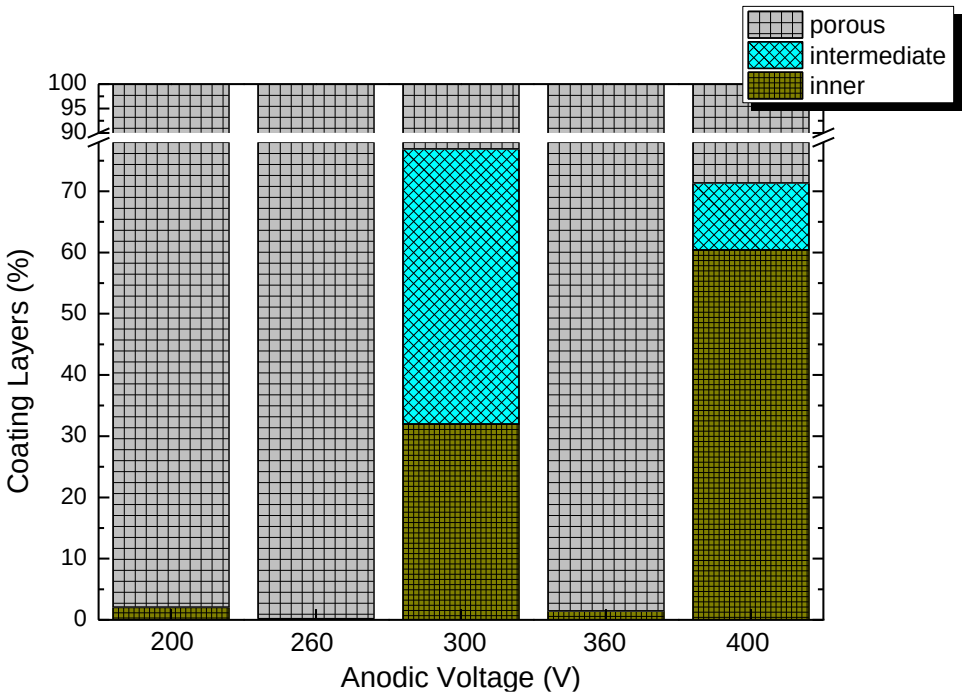
	R_s (Ω/cm^2)	R_{por} (Ω/cm^2)	C_{por} ($\mu F/cm^2$)	R_{com} ($k\Omega/cm^2$)	C_{com} ($\mu F/cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega/cm^2$)	χ^2
200 V	20 (±0.08)	58 (±1)	0.0136 (±0.0009)	1.2 (±0.02)	330 (±8.2)	6.5 (±0.02)	2.5 (±0.03)	10^{-3}
260 V	20 (±0.08)	77 (±5)	0.0056 (±0.0002)	26 (±1.5)	3,6 (±0.07)	10.2 (±0.06)	12 (±0.9)	10^{-3}
300 V	20 (±0.08)	59 (±3)	6.6 (±0.5)	53 (±0.4)	3.4 (±0,02)	4.8 (±0.03)	0.22 (±0.01)	10^{-4}
360 V	20 (±0.08)	96 (±3)	0.01 (±0.0004)	0.4 (±0.01)	54.3 (±0.02)	0.7 (±0.01)	2.3 (±0.01)	10^{-3}
400V	20 (±0.08)	180 (±6)	2.4 (±0,.7)	3.2 (±0.06)	6.4 (±0.12)	1.2 (±0.03)	0.85 (±0.02)	10^{-3}

Fitting the Z-curves by using CEQ provides a better understanding of how chemical reactions occur during the corrosion process, and the circuit components describe the behaviour of each layer of the coating. For all circuits, R_s, was kept fixed,

which according to the high conductivity of the solution, leads to low resistance values.[14]

The CPE's values obtained by the curves fitting were converted to *C*, in order to explore the thickness of the coating's layers. The CPE indexes, *n*, varied between 0.5 and 0.98. The 200 V sample had CPE-por 9.08x10-^{6} F.s^{n} (±2.8x10^{-7}), whose index was *n*= 0.5 (±0.007), which is attributed to the charge diffusion in the solution. However, a 45° inclination of the capacitive arc was not observed in the Nyquist diagram (figure 60.a). The 300 V sample presented CPE-por of 2.31x10^{-7} F.s^{n}, (± 6.93x10^{-9}), whose *n*=0.98 (±0.0019), and by the high value of *n*, the high degree of homogeneity of the coating is noticeable.[94] The relative thickness of the component layers of unipolar coatings was determined by equation 49, assuming the capacitance values presented in the table above, and the results are presented in figure 52.

Figure 52. Thickness of the component layers of the coatings produced under unipolar conditions.



For the unipolar group, the 200 V coating shows the lowest R_{por}, elucidating the low porosity of the sample. However, due to the high $C_{por,}$ it is possible to understand that the pores are partially saturated, delaying the corrosion of the thick external layer.

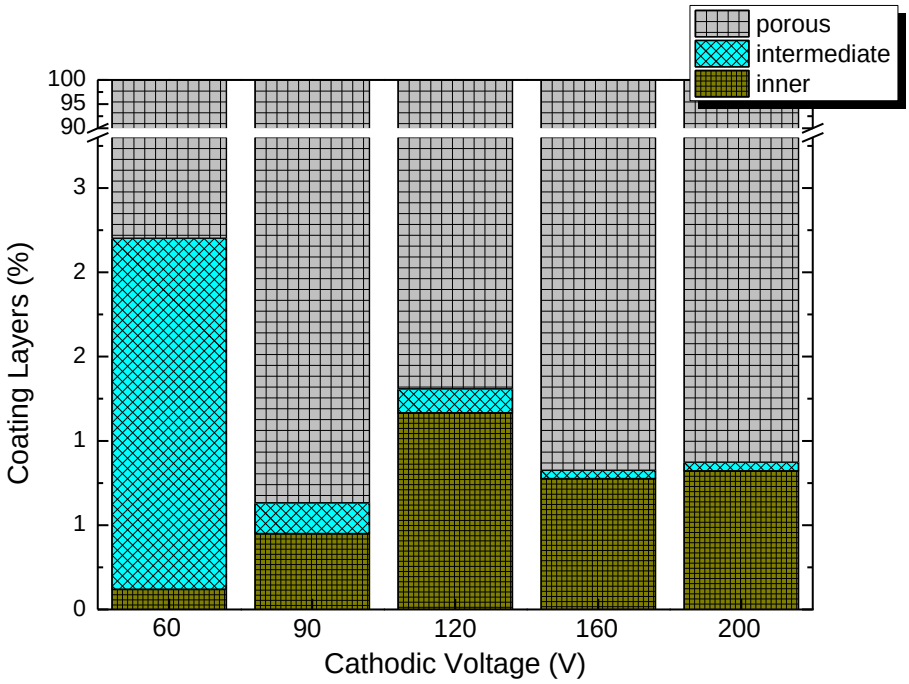
This behaviour is seen through its impedance curve (figure 49.a). The high C_{por} of the 200 V sample also indicates that the intermediate layer is very thin, the inner layer being the best barrier against corrosion, with a R_{ct} of 2.5 kΩ/cm^2. A component of CPE was added to the CEQ of the 260 V coating, another indication that the increase in anodic tension resulted in a more heterogeneous coating. The 260 V sample had the thickest outer layer of the unipolar series, however, the high R_{por} shows that the pores were not paved and filled by MgO and/or $Mg(OH)_2$ during the OCP period. Thus, instead of the formation of a passive oxide film, as would be expected to happen during the time that the sample is immersed during the measurement of OCP, the external layer of the SBF electrolytes dissolved the internal pore volume. This is very noticeable through the OCP curve shown in figure 47.a). For the 260 V coating, the intermediate layer, the thickest in the sample, was the main responsible for optimizing the corrosion resistance, with R_{com} of 25.8 kΩ/cm^2. The high C_{por} of the 300 V sample suggests a high degree of porosity of the thin external layer, which proved to be poorly resistant to corrosion, R_{por} of 58.8 Ω/cm^2. On the other hand, this film is composed of a thick intermediate layer, with low porosity and highly resistant, R_{com} of 52.6 kΩ/cm^2, which attributed an excellent resistance to corrosion by SBF to the sample. The inner layer was very thick when compared to the other samples of the unipolar series, with a R_{ct} of 2,200 Ω/cm^2. The thin intermediate layer of the 360 V film showed very low efficiency against SBF attack, and these electrolytes were more effectively blocked by the inner layer of R_{ct} 2.3 kΩ/cm^2. On the other hand, the 400 V coating, as observed in its |Z| curve presented low corrosion resistance, as a consequence of the presence of large pores. This situation is verified by C_{por} greater than Cc_{om} which facilitates the permeation of a large quantity of corrosive electrolytes.[94]

Table 22 shows the results of the curves fitting by CEQ of the coatings created in bipolar mode. The relative layer thicknesses of bipolar synthesized coatings are shown in Figure 53.

Table 22. Results of the equivalent circuits of the samples created with different treatment voltages in bipolar mode.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{por} (Ω/cm^2)	C_{por} ($\mu F/cm^2$)	R_{com} ($k\Omega/cm^2$)	C_{com} ($\mu F/cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega/cm^2$)	χ^2
-60 V	20 (±0.08)	112 (±1.5)	0.006 (±0.0001)	4.4 (±0.1)	0.31 (±0.01)	5.4 (±0.1)	39.4 (±0.9)	10^{-4}
-90 V	20 (±0.08)	86 (±4.3)	0.0096 (±0.003)	10 (±0.3)	5.0 (±0.2)	2.0 (±0.08)	0.9 (±0.04)	10^{-4}
-120 V	20 (±0.08)	133 (±4)	0.0091 (±0.0001)	5.6 (±0.05)	6.3 (±0.2)	0.8 (±0.03)	1.8 (±0.06)	10^{-4}
-160 V	20 (±0.08)	202 (±4)	0.0054 (±0.0001)	0.8 (±0.007)	11 (±0.4)	0.7 (±0.02)	3.5 (±0.08)	10^{-4}
-200 V	20 (±0.08)	173 (±8)	0.0034 (±0.0002)	7.6 (±0.15)	6.5 (±0.3)	0.4 (±0.02)	2.5 (±0.04)	10^{-4}

Figure 53. Relative thicknesses of the constituent layers of the coatings formed with varied cathode voltage - bipolar mode.



The films formed in bipolar mode presented thicker layers than the unipolar films, which was already predicted due to the much higher thicknesses determined by the eddy current method. The addition of the cathodic pulse led to an increase in the thickness of the inner layer, and with the exception of the -60 V sample, the thicknesses of the intermediate layers had few changes with the increase in cathodic voltage. The high R_{por} values of the bipolar samples corroborate the high porosity of the films, as indicated by the treatment of micrographs (table 19). However, the low C_{por} indicates

that the pores are very shallow, providing greater efficiency against the passage of electrolytes when compared to unipolar films. The -60 V coating is formed by an outer layer with a high density of shallow pores, which are covered by passive oxide during the OCP period. The thick intermediate layer, with low porosity, proved to be a good protective barrier, with R_{com} of 4.4 kΩ/cm^2, but it was the thin inner layer that ensured the optimization of the sample. The *n* index of 0.57 (±0.0045) of the CPE-dl, as well as the high C_{dl} of the -60 V film, indicate the presence of thin pores and/or defects in the inner layer. Therefore, the high corrosion resistance, R_{ct} of 39.4 kΩ/cm^2, of this region can be attributed to the presence of some MgO crystals and phosphate crystalline phases, since, according to Srinivasan et al (2010), the presence of $Mg_3(PO_4)_2$ increases corrosion resistance.[51] Except for -60V sample, the porous external portion became thicker with the increase in cathodic voltage, which is explained by the formation of more type B arcs. The -90 V coating had low R_{ct} (980 Ω/cm^2), being the porous intermediate layer the most resistant to SBF. The -120 V film showed little resistance to corrosion, which due to the high porosity of the three layers showed R_{ct} of 1,868 Ω/cm^2. The internal layer of the -160 V sample was the most responsible for protection against electrolyte attack, while the intermediate layer of the -200 V film was the most resistant of this sample.

The polarization resistance of the coatings produced with different voltages, calculated by equation 51, is shown in figure 54.

Figure 54. Polarization resistance of samples formed with varied voltages.

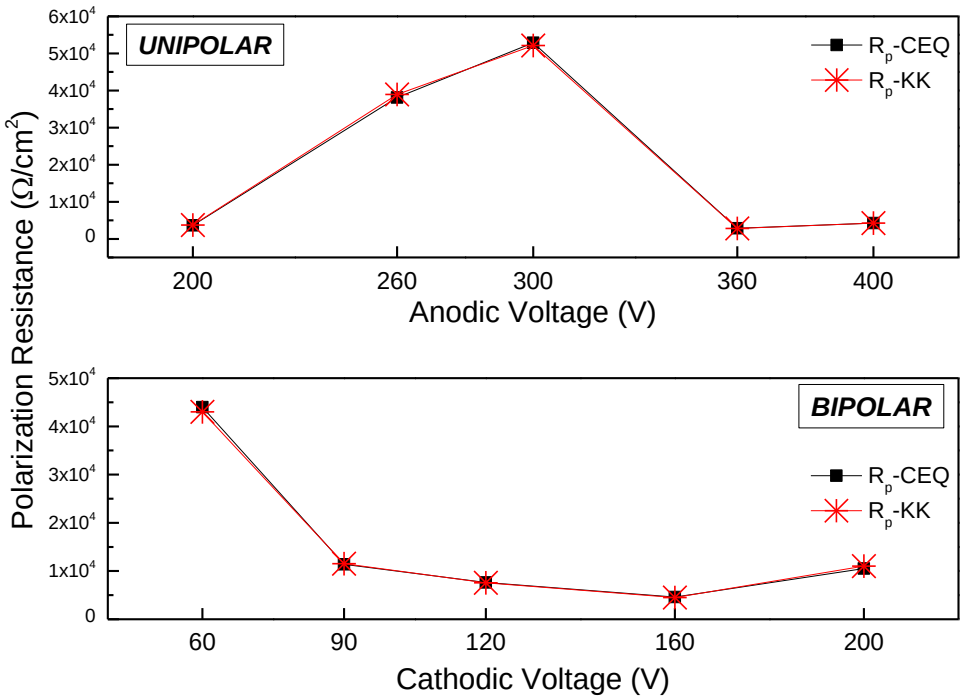


Table 23. Errors of the Kramers-Krönig transform of the samples produced with various voltages, in unipolar (blue) and bipolar (red) mode.

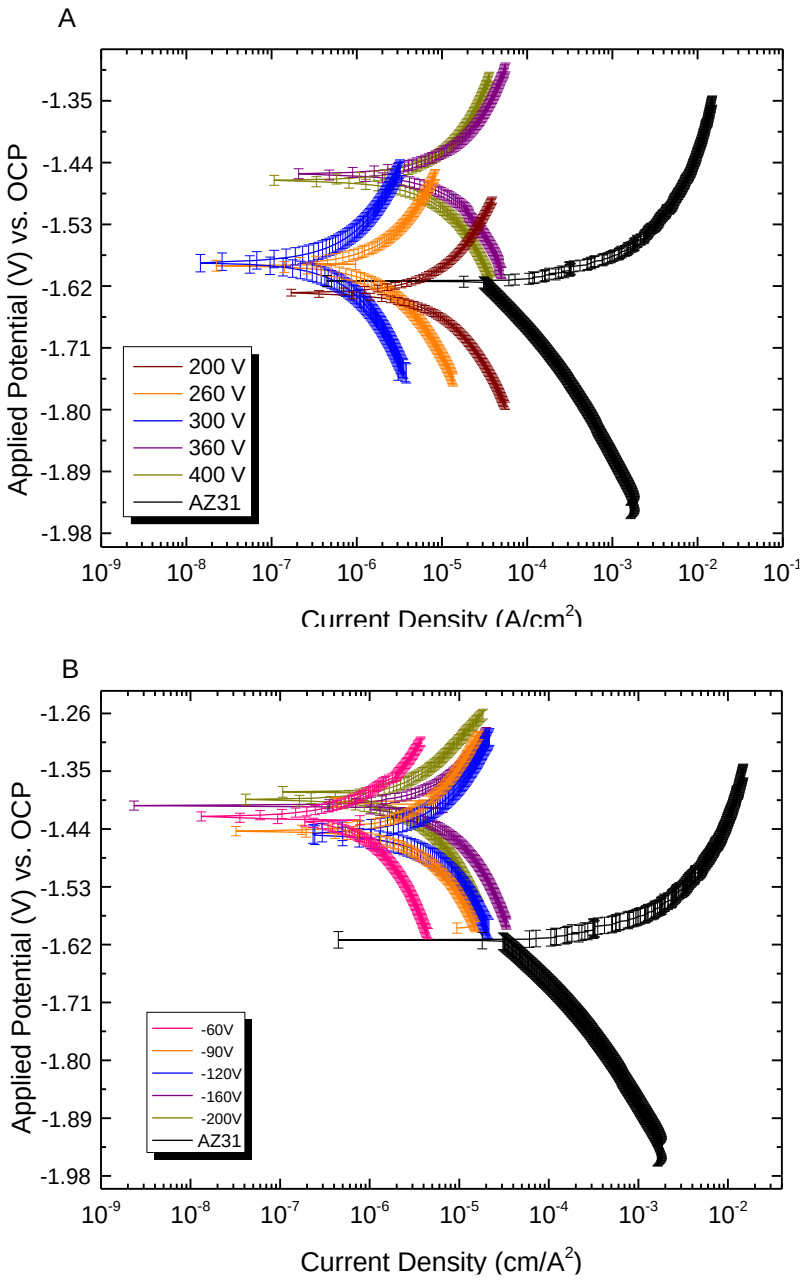
	Error Z' (%)	Error Z" (%)	Z' X²	Z" X²		Error Z' (%)	Error Z" (%)	Z' X²	Z" X²
200V	0.002	0.007	$1x10^{-10}$	$1x10^{-9}$	**-60V**	0.001	0.002	$3x10^{-10}$	$2x10^{-10}$
260V	0.001	0.004	$3x10^{-10}$	$5x10^{-9}$	**-90V**	0.002	0.004	$5x10^{-10}$	$6x10^{-9}$
300V	0.003	0.005	$1x10^{-9}$	$2x10^{-9}$	**-120V**	0.001	0.003	$2x10^{-9}$	$3x10^{-10}$
360V	0.002	0.003	$4x10^{-10}$	$5x10^{-10}$	**-160V**	0.002	0.002	$6x10^{-8}$	$6x10^{-8}$
400V	0.002	0.004	$7x10^{-10}$	$9x10^{-10}$	**-200V**	0.001	0.004	$3x10^{-10}$	$4x10^{-10}$

The increase in R_p, in unipolar conditions, occurs with anodic voltage, but for 360 V R_p decrease, elucidating the fact that high U_a result in intense micro arcs. The addition of a small U_c ensured the high resistance of the sample -60 V that presented the highest R_p of the bipolar series. The R_p decreased with the increase of U_c but a slight increase is observed for -200 V, consequence of its high thickness. The low error values of the KK validation demonstrated the good quality and consistency of the CEQ fitting.

5.2.5.3 Potentiostatic Polarization

The potentiostatic polarization curves of the coatings produced with voltage variation, in unipolar mode, are shown in figure 55.

Figure 55. Potentiostatic polarization curves of the samples formed with different voltages and, a) unipolar current, and, b) bipolar.



Analysing the E_{corr} it is possible to have some notion about the sample behaviour in corrosive environment. However, assuming E_{corr} as the only parameter to verify the corrosion resistance is erroneous, and thus, the current density should also be taken into consideration. The displacement of the peaks to regions of low current, points to the increase in performance against corrosive electrolytes, confirming the tests performed by EIS. No coating, unipolar or bipolar, presented linear regions excluding the existence of reactions controlled by activation.[116] The absence of linearity can be related to the adsorption of corrosion products, polarization by concentration of solutes in the vicinity of the sample and the drop in ohmic resistance due to oxidation.[68] Concentration polarization occurs when the applied current is so high that the oxidized and reduced species do not reach the surface of the film.[117]

If the applied disturbance is equal to the corrosion potential, E_{corr}, the anodic and cathodic reaction rates are equal, so the current density is zero and when the potential is different from E_{corr}, the current evolution corresponds to the kinetics of the electrochemical reactions.[118] The similar behaviour of the polarization curves indicates similar corrosion kinetics for all samples. The 300 V coating had slow current displacements during anodic and cathodic polarization, implying a high protection against corrosion. The 200 V unipolar film presented slightly low E_{corr} (-20 mV) compared to the alloy-as received E_{corr}, however, the drop of i_{corr} ensures the resistance to anodic dissolution. The coatings produced under bipolar conditions showed a much more noble E_{corr} compared to the alloy. The rapid increase of i_{corr} when the negative signal is applied to the -60 V sample indicates that the cathodic reaction rate, and thus, the hydrogen evolution, occurs more rapidly, while oxidation occurs more slowly. Displacement to high current values elucidates the susceptibility of the -200 V sample to oxidation. The curvature of the anodic component, observed in all samples, for both current regimes, indicates the deposition of non-passive corrosion products from reactions with SBF electrolytes.[119]

The chemical kinetics parameters obtained by the Tafel extrapolation of the polarization curves are shown in tables 24 and 25.

Table 24. Kinetic parameters obtained by Tafel extrapolation of the coatings formed with various voltage - unipolar regime.

Unipolar	$\lvert\beta_a\rvert$ (V/dec)	$\lvert\beta_c\rvert$ (V/dec)	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)	R_p (Ω/cm^2)
200 V	0.101	0.092	$4.16x10^{-6}$	-1.63	$5.0x10^3$
260 V	0.053	0.057	$5.33x10^{-7}$	-1.58	$16.4x10^3$
300 V	0.018	0.019	$6.1x10^{-8}$	-1.58	$49.7x10^3$
360 V	0.073	0.071	$4.0x10^{-8}$	-1.45	$2.8x10^3$
400 V	0.098	0.095	$3.7x10^{-6}$	-1.46	$4.5x10^3$

Table 25. Kinetic parameters obtained by Tafel extrapolation of the coatings formed with varied voltage- bipolar regime.

Bipolar	$\lvert\beta_a\rvert$ (V/dec)	$\lvert\beta_c\rvert$ (V/dec)	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)	R_p (Ω/cm^2)
-60 V	0.024	0.024	$9.2x10^{-8}$	-1.45	$57x10^3$
-90 V	0.013	0.015	$2.0x10^{-7}$	-1.44	$10x10^3$
-120 V	0.010	0.020	$3.29x10^{-7}$	-1.45	$9.0x10^3$
-160 V	0.057	0.063	$1.6x10^{-6}$	-1.40	$8.1x10^3$
-200 V	0.028	0.025	$3.8x10^{-7}$	-1.42	$15x10^3$

As said before, for the pure Mg β_c is 120 mV/dec. The increase of β_c observed for the coatings produced by PEO is a consequence of the additional polarization generated by the presence of the film and corrosion products.[41] The anodic slope, in turn, also proved to be different from the theoretical one (40mV/dec), which is attributed to the existence of an oxidation process with two oxidation steps, equations 5 and 47, which remembering,

$$Mg \leftrightarrow Mg^{+} + \bar{e}$$

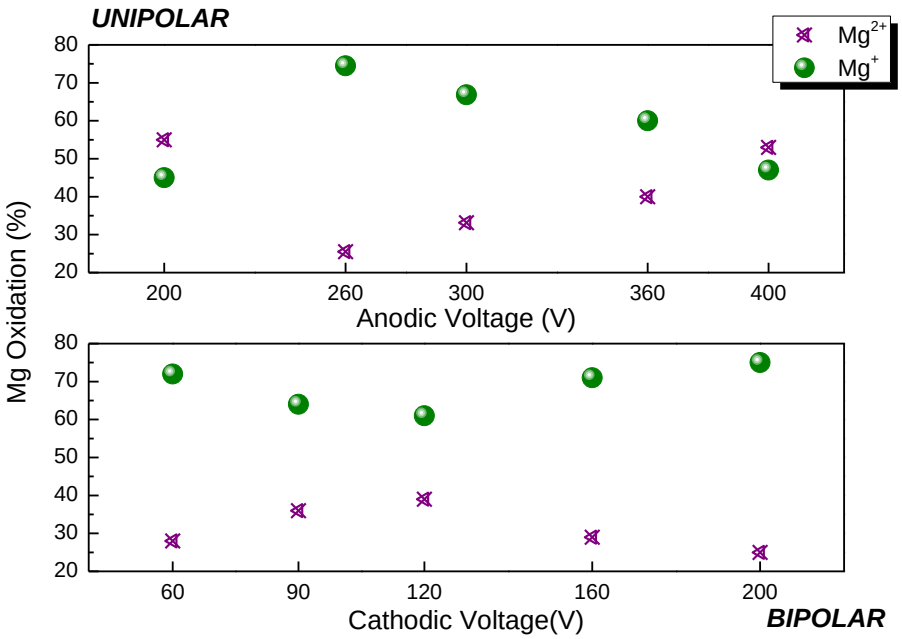
$$Mg + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + OH^{-} + {}^{1}/_{2}\, H_2$$

This process involving two steps decreases the energy barrier, presenting itself as a kinetically more favourable phenomenon.[41] Gao et al (2014) pointed out that the absence of linearity seen in the polarization curves can be the result of a lower rate of reaction. [47] The Mg^{2+} fraction on the two steps oxidation, can be determined by,[41]

$$\beta_a = 240X + 40(1 - X) \quad (58)$$

The values reported by Gao were 16.5% and 2.5% 41 however, an opposite situation is seen in this thesis. Through the data presented in tables 24 and 25, the plots of reactions 5 and 47 were calculated, the results are shown in figure 56.

Figure 56. Fraction of reaction $Mg \leftrightarrow Mg^{2+}$

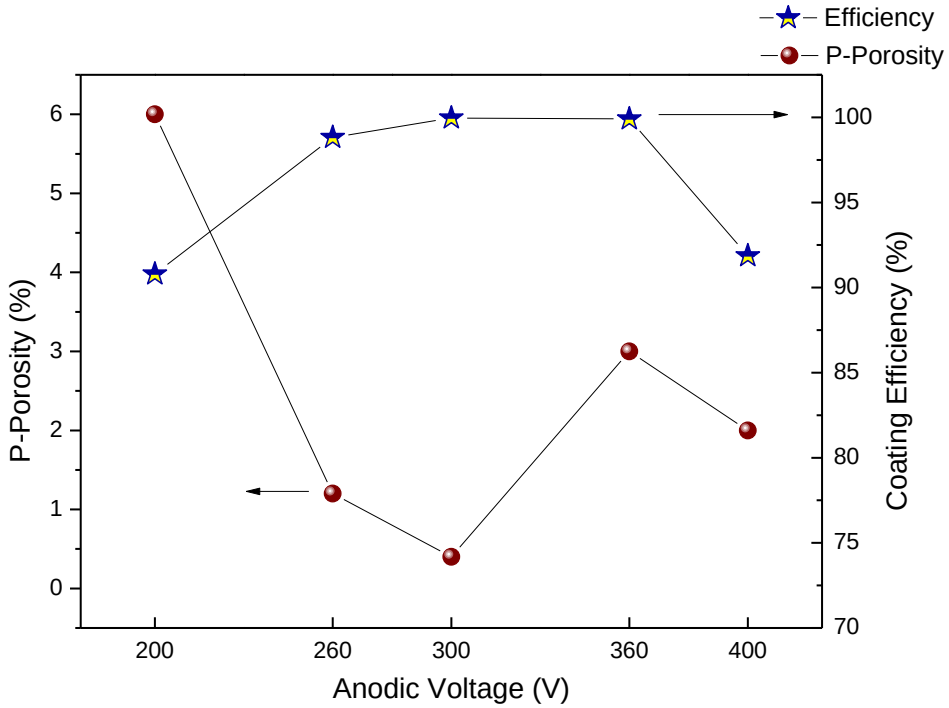


The magnesium oxidation reaction fractions in Mg^{2+} ranged between 25.5% and 55% for a unipolar system and 25%- 39% for bipolar mode. Therefore, the percentage of reactions had no influence on the shape of the polarization curves, confirming the possibility of deposition of corrosion products. The oxidation fraction in Mg^{2+} increases with anodic voltage, while the inverse behaviour is seen for the bipolar samples. The preferential amount of the type of oxidation reaction did not show any influence on the corrosion resistance.

The polarization resistance was also calculated from the data taken by potentiostatic polarization (tables 24 and 25), and a slight discrepancy is observed between the values of R_p -Tafel and R_p-CEQ, which may have been caused by the additional intense disturbances caused by polarization. Despite these differences, the polarization resistances determined by the two electrochemical methods presented very consistent values, and thus, one technique validates the other.

The p-porosity and coating efficiency were determined through the polarization data, the results are shown in figure 57.

Figure 57. Percentage of p-porosity and coatings efficiency, calculated by polarization curves of the samples created with various voltages- unipolar mode.



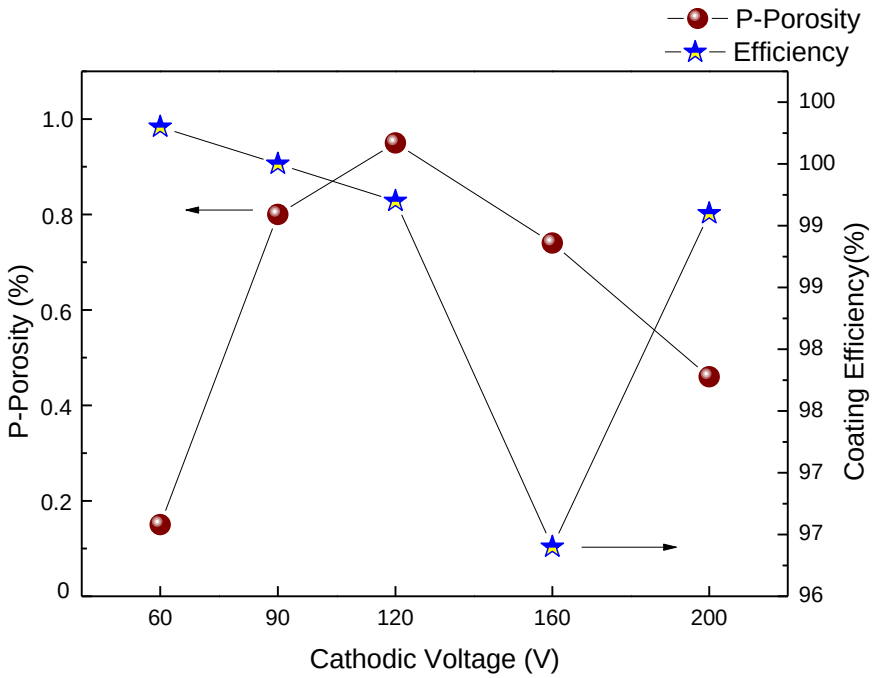
Comparing the porosity determined by image analysis with the p-porosity is evident the origin of the pores present on the surface of films. While porosity increases with anodic voltage, porosity density decreases with voltage. This phenomenon illustrates that the pores detected by SEM (Figures 40 and 42) come from the physical effects of the intensity of the micro arcs on the sample, while the p-porosity is due to the corrosive processes during the analysis period. The oxide protection efficiency is inversely proportional to the p-porosity, once again showing that the p-pores were caused during the electrochemical tests.

The high p-pores density of the 200 V unipolar sample is justified by the low thickness and impedance of the film, which provided inefficient protection (74%) against SBF attack. The 300 V-unipolar sample had the lowest p-porosity, indicating that little damage was caused by SBF. The percentage of efficiency, 99.9%,

corroborated that the anode voltage of 300 V was the best option together with the other treatment parameters.

The p-porosity and efficiency of the coatings produced under bipolar conditions are shown in Figure 58.

Figure 58. Percentage of p-porosity and coatings efficiency, calculated by the potentiostatic polarization data of the samples created with varied voltages- bipolar mode.



The p-porosity of bipolar coatings increased with the increase in applied voltage up to -120 V, and from this point on the p-pores decreased, which can be explained by the deposition of corrosion products, which pave the pores and defects caused by polarization. The -160 V sample showed lower efficiency, as well as predicted by the EIS results. The cathode voltage of -60 V led to the formation of a film with high performance against corrosion damages, with an efficiency of 99.8%.

The comparison of efficiency between the films created in unipolar and bipolar mode is unpracticable since the parameter is calculated from the polarization data of the samples and the substrate. Thus, the efficiency of the coatings is given in relation to the corrosion resistance of the alloy AZ31 without treatment.

5.3 Study of the Inhibition of the Long-Term Corrosion of the Coatings Produced by PEO

In the previous subchapters, the refinement of the electrical parameters of the plasma electrolytic oxidation process led to the formation of coatings with satisfactory characteristics according to the objectives of this work. In order to evaluate long-term corrosion protection, immersion tests were performed. The previously produced coatings (table 26), which presented the best conditions of corrosion resistance, were immersed in SBF at 36.5 ºC (± 0.2) for 30 days. It is worth mentioning that, after removal of the immersion, the samples were washed with distilled water and dried with a blower with air at room temperature. The effects of long-term corrosion will be presented below.

Table 26. Parameters for the synthesis of the coatings tested against long-term corrosion.

INVESTIGATION OF LONG-TERM CORROSION			
Unipolar Mode		**Bipolar Mode**	
Duty Cycle	+ 60%, -20%	**Duty Cycle**	+60%, -20%
Anodic Voltage	300 V	**Anodic Voltage**	300 V
Pulse Frequency	3000 Hz	**Cathodic Voltage**	60 V
Treatment Time	10 minutes	**Pulse Frequency**	2000 Hz
		Treatment Time	10 minutes

5.3.1 Coatings Morphology After Immersion in SBF

Photographs without magnification and micrographs obtained by SEM, of samples created under unipolar current and with different immersion times, are shown in figures 59 and 60.

Figure 59. Photographs, without magnification, of the coatings produced in unipolar mode, after immersion in SBF. The upper region, digitally marked, represents the solution/ holder interface, and due to its heterogeneity, were not considered in the analyses. a) without immersion, b) 3 days, c) 7 days, d) 14 days, e) 21 days, and f) 30 days.

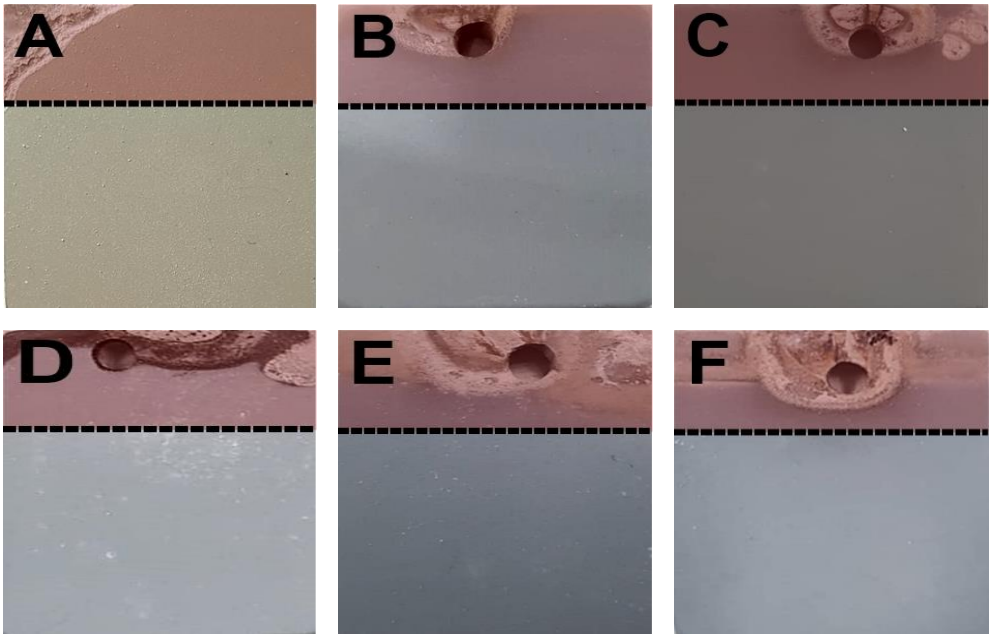
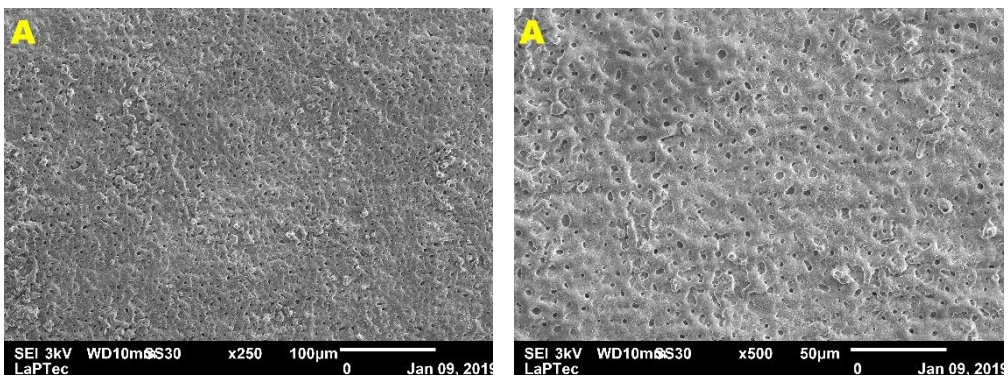
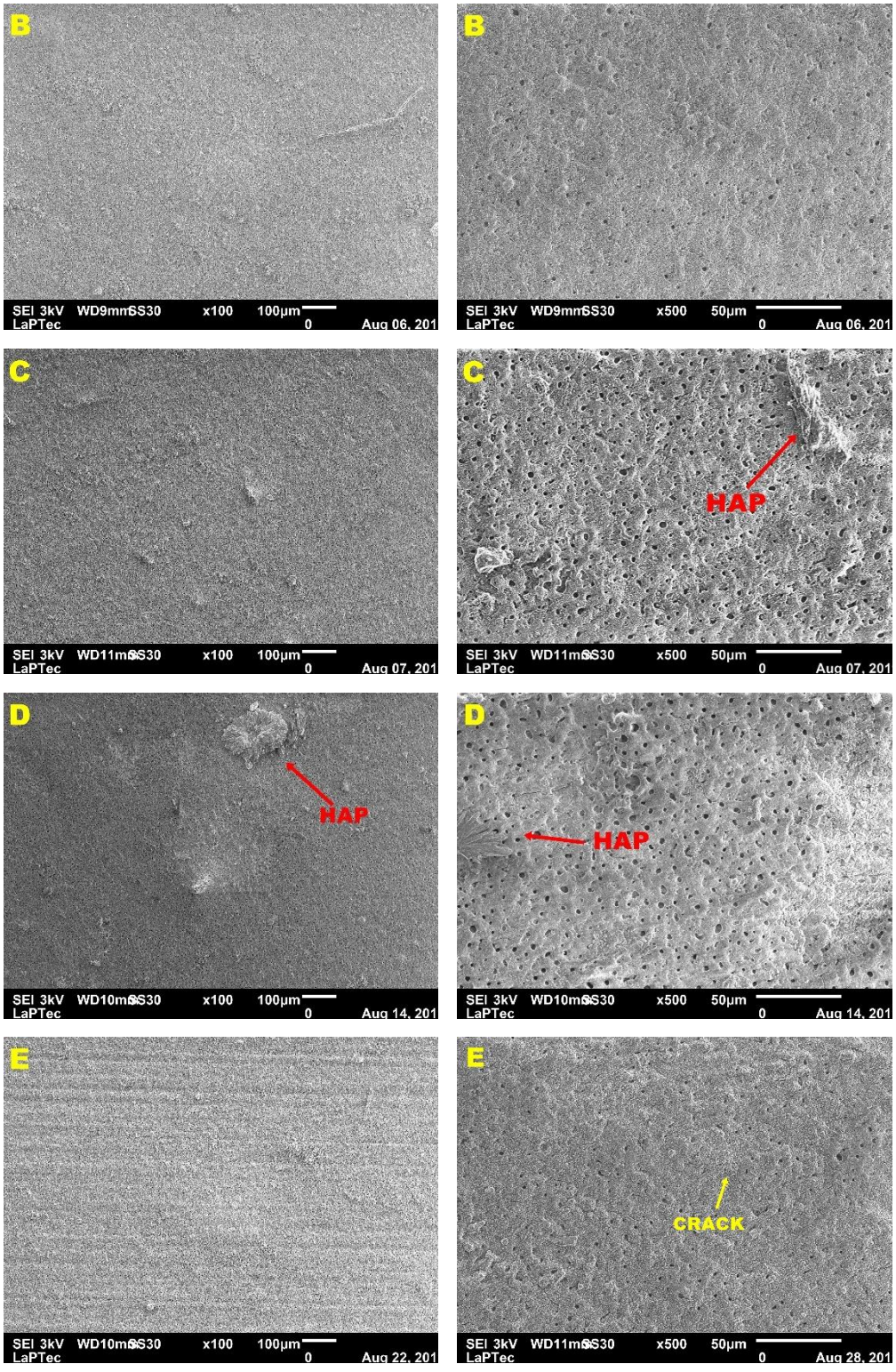
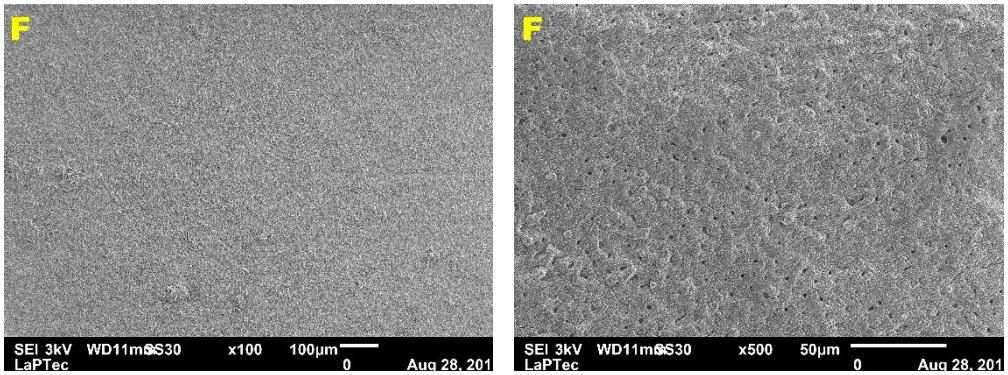


Figure 60. Micrographs obtained by SEM of the coatings produced in unipolar mode, after immersion in SBF. a) without immersion, b) 3 days, c) 7 days, d) 14 days, e) 21 days, and f) 30 days.




B
SEI 3kV WD9mm SS30 x100 100µm
LaPTec 0 Aug 06, 201
B
SEI 3kV WD9mm SS30 x500 50µm
LaPTec 0 Aug 06, 201
C
SEI 3kV WD11mm SS30 x100 100µm
LaPTec 0 Aug 07, 201
C
HAP
SEI 3kV WD11mm SS30 x500 50µm
LaPTec 0 Aug 07, 201
D
HAP
SEI 3kV WD10mm SS30 x100 100µm
LaPTec 0 Aug 14, 201
D
HAP
SEI 3kV WD10mm SS30 x500 50µm
LaPTec 0 Aug 14, 201
E
SEI 3kV WD10mm SS30 x100 100µm
LaPTec 0 Aug 22, 201
E
CRACK
SEI 3kV WD11mm SS30 x500 50µm
LaPTec 0 Aug 28, 201



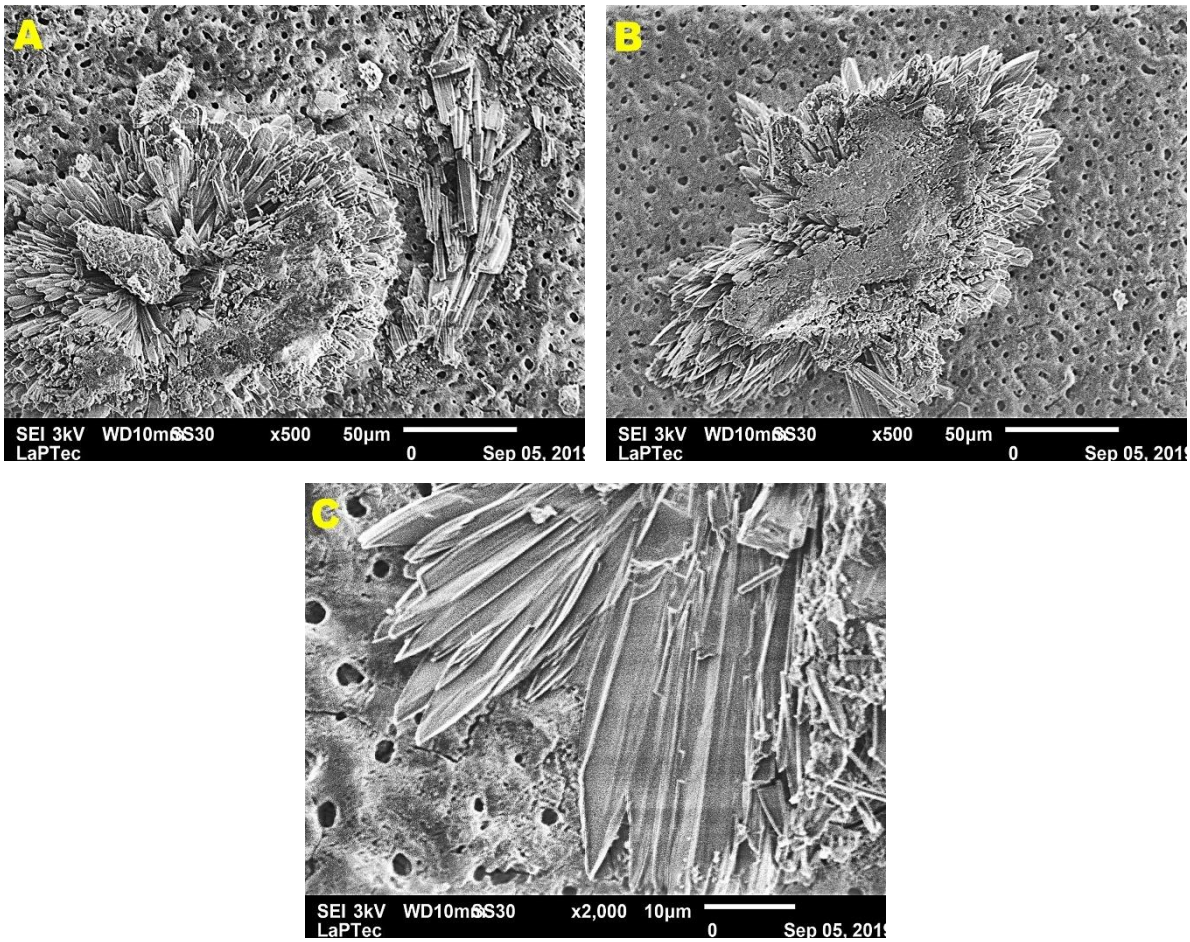
By naked eye, regardless of the immersion time, the coatings showed no change. No changes were observed even after the potentiostatic polarization measurements, which due to their destructive nature, usually leave the analysed region (exposed area of $1cm^2$) with different aspects and colours.

During the immersion in SBF, some situations are possible, such as, i) corrosion of the external and internal pore volume, which can act as pathways for the penetration of electrolytes; ii) dissolution of parts of the film, which can sediment in the solution or be adsorbed in other regions of the material; iii) formation of new compounds due to the interactions between ions present in SBF and particles released by corrosion of the film. These compounds, may adhere to the coating or precipitate into the solution.

After immersion in SBF, all coatings still showed characteristic cracks and pores. For 3 days immersion, part of the original pores of the film is covered with corrosion and/or MgO products. The reduction of structural defects is also visible on the third day. From the seventh day submerged in SBF, there was the formation of hydroxyapatite crystals (HAP), whose peculiar structure is clearly seen for samples of 7, 14 and 21 days. On the 14th day, the original pores are partially exposed due to corrosion and/or desorption of previously formed materials. However, even so, a large quantity of degradation products is observed through micrography with magnification of 100 times (60.d). After 21 days immersed in simulated solution, the unipolar coating lost most of the adsorbed material, further revealing the pores and cracks formed during the electrolytic oxidation. However, on the 30th day, spontaneous passivation again covered part of the pores, leaving the surface slightly more homogeneous.

Figure 61 shows the micrographs of the "flower-like" hydroxyapatite crystals formed in the coating after 14 days of immersion.

Figure 61. Hydroxyapatite crystals formed in the coating created in unipolar current mode, after 14 days of immersion in SBF.



HAP crystals, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, are formed due to the favourable immersion environment, due to the presence of ions from SBF. Thus, the formation of hydroxyapatite is given by,

$$10\ Ca^{2+} + 6\ HPO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 8H^+ \quad (59)$$

For the coatings formed in unipolar conditions, the PAH crystals found had a "feather-like" structure, where the flower-shaped cluster had a diameter of ~175 μm^2 (measured by ImageJ software) and the "feathers" have a length between 22 and

50 µm. In the micrograph shown in figure 61.b it is possible to verify that the HPA crystal is damaged, which may have been a consequence of the potentiostatic polarization test.

Photographs and micrographs of bipolar current mode coatings after different SBF immersion times are shown in Figures 62 and 63.

Figure 62. Photographs without magnification of bipolar coatings after SBF immersion. a) without immersion, b) 3 days, c) 7 days, d) 14 days, e) 21 days and f) 30 days.

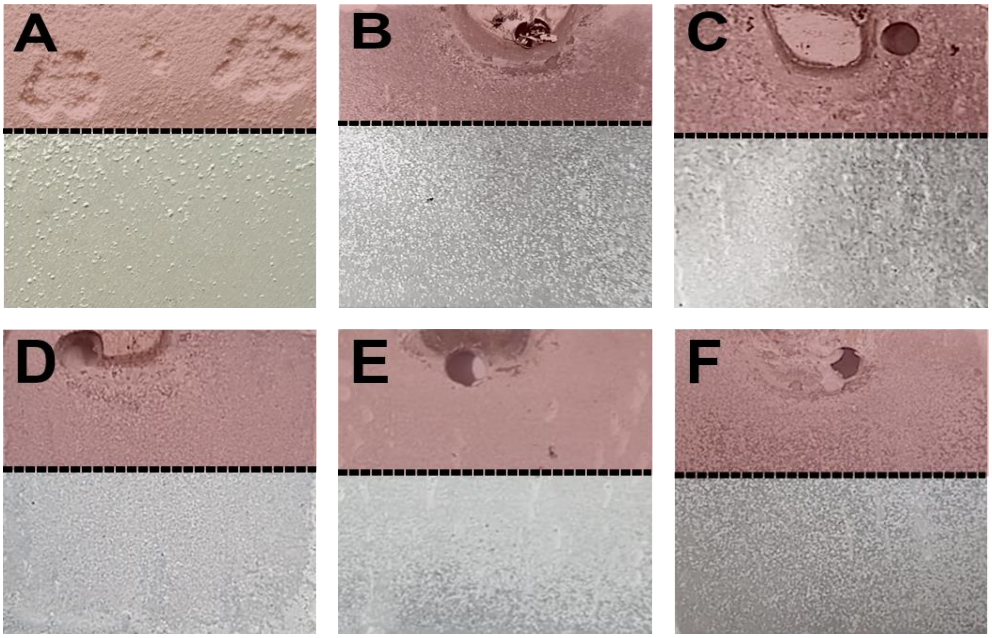
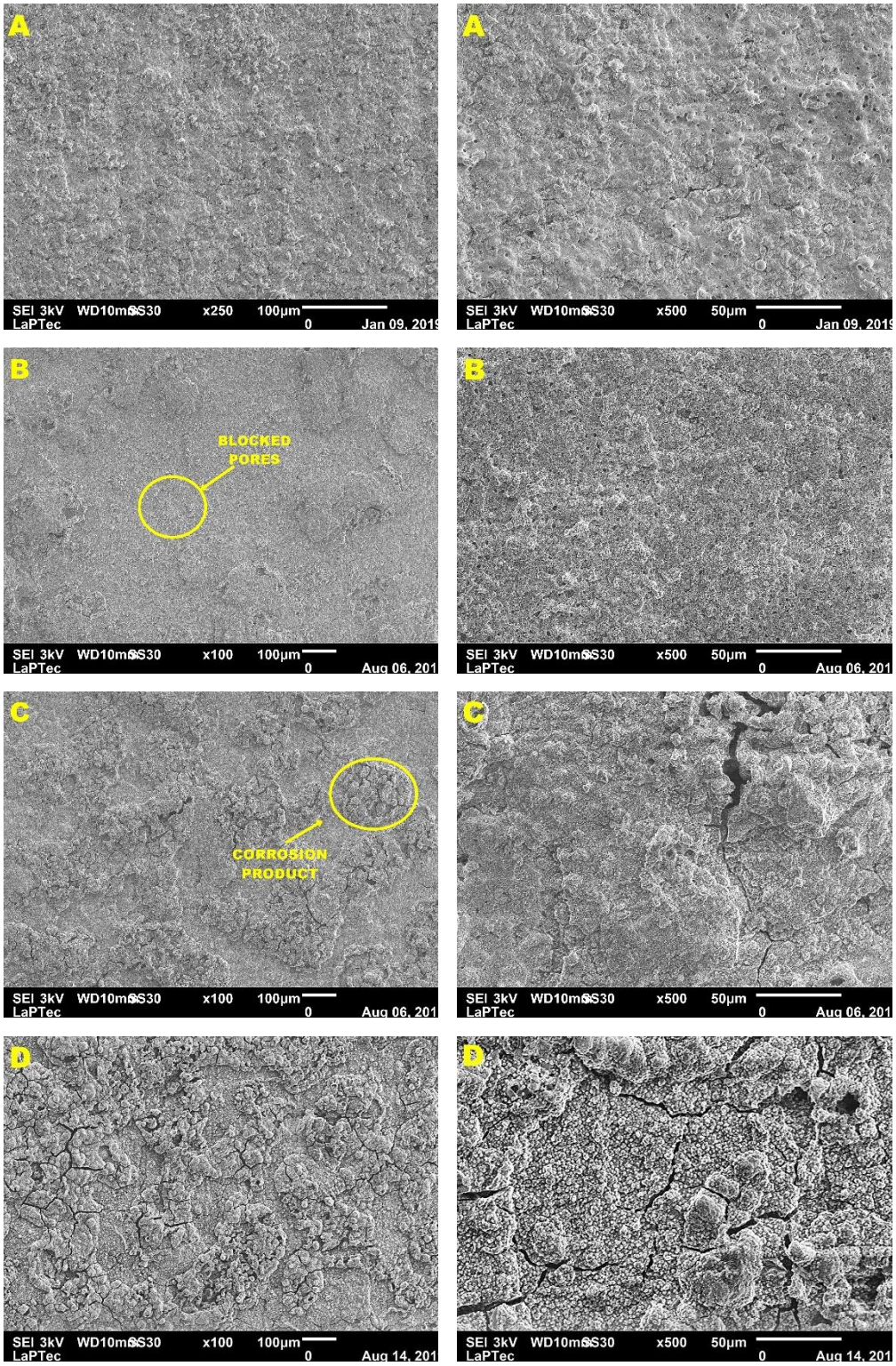
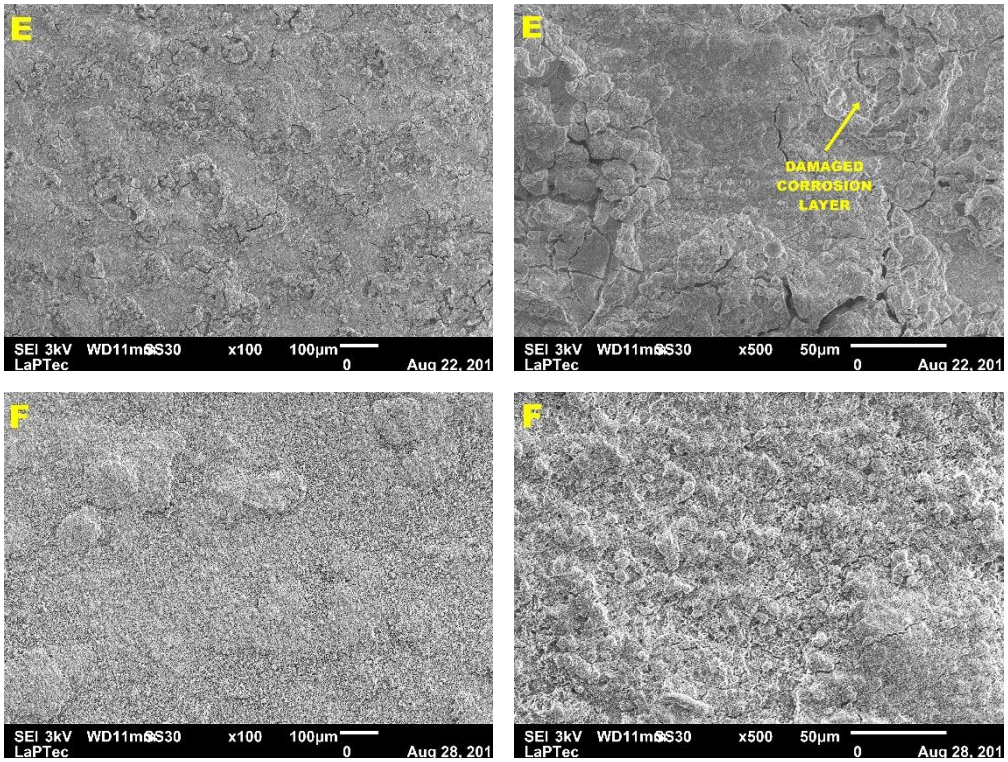


Figure 63. Micrographs obtained by SEM of the coatings produced in bipolar mode after various immersion times in SBF. a) without immersion, b) 3 days, c) 7 days, d) 14 days, e) 21 days, and f) 30 days.



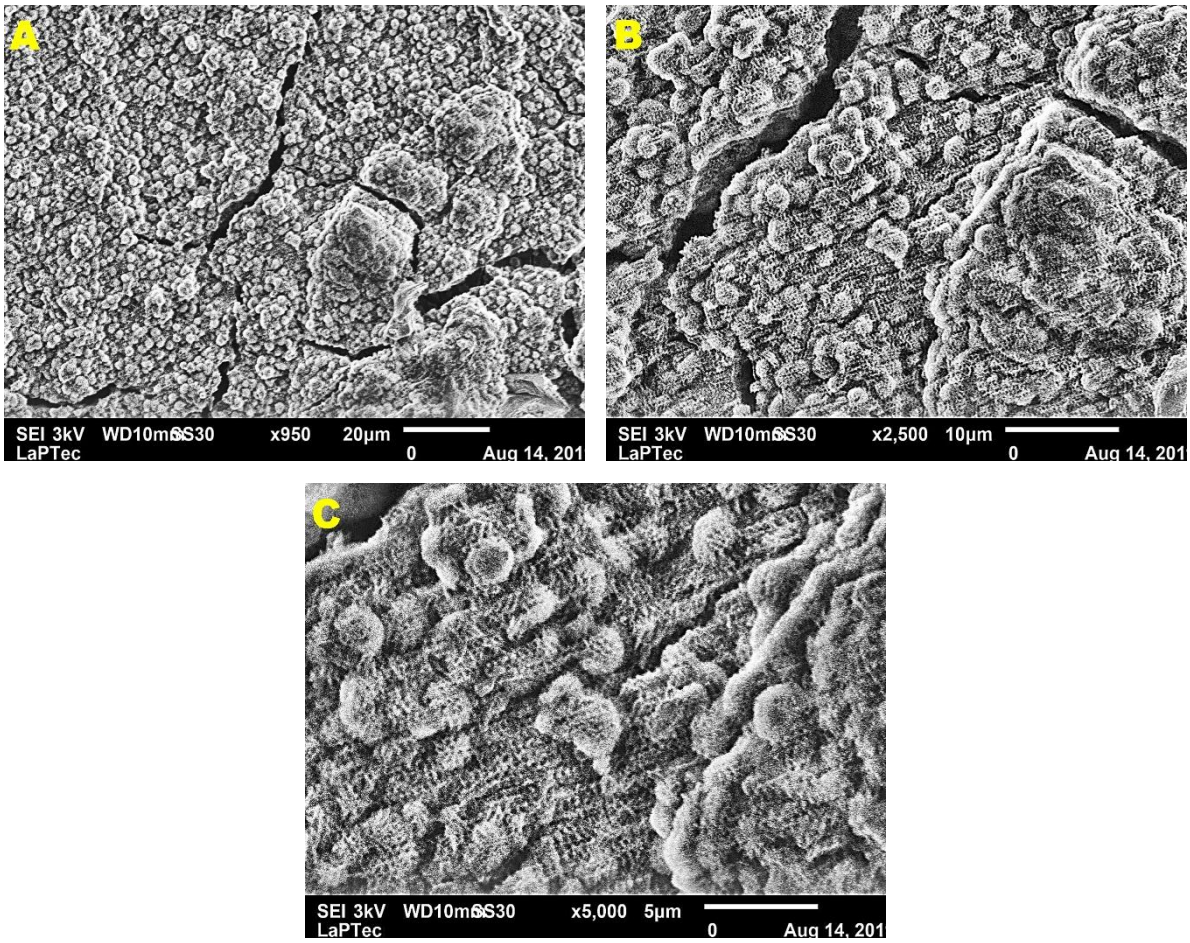


According to the images shown in figure 62, the high pore density is visible for all immersion times. However, apparent corrosion marks were not found.

When exposed to the simulated solution, the OH^- ions from SBF react with a coating, leading to the formation of $Mg(OH)_2$ according to equation 7. Thus, after 3 days of immersion, partial covering of the pores and cracks is noted. Over time, the bipolar coating is constantly attacked by aggressive ions native to the solution (i.e. Cl^-, HCO_3^-, PO_4^{2-}, SO_4^{2-}). This behaviour leads to material loss and reactions between oxide film and SBF species, generating degradation products. This effect is evident in the sample after 7 days of immersion, where a large amount of adsorbed material is observed (figure 63.c). These corrosion process and creation of layers of degradation products are maintained, and the natures of these compounds vary according to changes in the concentration of species in the coating and in the solution. Between 8 and 14 days of immersion, the formation of hydroxyapatite occurred, whose microstructure is evidenced in the micrography of the film analysed on the 14th day of tests. HAP crystals precipitated in the bipolar coating immersed for 14 days are shown in Figure 64. Deep cracks in the layers of degradation products, found from day 7

onwards, are a consequence of the dehydration of $Mg(OH)_2$ to MgO, caused by drying at room temperature and by the vacuum chamber of SEM. [128]

Figure 64. Micrographs of the hydroxyapatite crystals found in the coating produced under bipolar conditions, after 14 days of immersion in SBF.



Despite the limited resolution of the images, it is possible to observe spherical hydroxyapatite crystals, with diameters of ~3.3 μm^2. Flakes-like microstructures are also seen in image 64.c.

For bipolar coating immersed in SBF for 21 days, HAP crystals are absent, indicating the coating or dissolution of these particles, since damaged film regions are evident (Figure 64.e). On the 30th day of testing, a large area of the corrosion products layer is eliminated, exposing the high pore density of the sample.

The porosity of the coatings was analysed using the ImageJ software and the results are shown in table 27.

Table 27. Coating porosity obtained through the treatment of micrographs, unipolar (blue) and bipolar (red) coatings, after various immersion times in SBF - ImageJ software.

Immersion Time	Analysed Area (μm^2) (±3)	% Pores (±0.8)	Mean Diameter of Pores (nm^2) (±4)	Immersion Time	Analysed Area (μm^2) (±3)	% Pores (±0.8)	Mean Diameter of Pores (nm^2) (±4)
No Immersion	762	6.2	17	**No Immersion**	565	3.98	16
3 days	291.7	2.36	10	**3 days**	581.3	4.62	11
7 days	658.8	5.4	12	**7 days**	665.3	5	12
14 days	572.5	4.8	27	**14 days**	1141.8	8.3	20
21 days	360	2.9	22	**21 days**	278.5	2.2	13
30 days	226.8	1.8	13	**30 days**	313	2.6	12

In the same way as in previous treatments, the parameters for image treatment were specified in order to exclude cracks and ensure greater accuracy in the counting and measurement of pores. In this context, only ellipses (maximum size of 30μm^2) and circumferences (maximum circularity of 10) were counted. Existing holes in the films were included, while the edges were excluded from the analysis.

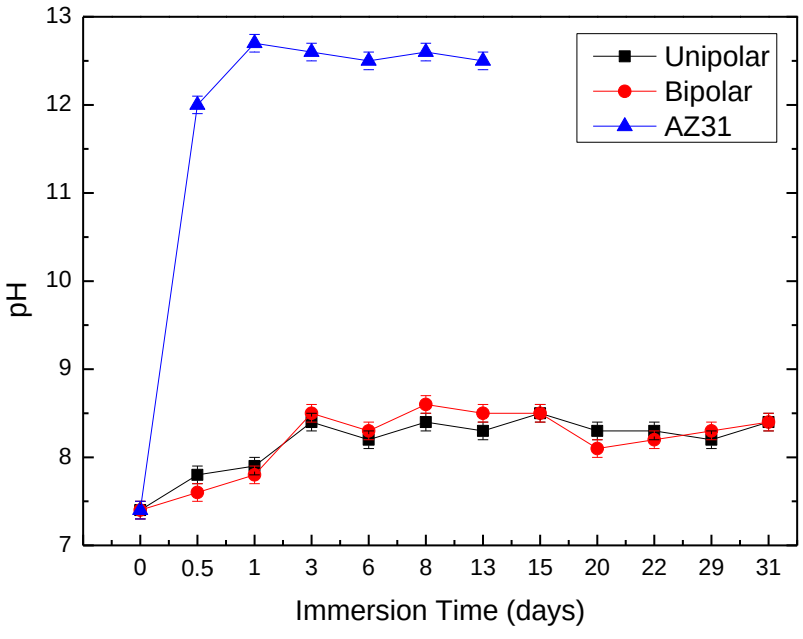
Micrographs studies and image treatment indicated a higher pore density in the coating created in unipolar current mode prior to any contact with corrosive solutions, when compared to the bipolar regime. However, the percentage of pores decreased with 3 days of immersion in SBF in the unipolar film, indicating the effectiveness of the formation of a passive layer. An opposite behaviour is seen for 3 days of immersion of the bipolar sample. This occurs due to the lower internal volume of the pores, which when covered by MgO and/or $Mg(OH)_2$ tend to accumulate a larger quantity of these products in the external region of the pore. The increase in the percentage of pores observed on the 7th and 14th days, for both types of coating, corresponds to the partial dissolution of the passive oxide layer and the presence of hydroxyapatite and other corrosion products. The increase in the pore diameter detected between 7 and 21 days

for unipolar mode indicates the penetration of the solution through the pores, leading to corrosion of its internal volume. However, the increase in the pore diameter in the bipolar sample, after 14 days immersion, can be attributed to the precipitation of the HAP spheroids. For both current modes, the coatings presented a drop in pore density and these with smaller diameters, indicating a new passivation of the surface.

5.3.2 pH evaluation, Chemical Composition and Crystalline Phases of Coatings After Immersion in SBF

During the immersion tests, the pH of the simulated solution was measured in order to assist in the evaluation of the coating composition and long-term corrosion effects. Considering that the SBF was changed every seven days, the pH measurement was performed before the immersion, with 30 minutes of immersion, one and three days, and then, on the day before and after the solution change. For the alloy-as received, the pH values were measured up to the 14th day of immersion, since the alloy showed to be quite deteriorated at this point. The results obtained are shown in Figure 65.

Figure 65. Variation of pH values as a function of soak time in SBF.



In a physiological environment, pH variation may indicate corrosion of an implanted/immersed material. According to the anodic semi-reaction (equation 47) of Mg corrosion, the release of OH^- and $Mg2^+$ ions raises the solution pH in the region close to the metal.[129, 130] In an graph overview, it is noticeable that the pH of the coatings, regardless of the current regime, are considerably lower than the pH of the AZ31 alloy, for any immersion time. For the alloy- as received, within the first 30 minutes of contact with SBF, the pH increases deliberately, and this behaviour continues for the next 24 hours. From this point on, the pH slightly decreases, reflecting the formation of $Mg(OH)_2$. Taking into account the thermodynamic stability of brucite, it is possible to conclude that this phase remained present and constant during the 14 days of alloy testing. For samples treated with PEO, for both current modes, the pH increase in the first three days of immersion pointing to coating corrosion. However, the small pH oscillation in this period suggests that the corrosion process is slow and not aggressive. The solution with basic character becomes a favourable environment for the formation of Mg-based compounds through the reactions of,[131]

$$K_2HPO_4.3H_2O \rightarrow 2K^+ + HPO_4^{2-} + 3H_2O \quad (60)$$

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow MgH(PO_4).\ 3H_2O \quad (61)$$

$$3MgH_2PO_4^+ + 4OH^- \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + H_2PO_4^- + 2H_2O$$

$$Mg^+ + HCO_3^- + OH^- \rightarrow MgCO_3 + H_2O$$

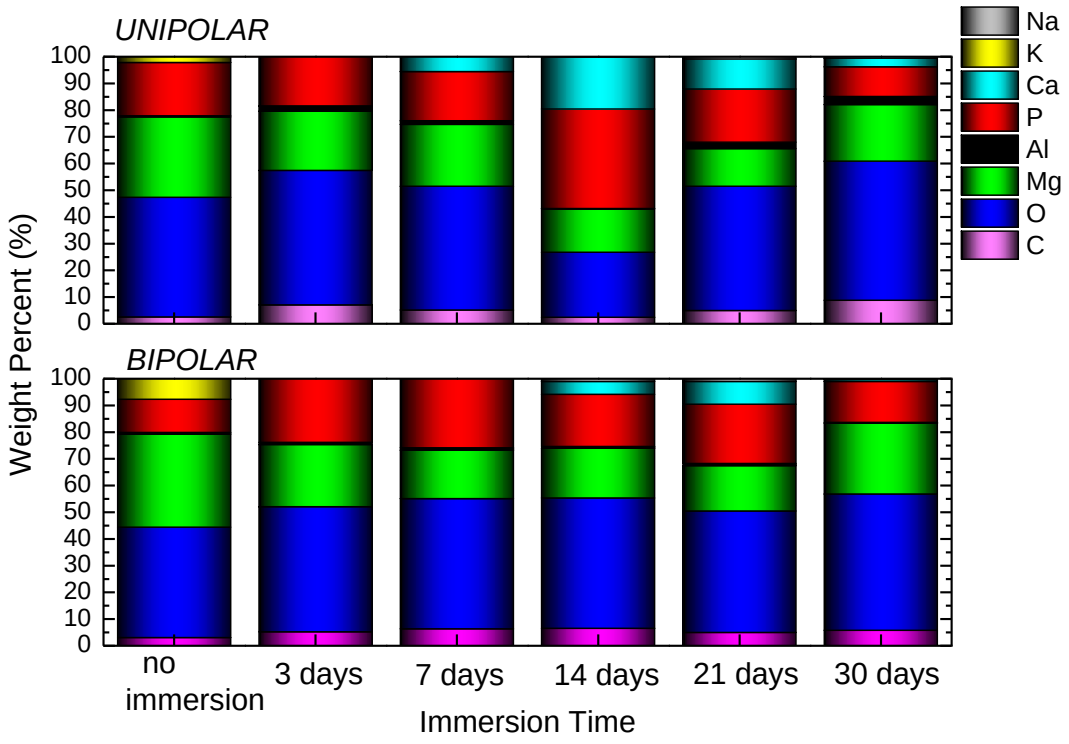
$$10\ Ca^{2+} + 6\ HPO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 8H^+$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$$

The pH drops from day 4 is due to the combination of hydroxyl with Mg^{2+}, PO_4^{2-} and Ca^{2+} ions, generating the corrosion products.[129] In this scenario, the small pH fluctuations until the final day of immersion are consistent with the simultaneous effects of oxidation and formation of degradation products.

The chemical composition of the samples, produced in unipolar and bipolar modes, after various immersion times in SBF, are shown in the figure 66.

Figure 66. Chemical composition determined by EDS of samples produced in unipolar and bipolar regimes, after several days of immersion.

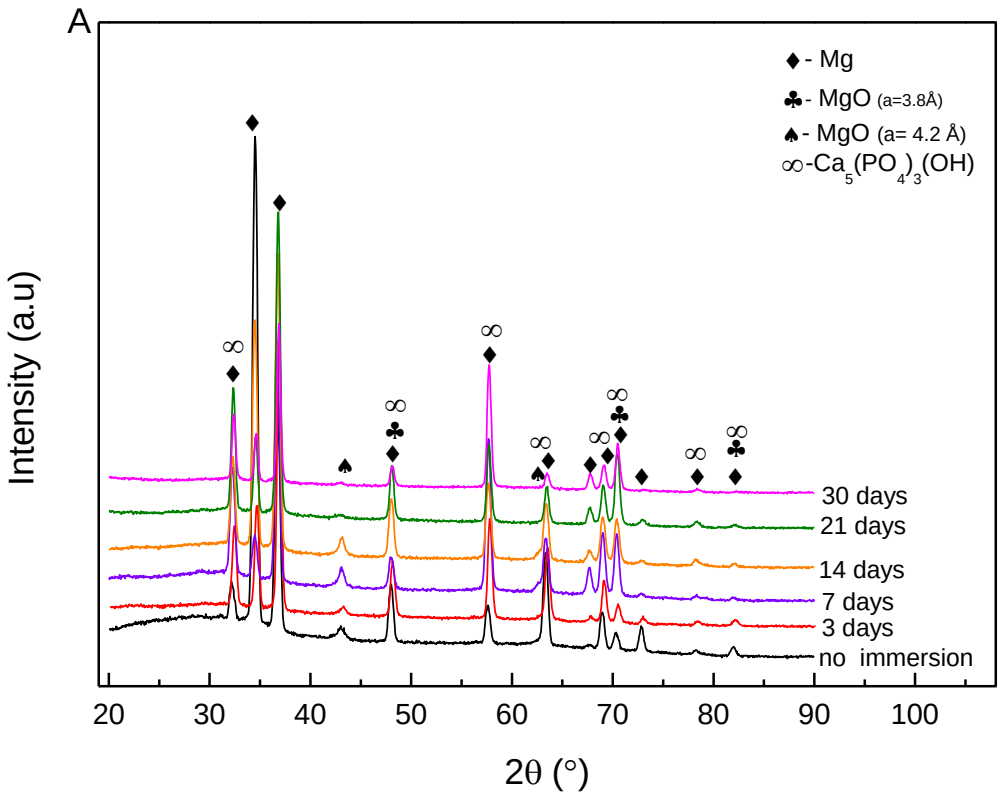


The coatings, before the immersion tests, are formed by C, Mg, O, Al, P and K, where Al, Mg, C and O are derived from the AZ31 alloy, and P, K and O are incorporated from the electrolytic solution during PEO. When immersed in SBF, for all samples, the amount of Mg gradually decreases with time, presenting a slight increase in the final moments of analysis. This behaviour justifies the formation of a layer of corrosion products, poor in Mg. In the first days in contact with SBF, the amount of oxygen increases due to the oxidation of the films and the formation of $Mg(OH)_2$. On the seventh day, the amount of P increases in the bipolar coating and decreases slightly to unipolar. Calcium was detected on the 7th day in the unipolar film and on the 14th day in the bipolar sample. This effect confirms the precipitation of HAP observed in the micrographs. The Ca/P ratio is impractical in the identification of HAP, since all films presented phosphorus incorporated in the oxide film structure before immersion. In the final moments of immersion, no Ca was found in the bipolar samples; in this

context, the increase in the percentage of Mg suggests that between 21 and 30 days of immersion, the dissolution of the layer of corrosion products occurred. A similar effect is observed on the 30th day of immersion of the unipolar sample, however, the presence of a small portion of calcium suggests a slower corrosion of the film.

The crystalline phases identification that compose and/or were formed over the time that the coatings were in contact with the simulated solution was evaluated by XRD. In order to obtain more accurate quantification results, Rietveld refinement was performed. The diffractograms of XRD are shown in Figure 67, while the results of the refinement can be seen in the following table 28.

Figure 67. Diffractograms of the coatings produced in current modes a) unipolar and b) bipolar, after immersion in SBF for various times.



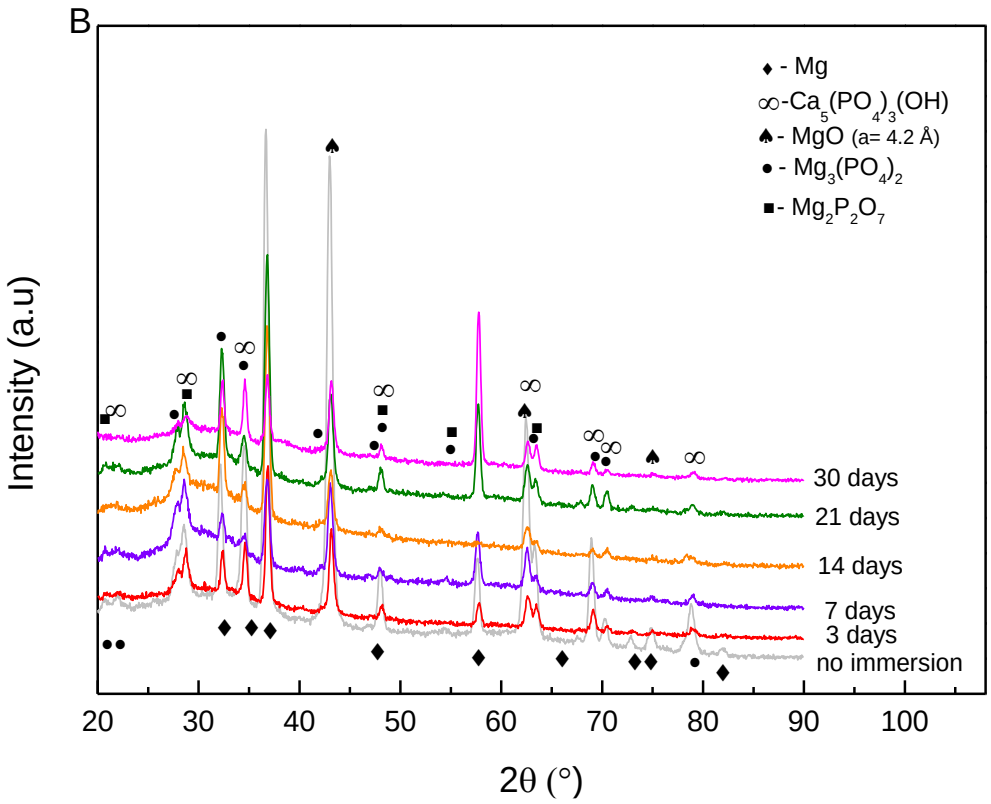

B
♦ - Mg
∞-Ca5(PO4)3(OH)
♠ - MgO (a= 4.2 Å)
● - Mg3(PO4)2
■- Mg2P2O7
30 days
21 days
14 days
7 days
3 days
no immersion
Intensity (a.u)
2θ (°)
20
30
40
50
60
70
80
90
100

Table 28. Results of the Rietveld refinement of the diffractograms of the unipolar (blue) and bipolar (red) samples after immersion in SBF. Error values, Bragg's R-factor and crystallinity degree (DOC) are also presented.

Immersion Time	Mg (%)	∑ MgO (%)	$Mg_2P_2O_7$ (%)	$Mg_3(PO_4)_2$ (%)	$Ca_{10}(PO_4)_6.(OH)_2$ (%)	Rp (%)	χ^2	DOC (%)
No Immersion	85.6	14.4	--	--	--	5.9	9.8	48.8
3 days	84.1	16	--	--	--	9.1	6.1	22.5
7 days	74.3	6.5	--	--	19.2	13.8	9.8	23
14 days	87.2	12.2	--	--	0.6	21	8.8	23.5
21 days	74.5	8.0	--	--	14.6	17.5	7.2	30.5
30 days	92.3	5	--	--	2.7	15.8	8.4	20.7
No Immersion	31.2	52.5	4.9	1.4	--	6.6	4.5	39.8
3 days	60.7	36.6	2.3	0.4	--	36	6.4	11.8
7 days	36	50.4	7.0	6.6	--	22.7	4.3	9.2
14 days	42.9	25.8	--	11.7	19.6	24.7	8.9	12.5
21 days	54.4	40.1	--	--	5.5	22.4	8.5	13.5
30 days	5.3	78.1	15.5	1.1	--	21.3	6.2	10.1

The Mg peaks found in all diffractograms correspond to the native Mg of the alloy AZ31, which were detected by X-ray penetration through pores and structural defects. With the exception of hydroxyapatite, P-based crystalline phase peaks are absent in the diffractograms of unipolar samples. However, the amount of the element found by EDS signals some options. It is known that amorphous phases of phosphates are highly unstable and soluble in aqueous medium and may undergo spontaneous crystallization, such as,[125]

$$Mg_3(PO_4)_2\ [amorphous] \rightarrow 3\ Mg^{2+} + 2\ PO_4^{3-} \quad <dissolution> \quad (62)$$

$$3\ Mg^{2+} + 2\ PO_4^{3-} + 22\ H_2O \rightarrow Mg_3(PO_4)_2.\ 22\ H_2O\ [crystal] \quad <recrystallization> \quad (63)$$

In this context, due to the presence of P in the electrolytic treatment solution during PEO, it is probable the existence of crystalline magnesium

phosphate in the coating bulk, however, in minimal amounts, undetectable by the equipment. Therefore, it is clear that for the unipolar coating immersed for 3 days most of the phosphate compounds are amorphous. When immersed in SBF, due to corrosive attacks, all oxide films lose part of their crystallinity. This phenomenon points out that i) a layer of corrosion products adheres to the surface of the coating, covering the pores and cracks, and ii) a portion of these degradation products is amorphous. The behaviour of the baselines and the full width at half maximum of the diffractogram peaks rectify the coatings low crystallinity. The increase in total MgO, observed on the 3rd day, associated with the decrease in crystalline Mg, indicates the growth of the passive oxide layer in this immersion period. On day 7, a large portion of crystalline amorphous and HAP compounds make up a thicker film of corrosion products deposited on the unipolar coating. After 14 days in contact with SBF, the increased intensity of Mg peaks reflects the dissolution of most corrosion products, exposing the unipolar coating to corrosion. Hydroxyapatite and brucite crystals grow on the coating between 14 and 21 days of immersion, measuring greater crystallinity of the sample. In the final days of immersion, the layer of remaining degradation products is too thin, exposing the high density of pores, which act as pathways for corrosive electrolytes.

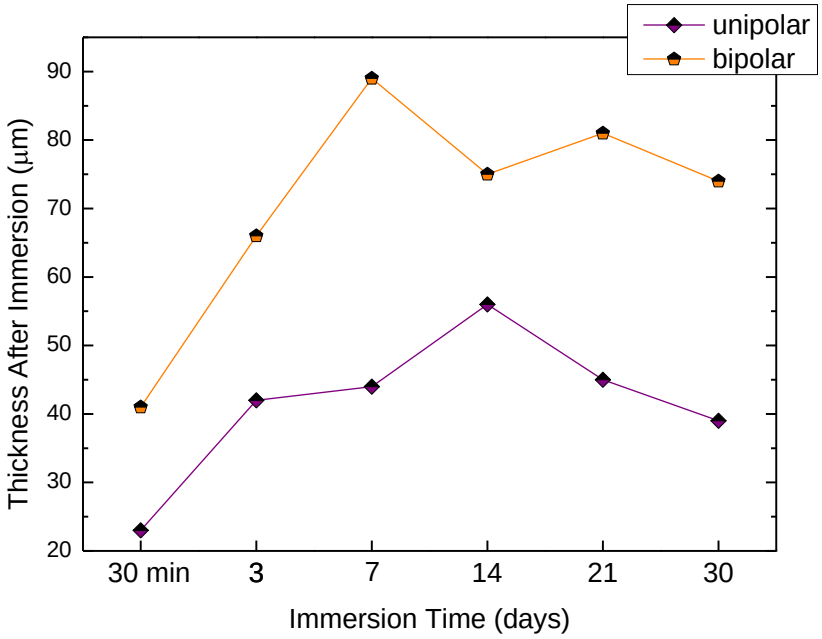
For coatings created in bipolar current mode, the increased intensity of Mg peaks, associated with decreased MgO peaks and phosphate phases, indicate the growth of a layer of predominantly amorphous degradation products. After 7 days of immersion in SBF, a large amount of MgO and $Mg_2P_2O_7$. Hydroxyapatite amounts were identified on day 14 and 21. The increased crystallinity of the coating on the 14th day of immersion can be attributed to the increased amount of $Mg_3(PO_4)_2$ and the presence of HAP. On the other hand, the slight increase in crystallinity detected after 21 days is attributed to the increase in intensity of the peak of Mg native to the alloy. The absence of $Mg_3(PO_4)_2$ and $Mg_2P_2O_7$ on day 21 elucidates the partial dissolution of the corrosion products layer. On the 30th day, a thick layer of degradation

products blocked the X-ray beam during the measurement. However, the low crystallinity suggests that most of these compounds are amorphous.

The low concentration of hydroxyapatite, or even its complete absence, after immersion of the coatings created by PEO in simulated solution, can be justified by the chemical composition of the SBF (m-type) used in the tests. A simulated body fluid solution must have characteristics very similar to blood plasma, such as i) nature and (ii) adequate concentration of electrolytes, iii) an effective buffering system, and iv) organic components (absent in all types of SBF).[127] In the m-SBF the buffer reagent used is HEPES, 4-(2-hydroxyethyl) -1-piperazinoethanesulfonic acid, ($C_8H_{18}N_2O_4S$), which effectively fulfils its function and is widely used in cell culture assay.[80] However, according to Gonzalez, et al (2018), HEPES reduces the formation of calcium phosphate and carbonates in the layer of corrosion products due to its influence on the crystals nucleation process.[127] Thus, although the m-SBF version presents the concentrations closest to the blood plasma and is highly stable,[80] the combination of SBF with a CO_2/HCO_3 buffer agent would be the best option for bioactivity and growth tests of apatites.[127]

The thickness of the samples after immersion in SBF was obtained by Eddy current.

Figure 68. Thickness determined by eddy current after various immersion times in SBF.



The increased thickness of the coatings, observed for all samples, is a result of the deposition of layers of corrosion product, including inorganic compounds detected by XRD.

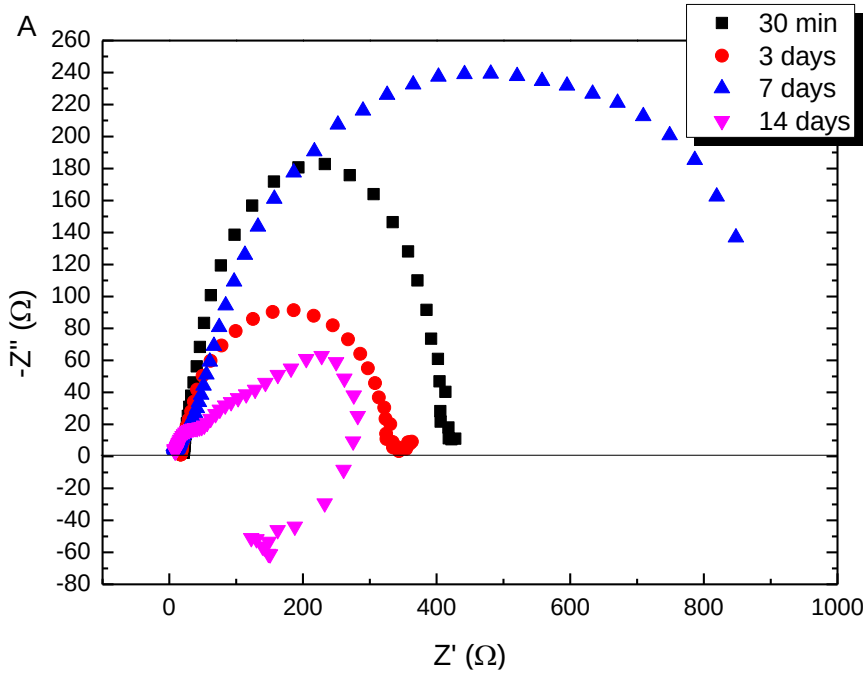
5.3.3 Evaluation of Long-Term Corrosion Processes

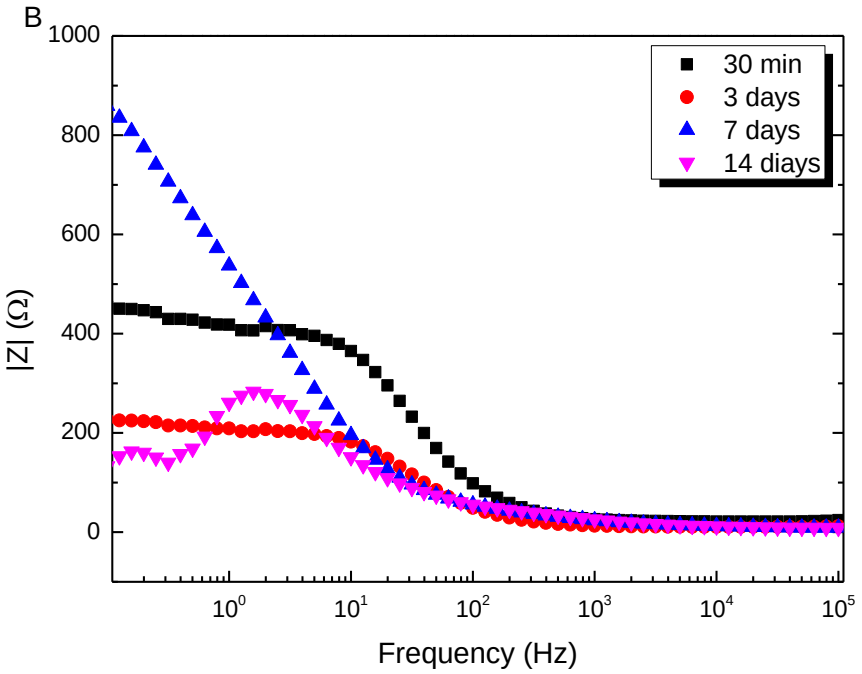
When removed from the simulated solution after a specific time, the samples were rinsed with distilled water and dried with a thermal blower. After total drying, electrochemical impedance spectroscopy and potentiostatic polarization were used to evaluate the efficiency of the coatings as a protective barrier against corrosion. For the analyses the SBF of the immersion period was replaced by a new aliquot.

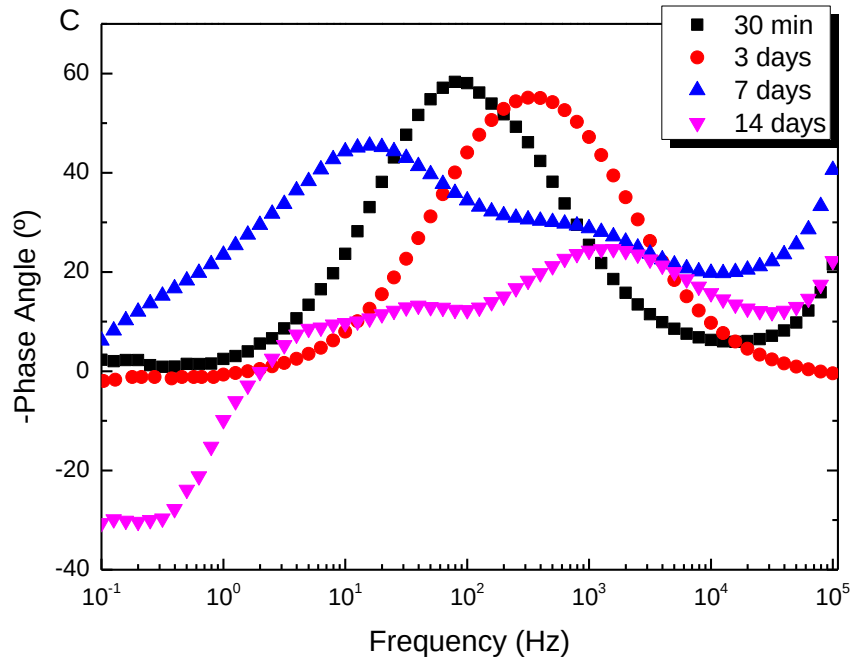
5.3.3.1 AZ31 Alloy Corrosion Resistance After SBF Immersion

Samples of AZ31 alloy were immersed in SBF, however, the low corrosion resistance, characteristic of the alloy, was further compromised, as shown in figure 69.

Figure 69. Diagrams of, a) Nyquist and Bode, showing the, b) impedance module and, c) phase angle; of the uncoated AZ31 alloy.







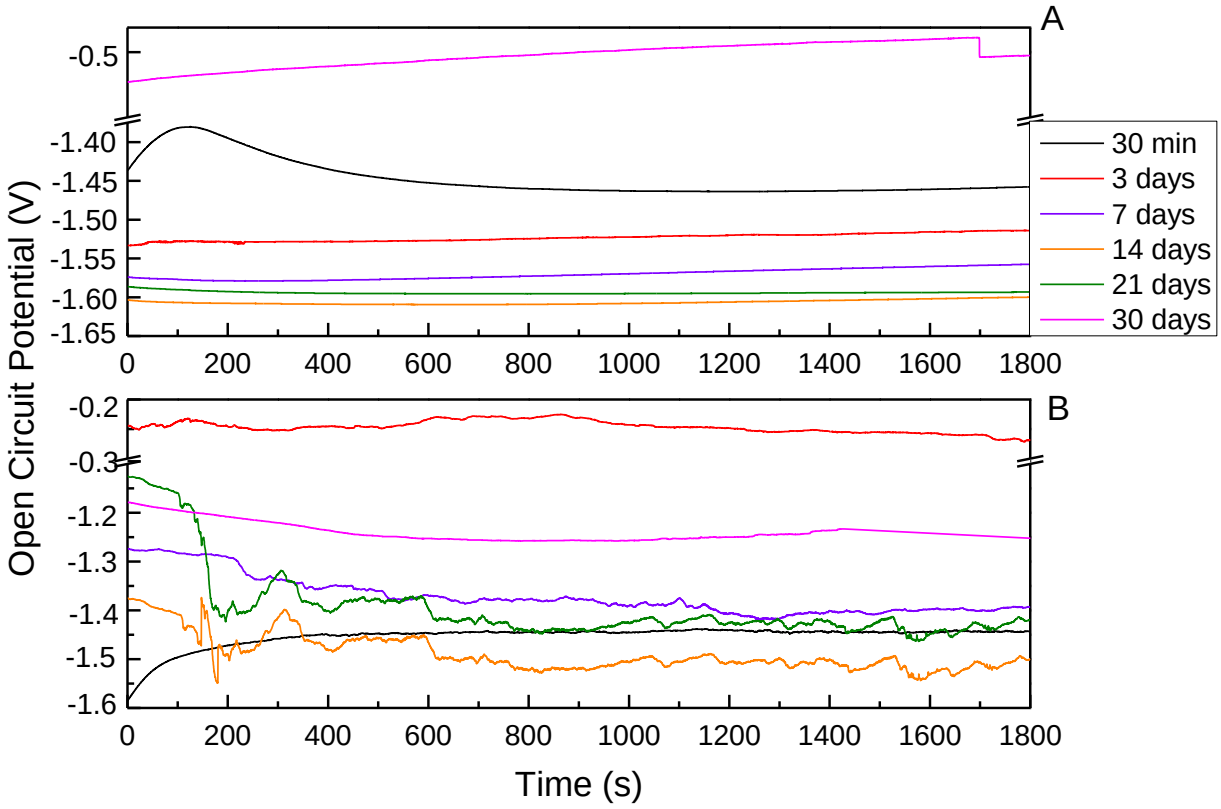
As can be seen, after 3 days exposed to SBF, the anti-corrosive properties of the alloy were compromised, possibly due to the formation of unstable phases of $MgCl_2$. On the 7th day, passivation and $Mg(OH)_2$ formation increased the impedance value. However, on the 14th day, the coating was completely deteriorated, completely eliminating the possibility of its application in the production of biodegradable implants. Through the EDS analysis, no elements other than Mg, O, C and Al were found, suggesting that there was no layer formation of degradation products. In this scenario,

the in-depth study of the effects of immersion in the alloy without treatment had been omitted from the present study.

5.3.3.2 Open-Circuit Potential

The OCP curves obtained through the EIS measurements, of the coatings immersed for different times, are presented in figure 70. The 30-minute immersion curve corresponds to the sample analysed as soon as it is produced.

Figure 70. OCP curves of samples created in current mode a) unipolar and bipolar after immersion in SBF for various times.



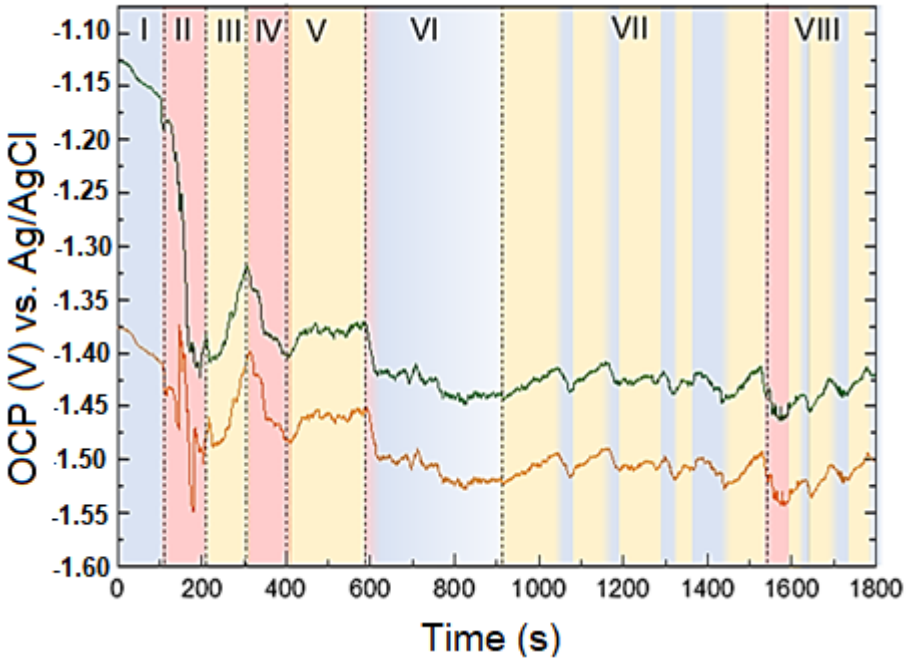
Through the behaviour of the OCP curves it is evident that the unipolar coatings present electrochemical stability, highly superior to bipolar films.

For the sample analysed soon after its production, in the first 100 s in contact with the SBF, a thin passive layer is formed, increasing the OCP to -1.38 V. This layer remains stable for a short period of time (5 s), and then dissolves. The stability until the end of the measurement suggests the formation of $Mg(OH)_2$. The 3-day immersion sample had a slight increase in potential between 0 and 50 s, ranging from - 1.53 to -1.52 V versus Ag/AgCl. From this point on, the OCP slowly increased by 14 mV until the end of the analysis. The coatings analysed on the 7th and 14th days presented very similar behaviours. For 7 days, the OCP decreases in 6 mV up to 360 s, and then, with the hydration of MgO, the potential grows slowly, reaching 1.55 V vs. Ag/AgCl. The partial dissolution of the 21-day sample occurs in the first 305 s of the test, and a slight fluctuation (± 0.9 mV) is maintained until the end of the measurement, reaching -1.59 V. For 14 days of contact with SBF, the coating had the lowest potential, starting at -1.60 V, and after some weak oscillations (± 1 mV), returns to -1.60 V. The lower OCP of the 14-day sample may be a consequence of heterogeneity, such as large pores and cracks, present on the surface of the material.[88] For the 30-day film, the noble OCP indicates the presence of few free pathways for permeation of corrosive electrolytes. The potential increase at 260 mV occurs up to 1,690 s and is succeeded by the potential drop (- 120 mV). From this point on, passivation is resumed, raising the OCP up to -0.52 V vs. Ag/AgCl.

The low stability and constant fluctuations observed in the OCP curves of bipolar films suggest the existence of a large number of structural defects on their surfaces. When the film once produced comes into contact with the SBF, its surface is quickly covered by a passive layer. Thus, the potential that starts at -1.57 V increases 130 mV between 0 and 385 s. The integrity of the material is maintained until the end of the test, concluding the analysis with a potential of -1.44 V. The highest OCP of the bipolar series is attributed to the 3-day sample, which starts with -0.24 V and after weak oscillations (± 20 mV), reaches a final value of -0.26 V vs. Ag/AgCl. This ennobling of the OCP points to the blocking of the passage of electrolytes, possibly due to the filling of the pores by corrosion products. The 7-day coating potential starts at -1.27 V and decays 10 mV in the first 535 s, suggesting the dissolution of the degradation products. After intense fluctuations, the curve reaches an OCP of -1.39 V vs. Ag/AgCl. After 30 days immersed in simulated solution, the sample was very stable. The measurement

starts at -1.17 V and decays 80 mV during 586 s, remaining stable until 1,129 s. The pores are then filled again, raising the OCP to -1.23 V and then decreases to -1.25 V, indicating the corrosion of the internal pore volume. The 14 and 21-day samples show very similar behaviour and a magnification (figure 71) of these curves allows a better understanding of the occurred processes.

Figure 71. OCP curves of bipolar coatings after 14 and 21 days of immersion in SBF.



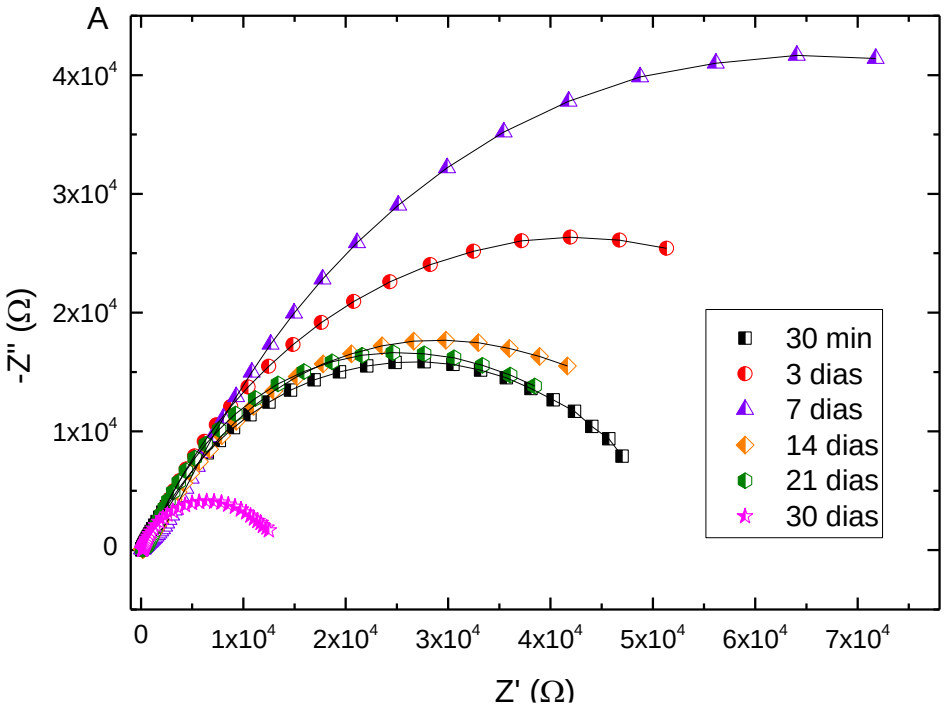
The succession of different processes observed in the OCP curves of bipolar coatings, after 14 and 21 days of immersion, can be divided into seven stages. The demarcated colours correspond to (blue) film dissolution and/or corrosion products, (red) intense penetration of corrosive ions, and finally (yellow) growth and/or stabilization of a new layer of degradation products. In stage I, part of the coating is deteriorated, allowing the permeation (stage II) of a large amount of SBF to the film bulk. This phenomenon results in a large drop of OCP, from 1.37 to -1.54, for 14 days and from -1.12 to -1.41 V for 21 days. Thus, the solution severely corrodes the internal pore volume, leading to partial blockage of these pores due to the accumulation of degradation products. Thus, the potential increases (III stage) at 140 mV for 14 days

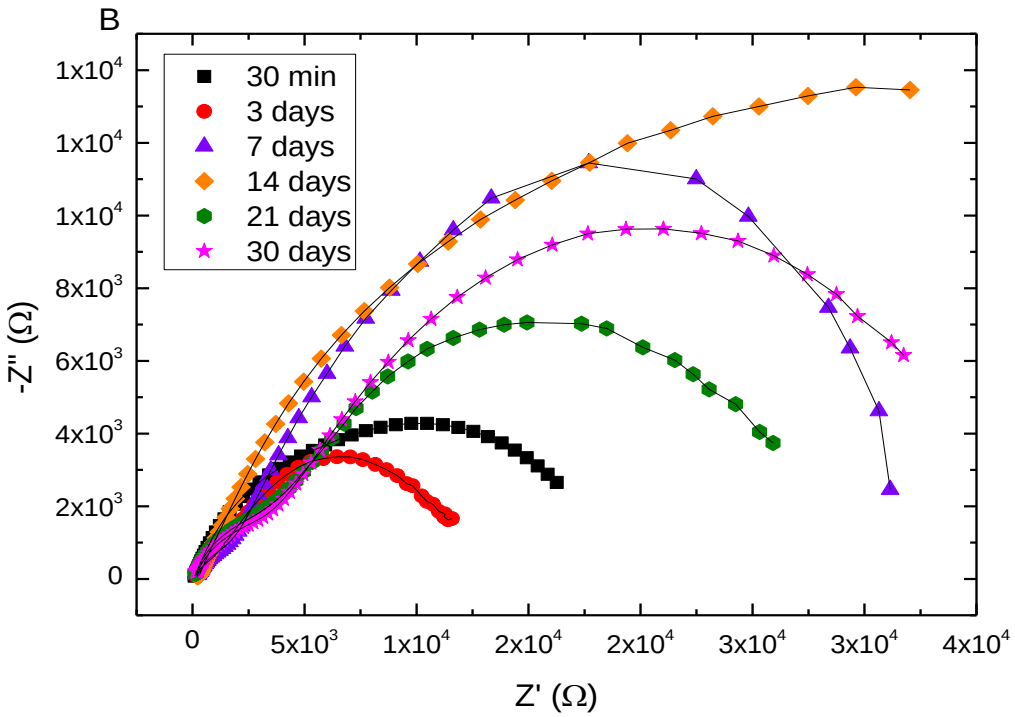
and at 90 mV for 21 days sample. In phase IV, the corrosion products are dissolved, releasing passage, again, for the entry of aggressive ions (i.e. Cl^-). A new, thin amount of residue is formed, keeping the OCP relatively stable for 134 s (stage V). Then, the potential falls again (stage VI), reaching -1.52 V (14 days) and -1.44 V vs. Ag/AgCl (21 days). In phase VII, a succession of heterogeneous reactions is observed, which may be a consequence of irregular microstructures and/or the non-uniform chemical composition of the films.29 The drop in OCP, indicated by the high amplitude at the last stage, suggests a more intense degradation, decreasing 50 mV for both samples. After some fluctuations, the 14-day coating concludes the measurement with -1.50 V OCP, while the 21-day sample reaches a potential of -1.42 V vs. Ag/AgCl.

5.3.3.3 Electrochemical Impedance and Electrochemical Circuits

Nyquist diagrams of the coatings produced in unipolar and bipolar regimes, after immersion in SBF, are presented in the figure 72.

Figure 72. Nyquist diagrams of the samples produced in a) unipolar and b) bipolar regimes, after immersion in SBF for various times.



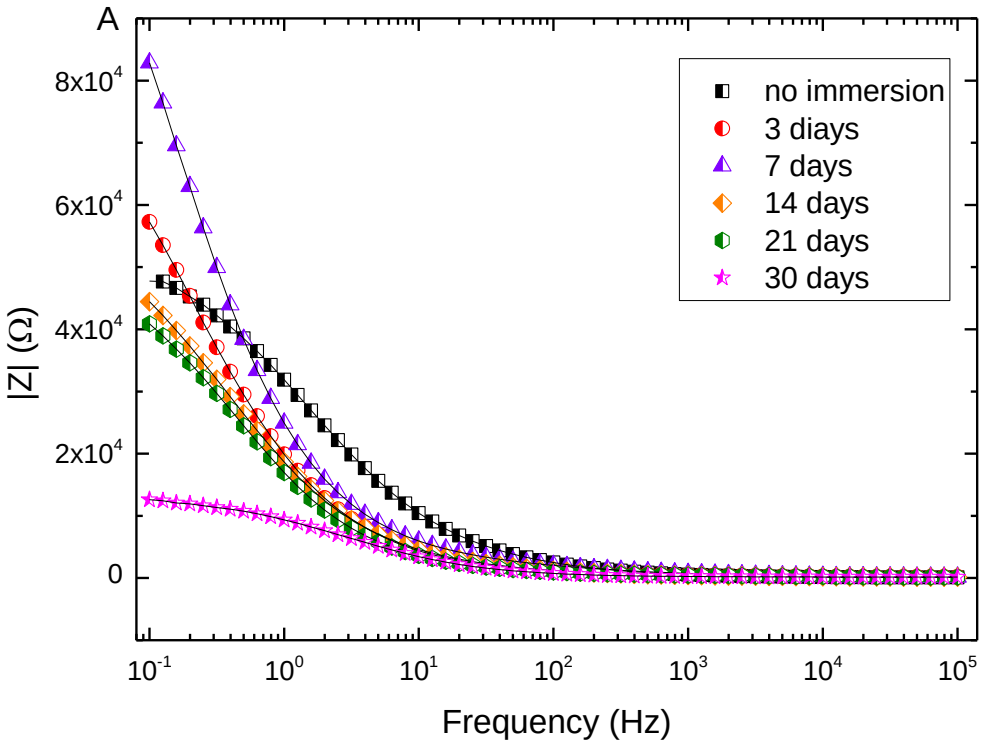


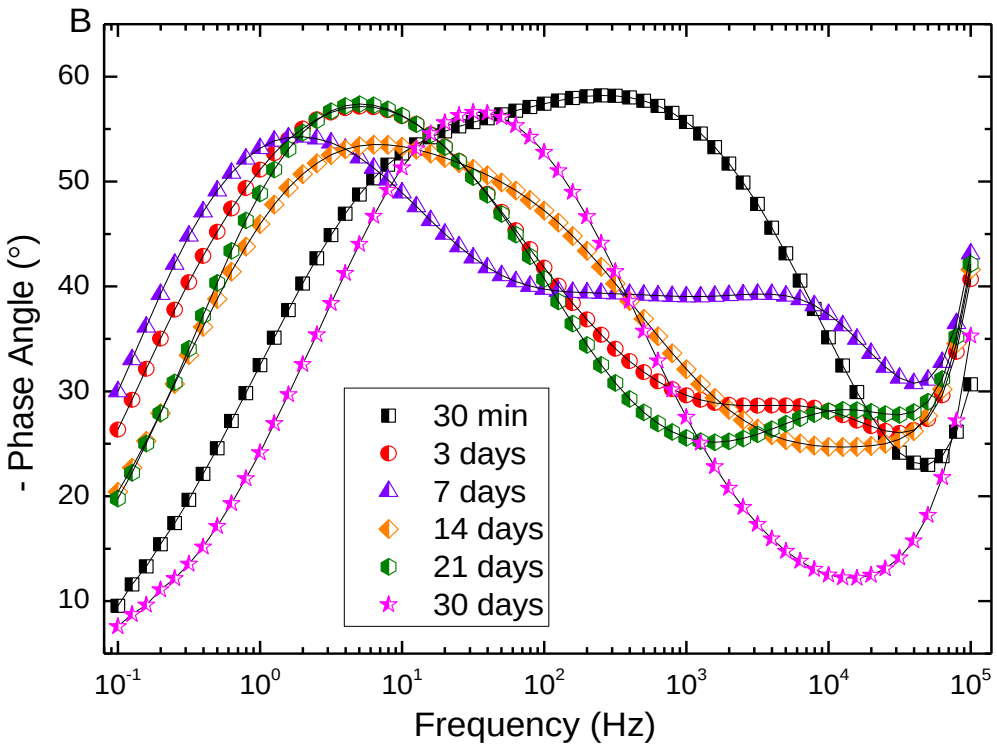
Except for the 7-day coating, all samples in the unipolar series presented a single capacitive arc, suggesting the effective participation of all components of the film. An increase in corrosion resistance is noted until the 7th day of immersion, which reflects the formation of a protective layer composed of degradation products. Between 8 and 30 days, the diameter of the semi-circles decreases, elucidating the gradual dissolution of the unipolar samples.

For the films created in bipolar regime, the Nyquist diagrams are formed by two capacitive arcs, being the second always wider. This phenomenon is due to the superior efficiency of the internal layers of the coatings. In the first 3 days of contact with SBF, the impedance is compromised, decreasing from 16,330 Ω to 11,535 Ω. This impoverishment of the sample is caused by the loss of part of the porous external layer, whose pores remained saturated with electrolytes during immersion. Between 4 and 14 days, with the formation and adsorption of corrosion products, the coatings returned to act effectively against oxidation. The samples immersed during 7, 14 and 21-days show values close to impedance, 31,116 Ω, 32,056 Ω and 32,316 Ω, respectively. However, the different behaviours of the curves suggest different kinetics of corrosion.

The Bode diagrams collected from the samples, after immersion in simulated solution, are presented in the figure 73.

Figure 73. Bode diagrams of coatings created in unipolar mode after immersion in SBF, a) impedance module, and b) phase angle. The solid lines indicate the curves fitting by electrochemical circuits.



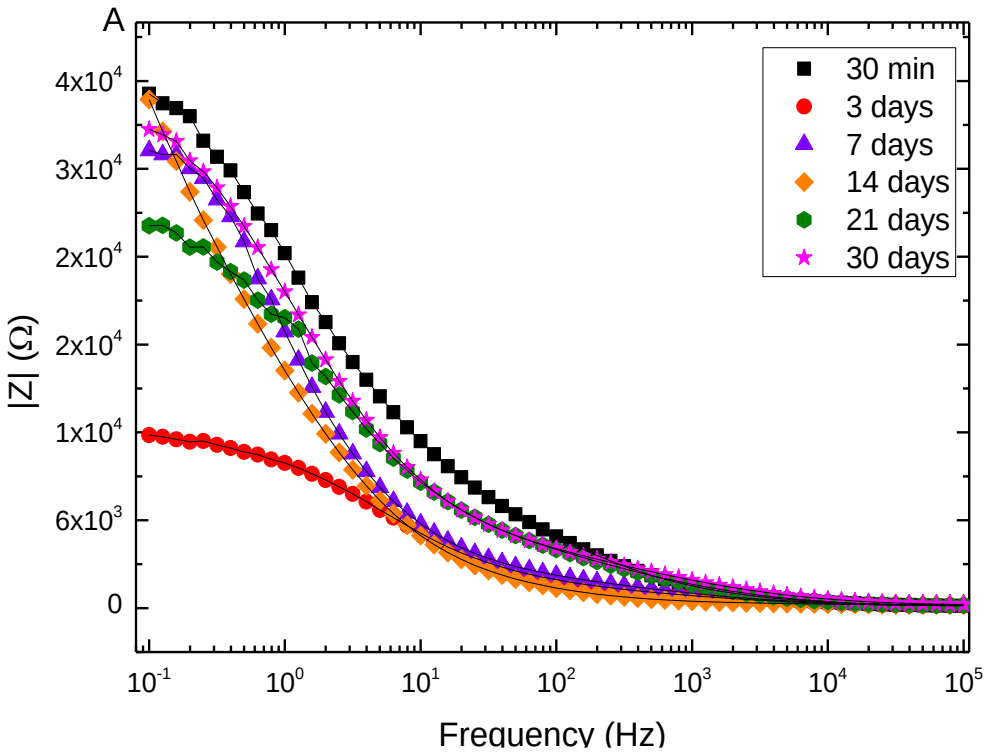


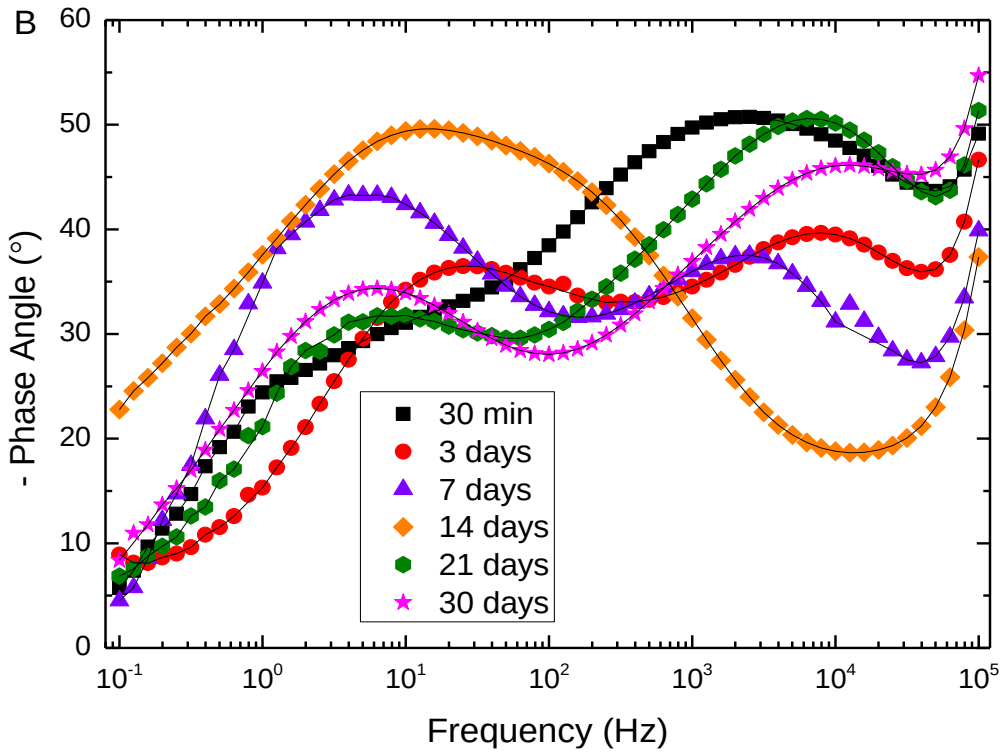
One more indication of the formation of a thick layer of corrosion products is noted in the Bode diagrams of the unipolar samples immersed in SBF. This effect is justified by the wide stable range of |Z| in high and medium frequencies, as well as by the displacement of the maximum points of phase angle to low frequencies. Still in this scenario, it is concluded that the layer of corrosion products, despite its function as a barrier, is not very resistant to electrolyte permeation. After 3 days in contact with the simulated solution, the growth of the passive layer, added to the accumulation of other corrosion products, increases the efficiency of the unipolar coating (Z = 57,800 Ω). Considering the high density of large and deep pores, characteristics of the coatings created by PEO in unipolar current mode, there is a large "available area" for adsorption of corrosion products. This phenomenon limits the transit of electrolytes to the internal regions of the coating. In this context, the increase in the corrosion resistance of the immersed unipolar sample for 7 days is observed (Z= 82,570 Ω). Between 8 and 30 days of immersion in simulated solution the barrier effect of the unipolar samples decreases. For 14 days, the possible loss of thickness compromises the integrity of the film (Z= 44,537 Ω), with $Mg(OH)_2$ (dehydrated in MgO, detected by XRD), the main obstacle against electrolytes. On the 21st day, the impedance decreases slightly (40,936 Ω), indicating the dissolution of much of the porous external

layer. This behaviour is corroborated by the micrographs obtained by SEM (figure 60.e), where a decrease in pore density is noticeable. On the 30th day, the corrosion resistance of the unipolar coating decreases considerably, reaching Z= 12,550 Ω. Its phase angle curve is formed by only one peak of corrosion, suggesting the absence of an external porous layer. The dissolution of this layer can also be seen through the micrographs (figure 60.f), whose porosity detected was only 1.8% (table 27).

The Bode diagrams of the bipolar samples, analyzed after several times of immersion in SBF, are shown in the figure 74.

Figure 74. Bode diagrams of coatings created in bipolar mode after immersion in SBF, a) impedance module and b) phase angle. Solid lines indicate the curves fitting by electrochemical circuits





Two-time constants form the coatings phase angle curves produced under bipolar conditions, pointing to at least two different interfacial processes. [133] Again, contrary to the behaviour reported in the literature, [29,51,90,110] the inductive effect was not found in the diagrams, reflecting the absence of surface relaxation caused by the adsorption of Mg^{+}/ Mg^{2+}. After 3 days of immersion in SBF, the corrosion resistance of the bipolar coating decays to 11,765 Ω. The passivation and accumulation of corrosion products again increase the impedance (31,012 Ω) of the sample in contact with SBF for 7 days. A more effective effect would be expected, since in this period there was an increase in the formation of $Mg_3(PO_4)_2$ and $Mg_2P_2O_7$ crystals. However, as described by Mori, et al. (2014), the crystalline phases of farringtonite tend to be porous crystals, thus allowing partial infiltration of simulated solution.[132] With 14 days of immersion, impedance continues to rise, reaching the same level as the original coating (35,000 Ω). However, their respective phase angle curves suggest different corrosion mechanisms. Also, in this context, the behaviour of the phase angle, demonstrates that the processes involving the 14-day sample differ from the other immersion times. On the 21st day, the corrosion resistance decreases to 26,153 Ω, and then, it is once again improved, presenting values close (Z= 32,560Ω) to the

original coating. Despite the slightly lower magnitudes, the small impedance variations of the bipolar samples indicate a higher stability over the immersion time, when compared to the unipolar coatings.

Even with satisfactory impedance results, it is possible that the values measured in the present study do not correspond to the effects of the coatings if implanted *in vivo*. Schinhammer, et al (2013) described the accelerated corrosion (60x) of the WZ21 alloy due to the use of HEPES as the SBF buffering agent.[126] Furthermore, Ca^{2+} and Mg+ ions are naturally bound to proteins in blood plasma, and as well as the absence of organic components *in vivo* tests, the efficiency of samples may be slightly higher.[127]

The impedance curves, Nyquist and Bode, were fitted through the electrochemical circuits shown in Figures 28.b) and 51.a). In order to better explore the results obtained, the CPE values were converted into capacitance using equation 49. The values obtained by adjusting the impedance curves per equivalent circuit are presented in table 30. From the electrical capacitance values, obtained by EI, the dielectric constants of the coatings were calculated. Therefore, the thicknesses of the component layers of the coating by equation 30, the results obtained are shown in the image75.

Table 30. Results of equivalent circuits fitting of samples created in unipolar mode, with immersion in SBF for various times.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{por} (Ω/cm^2)	C_{por} (nF/cm^2)	R_{com} ($k\Omega/cm^2$)	C_{com} ($\mu F/cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega/cm^2$)	χ^2
30 min	20 (±0.08)	59.0 (±3)	7 (±0.5)	53 (±0.2)	3.4 (±0.02)	4.7 (±0.3)	0.22 (±0.01)	10^{-4}
3 days	20 (±0.08)	631 (±6)	132 (±4)	16 (±4.5)	13 (±1.7)	3.4 (±0.02)	87.3 (±3.4)	10^{-3}
7 days	20 (±0.08)	79 (±4)	4,1 (±0.7)	126 (±6)	10.5 (±2.5)	0.7 (±0.15)	2.4 (±1.7)	10^{-3}
14 days	20 (±0.08)	324 (±5)	16.4 (±2.8)	22 (±2)	8.1 (±0.8)	5.8 (±0.8)	22 (±3.8)	10^{-4}
21 days	20 (±0.08)	75 (±3)	5.0 (±0.2)	50 (±3)	11 (±0.5)	0.15 (±0.04)	0,46 (±0.05)	10^{-3}
30 days	20 (±0.08)	123 (±5)	10 (±0.5)	0.21 (±0.5)	2.1 (±0.08)	6.2 (±2)	12.7 (±1.2)	10^{-4}

Figure 75. Thickness of the layers that compose the coatings produced in unipolar mode, expressed in percentage.

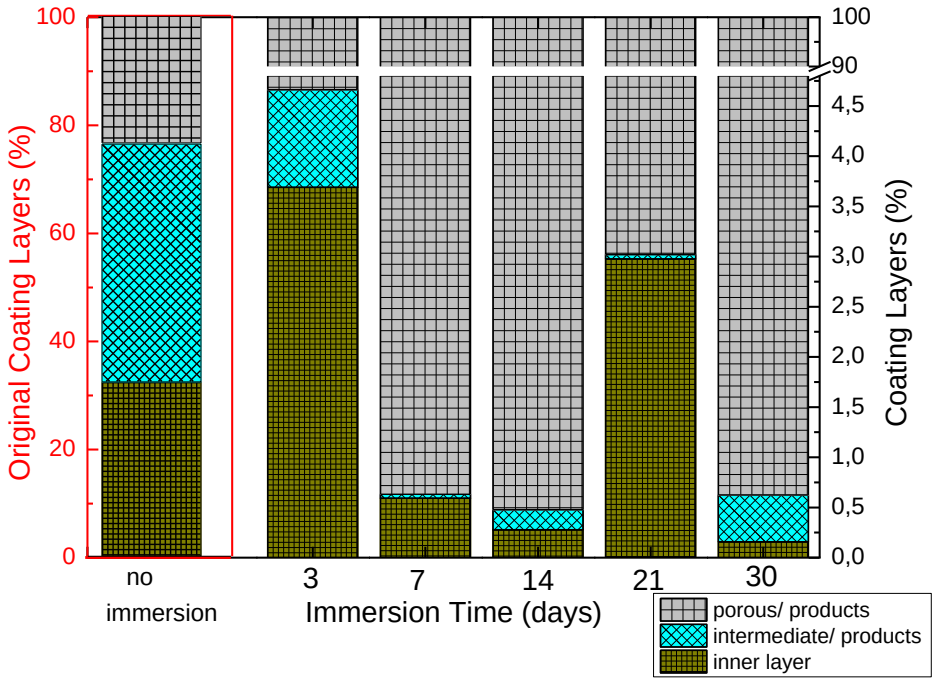


Table 31. Dielectric constant determined by EI and calculated values of thicknesses of the constituent layers of the unipolar coatings, after various immersion times in SBF.

	Porous Outer Layer/ Degradation Products Layer (µm)	***Intermediate Compact Layer (µm)***	***Dense Inner Layer (µm)***	***Ɛr (F/cm)***
No immersion	0.03	0.02	0.04	198
3 days	0.63	0.0065	0.025	94
7 days	21.8	0.0085	0.13	101
14 days	3.51	0.0070	0.01	65
21 days	33.6	0.015	1.03	186
30 days	10.3	0.048	0.016	115

After 3 days of immersion in simulated solution, by the high value of C_{com} (132nF/cm^2), it is noticeable that a large number of electrolytes penetrates the unipolar coating, through pores and cracks. It is known that in the early stages of immersion, $SO4^-$ ions from SBF (0.5 mM/L),[80] accelerate the coatings corrosion.[126] The

degradation of the porous outer layer facilitates the diffusion of Cl^- ions (103 mM/L of m-SBF), which react with magnesium, forming $MgCl_2$ (equation 62).[15,90,91,92] The low stability of magnesium chloride increases the dissolution of each original pore, an effect observed in figure 75 and table 31. The partial corrosion of the external layer of the unipolar sample allowed the migration of electrolytes to the compact intermediate layer. However, the accumulation of corrosion products and the constant passivation, increased the resistance of the inner layer (R_{ct} = 87,280 Ω/cm^2). Also, for the unipolar samples, over the immersion time, it is evident that, due to previous degradations, the layers, porous and intermediate, begin to fuse, being supported by the adsorption of new compounds. Thus, it is possible to suppose that, over time, a layer of corrosion products takes the place of the layers, external porous and intermediate compact, native to the original coating. Amorphous and crystalline phases, including MgO, $Mg(OH)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_2P_2O_7$ and HAP, combined with intact regions of the original film, form an outer layer that occupies 99.5% of the total sample thickness. After 7 days in contact with the simulated solution, the thickness increase of deposited crystalline products increases the value of R_{com} to 126,000 Ω/cm^2. On the 14th day of testing, a large area of the unipolar sample is exposed to the solution, a behaviour indicated by the high C_{dl} (585 µF/cm^2). Even with the severe corrosion of the original intermediate layer (R_{com} = 22,070 Ω/cm^2), the solution allowed the passivation and blocking of structural defects of the inner layer, reaching R_{ct} = 20,000 Ω/cm^2. Between 15 and 21 days, the passivation of the internal part leads to the thickening of this layer. However, the large volume of degradation products (~97% of the coating), despite their high porosity (C_{com} = 10.8 µF/cm^2), guarantees the integrity of the unipolar sample. On the 30th day, a large area of the coating was degraded, and the dense internal portion (R_{ct}= 12,700 Ω/cm^2) was the largest responsible for protecting the substrate.

Table 32. Results of equivalent circuits fitting of samples created in bipolar mode, with immersion in SBF for various times.

	R_s (Ω/cm^2)	R_{por} (Ω/cm^2)	C_{por} (nF/cm^2)	R_{com} ($k\Omega/cm^2$)	C_{com} ($\mu F/cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega/cm^2$)	X^2
30 min	20 (±0.08)	12.3 (±1.5)	0.0066 (±0.0001)	4.4 (±0.1)	0.3 (±0.01)	5.4 (±0.1)	39.4 (±0.9)	10^{-4}
3 days	20 (±0.08)	119 (±4)	6.7 (±0,02)	11.5 (±3.5)	4.0 (±0.001)	0.16 (±0.03)	0.9 (±0.07)	10^{-4}
7 days	20 (±0.08)	193 (±2)	4.0 (±0.01)	32.2 (±1.5)	6.4 (±0.08)	0.2 (±0.002)	1.8 (±0.16)	10^{-3}
14 days	20 (±0.08)	415 (±3.5)	14.6 (±2.5)	0.41 (±0.02)	1.53 (±0.01)	2.0 (±0.08)	84.4 (±5)	10^{-4}
21 days	20 (±0.08)	76 (±3)	2.7 (±0.08)	0.37 (±0.1)	0.12 (±0.005)	4.5 (±0.08)	24.5 (±3)	10^{-4}
30 days	20 (±0.08)	631 (±6)	0.15 (±0.003)	126 (±4.5)	0.008 (±0.0002)	5.6 (±1)	2.4 (±0.5)	10^{-3}

Figure 76. Thickness of the layers that compose the coatings produced in bipolar mode, expressed in percentage.

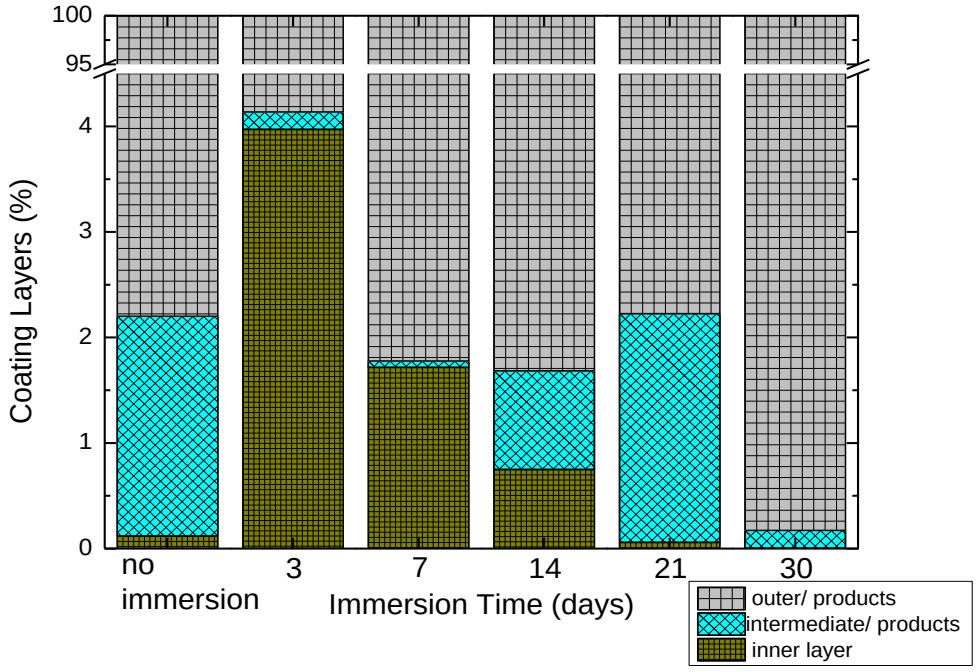


Table 33. Dielectric constant determined by EI and calculated values of thicknesses of the constituent layers of the bipolar coatings, after various immersion times in SBF.

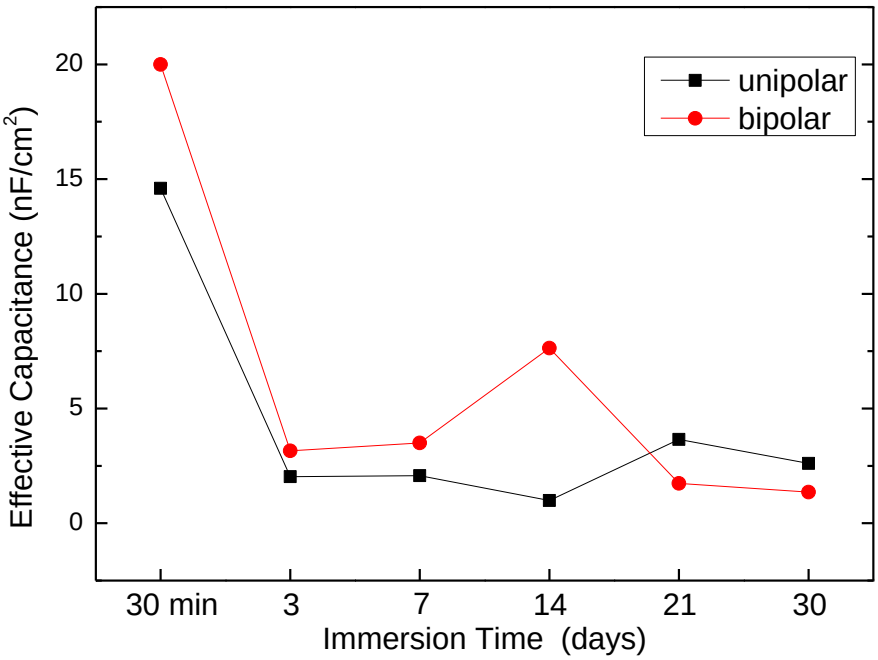
	Outer Porous/ Products Layer (µm)	***Compact Intermediate Layer (µm)***	***Dense Inner Layer (µm)***	***ε_r (F/cm)***
30 min	90.9	1.94	0.11	678
3 days	30.8	0.053	1.28	235
7 days	82.7	0.050	1.45	364
14 days	40.0	0.37	0.30	656
21 days	53.5	1.20	0.003	163
30 days	712	1.22	0.002	115

Analysing the values of each circuit component, for samples created in bipolar mode, the corrosion kinetics is slower and milder when compared to unipolar coatings. With 3 days of immersion, the large amount of small pores, characteristic of the treatment with the addition of negative pulses, are filled by SBF. The micrographs obtained by SEM and, consequently, the image treatments (ImageJ), provide limited information regarding the internal pore volume. This is due to two factors: i) scanning only the surface of the material and ii) short penetration of the electron beam (~760 nm). On the other hand, the impedance curves fitting by equivalent circuits allows a more accurate understanding of porosity. Despite the increased heterogeneity of the bipolar samples after 3 days of immersion, when compared to the unipolar film, the inferior C_{por} (6.7 nF/cm^2) indicates the presence of shallow pores.[46,87] This premise can be justified by the higher amount of pores present in the bipolar sample, that is, a lower volume of SBF was necessary to fill these pores. Once saturated, these pores are partially corroded, allowing a slow diffusion of the solution and passivation of the compact and internal layers. The decrease in the electrolyte transit free area reflects the low C_{dl} of the 3-day bipolar sample (0.16 µF/cm^2). Over the testing time, an increase in the area of the SBF-exposed coatings is observed, elucidated by the growth of C_{dl}.[13]

On the 7th day, a thick layer of degradation products begins to merge with the internal regions of the samples, increasing the efficiency of the intermediate layer (R_{com}= 32,000 Ω/cm^2). Between 8 and 14 days, phases of HAP and $Mg_2P_2O_7$, with their porous microstructures, facilitate the permeation of a small fraction of SBF, passivating the inner layer. This layer, present in the film/substrate interface, even if partially degraded, fulfils its protective role with excellent efficiency (R_{ct}= 84,400 Ω/cm^2). This behaviour is a consequence of the crystalline nature of this region, as well as the increase of crystalline materials composing the layer of corrosion products. Between 21 and 30 days, the thickness of the inner layer decreases, but for 21 days it is still very resistant (R_{ct}= 24,500 Ω/cm^2). On the other hand, the thick layer of corrosion products (R_{com}= 126,000 Ω/cm^2), guarantees the stability of the electrochemical impedance of the bipolar sample as long as it is SBF for 30 days.

Another parameter widely used in the evaluation of long-term corrosion is the effective capacitance of the coatings, C_{eff}, which can be calculated from equation 49.

Figure 77. Effective capacitance of coatings after various immersion times in SBF.

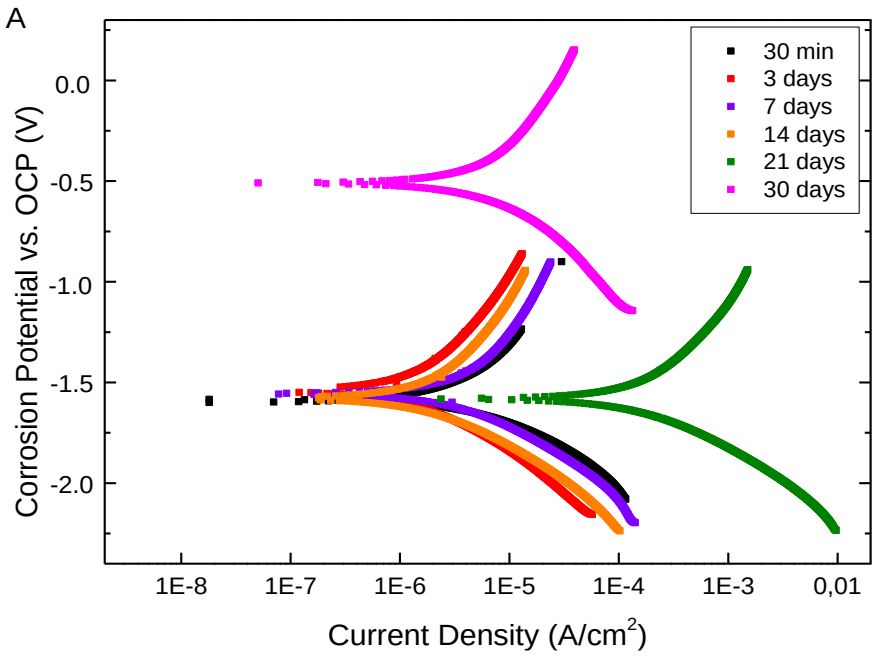


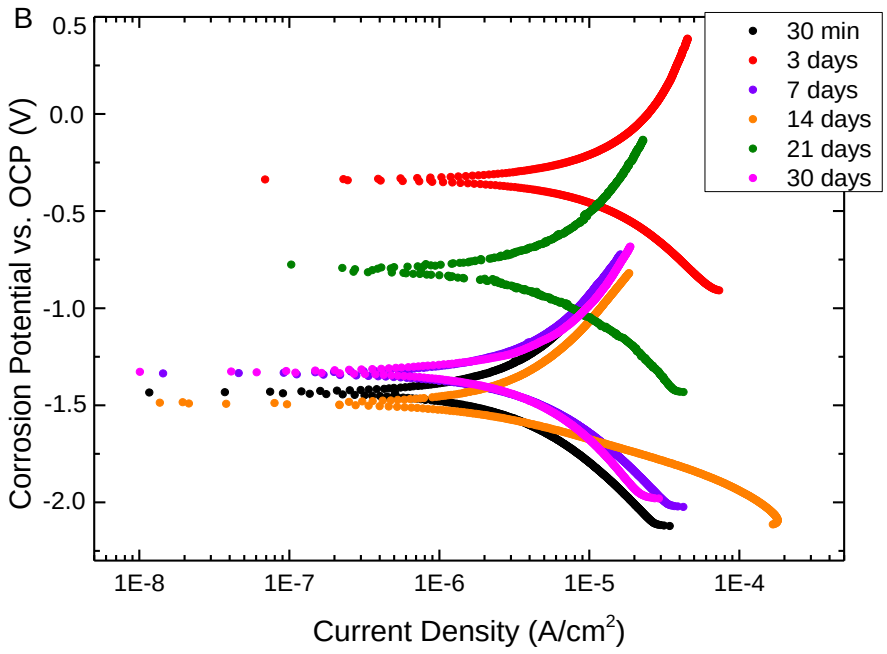
The high Ceff values of the samples produced in both current regimes indicate a high pore density present. With the passivation and accumulation of corrosion products, the free pathways for the electrolytes are blocked, leading to the decrease of C_{eff}. The higher degree of crystallinity attributed to unipolar samples results in increased resistance to SBF permeation, as elucidated by their lower C_{eff} values compared to bipolar samples. However, this effect is observed only in the first 14 days. Between 15 and 30 days, the higher volume of corrosion products present in bipolar coatings more efficiently blocked the diffusion of corrosive ions.[130]

5.3.3.4 Potentiostatic Polarization

Figure 78 shows the potentiostatic polarization curves of the samples after immersion in SBF.

Figure 78. Potentiostatic polarization curves of the coatings produced under current conditions, a) unipolar and, b) bipolar, after various immersion times in SBF.





The parameters obtained from the extrapolation of the curves by the Tafel method are presented in the following tables 34 e 35.

Table 34. Electrochemical kinetic parameters determined by Tafel extrapolation, of the coatings formed in unipolar regime, after various immersion times in SBF.

Unipolar	$\lvert\beta_a\rvert$ ***(V/dec)***	$\lvert\beta_c\rvert$ ***(V/dec)***	i_{corr} ***(A/cm²)***	E_{corr} ***(V)***	R_p ***(Ω/cm²)***
30 min	0.018	0.019	6.1×10^{-8}	-1.58	49.7×10^{3}
3 days	0.210	0.695	4.85×10^{-7}	-1.54	83.9×10^{3}
7 days	0.410	0.253	6.2×10^{-7}	-1.55	1.08×10^{5}
14 days	0.168	0.142	5.6×10^{-7}	-1.57	59.7×10^{3}
21 days	0.261	0.190	9.18×10^{-7}	-1.58	52×10^{3}
30 days	0.307	0.239	2.8×10^{-6}	-0.50	20.5×10^{3}

Table 35. Electrochemical kinetic parameters determined by the Tafel extrapolation, of the coatings formed in bipolar regime, after various immersion times in SBF.

Bipolar	$\lvert\beta_a\rvert$ (V/dec)	$\lvert\beta_c\rvert$ (V/dec)	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)	R_p (Ω/cm^2)
30 min	0.024	0.024	$9.2x10^{-8}$	-1.45	$57.0x10^3$
3 days	0.192	0.159	$2.26x10^{-6}$	-0.33	$16.6x10^3$
7 days	0.195	0.187	$8.21x10^{-7}$	-1.33	$50.9x10^3$
14 days	0.120	0.099	$5.1x10^{-7}$	-1.49	$46.2x10^3$
21 days	0.227	0.206	$1.24x10^{-6}$	-0.80	$37.9x10^3$
30 days	0.150	0.196	$8.0x10^{-7}$	-1.32	$46.3x10^3$

For unipolar samples, except for the film analysed on the 21st day of immersion, all E_{corr} values were shifted to more noble regions. However, the drop in current density suggests that the corrosion resistance is compromised. This behaviour differs slightly from the results obtained by EIS, where on the 7th day the coating is more efficient. Thus, the additional degradation, resulting from polarization, may have been a determining factor in the fall of i_{corr} on day 7. The increase of β_a detected between 3 and 30 days of testing indicates the increase in the thickness of the unipolar samples.[29] Although this effect was demonstrated through the measurements of eddy current, this conclusion cannot be directly compared to the values obtained by β_a, due to the additional accumulation of products caused by the additional polarization. This accumulation of degradation products is also responsible for the curves shape. The high resistance to pitting corrosion is elucidated by the high values of β_a. According to Gao, et al. (2014), the theoretical β_a for oxidation of Mg in Mg^{2+} in two steps is 240 mV/dec, while the single step reaction (Mg^+) corresponds to 40 mV/dec.[41] Therefore, for 7, 21 and 30 days, the reaction kinetics is predominantly two steps, while a small fraction of Mg^+ formation also occurs for 3 and 14 days.

For samples produced in bipolar conditions, the increase in E_{corr}, except on the 14th day, elucidates the decrease in heterogeneity throughout the tests. An intense displacement of the i_{corr} ($2.26x10^{-6}$ A/cm^2) of the bipolar film indicates a decrease in the corrosion resistance at day 3. The low i_{corr} dimensions of the bipolar materials do not match the protective efficiency shown in the impedance curves. Again, these responses are associated with the effect of polarization, which also reflects the

increase in the values of β_c. From the 3rd day of immersion, except for the 14-day sample, the two-step corrosion mechanism prevails, varying between 55 and 93%. The deposition of degradation products again increases the thickness of the coatings during polarization.

Due to the formation and adsorption of a new amount of degradation compounds, the resistance to polarization tends to differ when compared to the values obtained through electrochemical circuits fitting. In this context, the R_p obtained by circuits, Kramers and Krönig verification and by potentiostatic polarization, are shown in the figure 79.

Figure 79. Polarization resistance of samples immersed in SBF, determined by electrochemical circuits fitting (CEQ), Kramers and Kronig verification (KK) and potentiostatic polarization (Tafel).

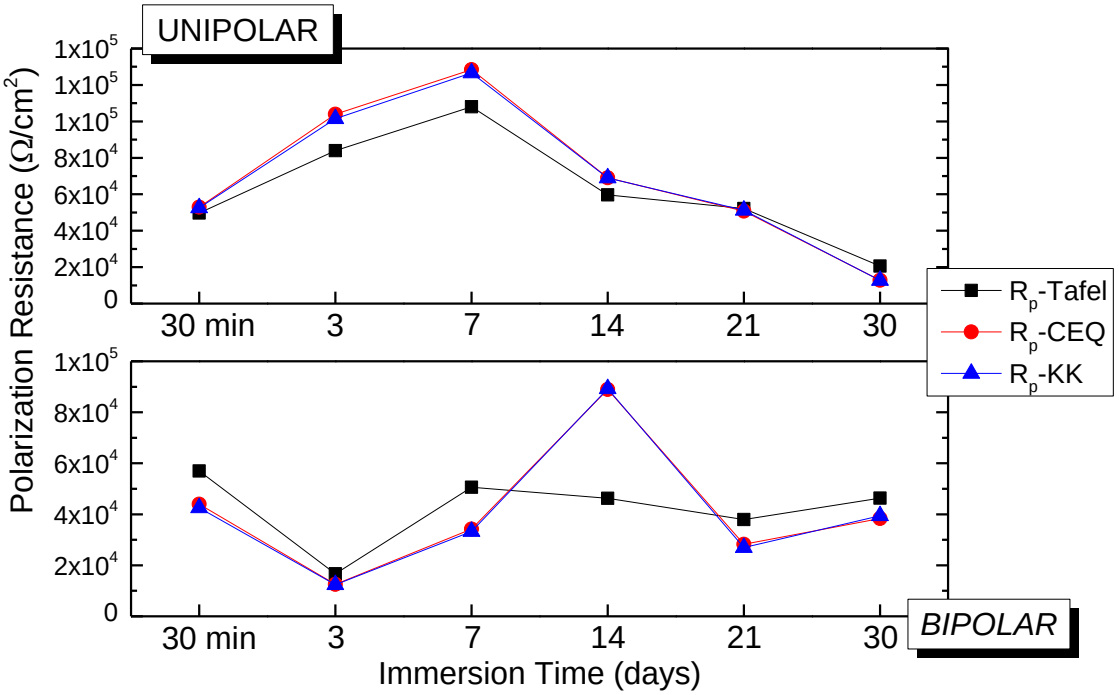


Table 36. Kramers-Krönig transform errors for samples produced in current mode, (blue) unipolar, and (red) bipolar, after immersion in SBF.

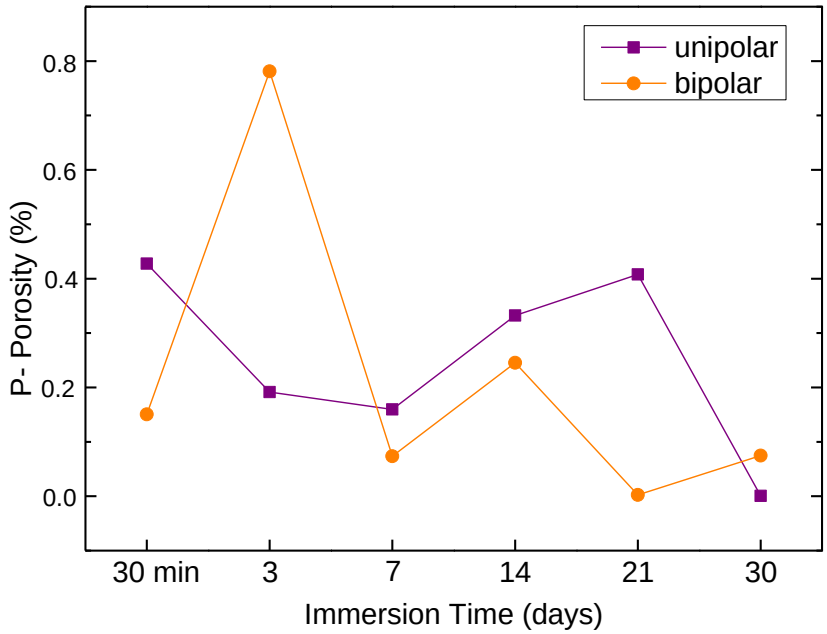
	Error Z' (%)	Error Z'' (%)	Error Z' (%)	Error Z'' (%)	Z' X^2	Z'' X^2	Z' X^2	Z'' X^2
30 min	0.0021	0.018	0.0010	0.0022	10^{-9}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-9}
3 days	0.0020	0.0031	0.0015	0.0045	10^{-10}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-10}
7 days	0.0026	0.050	0.005	0.008	10^{-9}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-8}
14 days	0.036	0.048	0.018	0.023	10^{-10}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-10}
21 days	0.024	0.0014	0.021	0.041	10^{-9}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-9}
30 days	0.002	0.0025	0.025	0.015	10^{-8}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}

For samples produced only with anodic pulse, the R_p- Tafel lower than the same parameter determined by circuits, indicates that despite the accumulation of new materials, part of the coatings was dissolved until the 14th day of immersion. While, between 21 and 30 days of immersion, the increase in R_p- Tafel is attributed only to the agglomerate of degradation products. For equivalent circuits fitting, the increase in R_p-CEQ occurs until the 7th day of exposure of the unipolar samples to SBF. Soon after, these coatings become more susceptible to corrosion over time. However, the high R_p-CEQ values indicate the high resistance of the unipolar films, even after immersion tests.

For bipolar coatings, the R_p-Tafel values are higher than the R_p-CEQ, except for the 21-day sample. The discrete variations of R_p-CEQ on days 3, 7, 21 and 30 corroborate the stability of the samples, previously elucidated in the impedance results.

The p-porosity, calculated from the data obtained by the Tafel extrapolation, is shown in the figure 80.

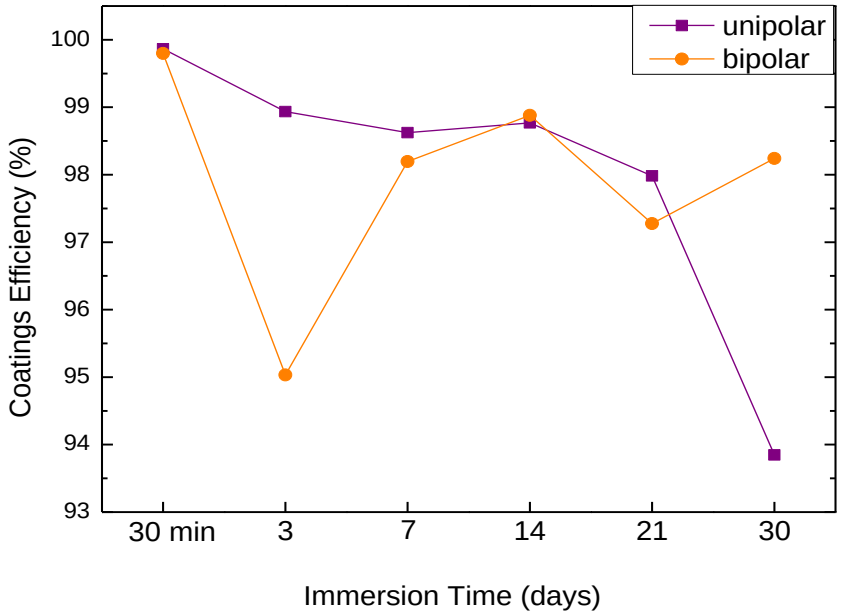
Figure 80. P-porosity of coatings after exposure to SBF for various times.



The additional degradation of the coatings, and the consequent accumulation of products, alters the porosity of the samples. For unipolar samples, the infiltration of simulated solution decreases in the first 7 days of immersion, followed by an increase in defects in the region of degradation products. This behaviour agrees with R_p comparisons. On the 30th day, the powder-porosity decreases significantly. On day 3, the p-porosity increases for the bipolar coating, allowing the permeation of a large volume of SBF into the sample. A fall to 7 days is observed, followed by a fluctuation, where the smaller po-porosity is found on the 21st day of immersion. With the exception of the 3-day sample, the samples produced show lower po-porosity when compared to unipolar coatings. The R_p-Tafel and R_p-CEQ values and the p-porosity, it suggests a less aggressive effect of the polarization technique on the 3-day sample. Thus, it was concluded that most of the corroded layer corresponds to the original layer of the bipolar film.

The coatings efficiency against corrosive ion attacks, calculated from the polarization curves, is shown in the figure 81.

Figure 81. Coating efficiency against corrosion of samples produced by PEO, after immersion in SBF.



The impairment of the barrier effect is gradual for unipolar coatings, while linear dissolution is not observed in bipolar samples. However, even with the decrease in corrosion resistance, the films produced in both current modes showed to be highly resistant when compared to bare magnesium alloys. Since, due to the measures used in the efficiency calculations (equation 57), the comparison between the two PEO treatment techniques used in this study is not practicable, the superior stability of the coatings created with anodic and cathodic pulses is evident.

6. CONCLUSIONS

In the present study, the process parameters of plasma assisted electrolytic oxidation, PEO, were progressively improved in order to optimize the corrosion resistance of the AZ31 alloy for applications as a base biomaterial for the production of biodegradable orthopaedic screws and implants. In the beginning, the evaluation of biologically compatible electrolytes led to the choice of KH_2PO_4 and KOH as solutions for electrolytic treatment. Aiming for a deeper study and the production of a more homogeneous coating for all process variables, the system was polarized in two ways, the unipolar mode, where only anodic pulses were applied, and the bipolar mode, using anodic and cathodic pulses.

The current applied during the PEO was varied between unipolar, only with anodic current, and bipolar regime, where anodic and cathodic currents conducted the experiments. All electrical parameters were tested for both current types. Unipolar current led to the formation of coatings with high density of large and deep pores, as well as structural defects, factors that compromise the corrosion resistance of the material. On the other hand, the use of bipolar current allowed the production of thicker films, with a larger number of pores, but these pores are smaller and shallower, making it difficult to pass corrosive electrolytes.

The pulse frequency was highly influential in the morphology of the films. For both current modes, low frequency values applied during PEO resulted in coatings with a large number of structural defects and pores. On the other hand, high frequencies drastically increase the homogeneity of the materials, ensuring the efficiency of the film as a barrier. This phenomenon can be explained by the interval between pulses, which becomes smaller with the increase in frequency. More corrosion resistant coatings were created with frequencies of 3000 Hz for unipolar current mode, and 2000 Hz for bipolar current.

The voltage applied to the system during the PEO was also evaluated. The intensities of the micro-discharges are strongly affected by the applied voltage, thus, the higher the voltage, the stronger and more destructive the discharges. Anodic voltage result in micro arcs, preferably of type B, which are responsible for the oxidation

reactions and, therefore, for the growth of the oxide. However, after a certain point, the increase in anodic stress no longer benefits the growth of the film, and starts to partially destroy it. The addition of a cathode portion for bipolar current allowed the thickening of the coatings, as well as the incorporation of chemical groups present in the electrolytic solution. Cathodic voltage is characterized by the formation of type A and C discharges, which occur in the surface pores and are responsible for the reduction reactions. The increase in tension, for both current modes, ensured thicker films, but more heterogeneous, pointing out that not always thicker coatings are more resistant to corrosion. Thus, for unipolar current, the anode voltage of 300 V ensured the formation of a film highly resistant to attacks by SBF, while for bipolar mode, the best voltage option was + 300 V and - 60 V.

After obtaining a highly resistant coating to chemical attack by simulated solution, immersion tests were performed to verify the long-term corrosion resistance. In this period, the samples created in unipolar and bipolar mode, as well as the AZ31- as received alloy, were kept in contact with SBF, at controlled temperature. The films were effective, however, after 14 days of immersion the alloy was totally deteriorated.

The conclusions of this study are summarized as follows

I. The choice of the electrolytic solution used in the treatments was satisfactory, allowing the incorporation of biocompatible species, such as phosphorus and potassium. The addition of KOH as an additive increased considerably the oxidation, providing the thickening of the samples. The concentration of the electrolytes influenced the intensity of the micro-discharges generated, and after some adjustments, the ideal concentrations were successfully found (10g/L KH_2PO_4 + 10g/L KOH).

II. The configuration of the PEO system has been adapted for this project. During the treatment, the coupling of two metals with very different corrosion potentials, the stainless steel of the sample holder and the Mg substrate were required. This configuration induces galvanic corrosion, resulting in an intense deterioration of the sample. To solve this problem, a wider clamp was used as holder, and this did not come into contact

with the electrolytic solution, reducing the current of the system. On the other hand, larger specimens of AZ31 had to be used because of the high heterogeneity in the region close to the contact of the clamp-sample.

III. The corrosion resistance of the coatings was mainly governed by the morphology and thickness of the oxide films. Pores, cracks and other structural defects act as free pathways for corrosive electrolyte permeation, compromising the sample properties. In this context, the formation of a coating with smaller pores, low internal volume, free of cracks and thick, effectively increases the barrier effect against SBF.

IV. Using anodic polarization, more crystalline, less porous coatings were obtained, however, these pores showed to be deep, due to the intensity of the discharges.

V. In bipolar conditions, the density of pores and cracks increased considerably, however, the addition of the cathodic pulse allowed the thickening of the coatings. This effect comes from two factors: (i) half-cycle off of the anodic pulse, allows a longer time for the cooling of the molten oxide, and (ii) increased concentration of species in the diffusion region near the sample, during the mid-cycle negative. The addition of cathodic pulses also increased the randomness of the micro arcs, avoiding the partial destruction of the previously formed layers.

VI. Three types of discharges are formed during the PEO, type B, of high intensity and responsible for the oxidation reaction, and consequently, the increase in thickness; and types A and C, which are smoother and responsible for the reduction reactions.

VII. High voltage values increase the energy of the system, providing a greater number of type B discharges. In this way, high voltages end up strongly damaging the coatings created. Thus, the control of the intensity of the discharges must be strictly regulated. Median voltages, 300 V and -60 V, allowed a satisfactory number of type B discharges.

VIII. High-frequency conditions reduced the impact time of Type B discharges on the coating, ensuring the integrity of the samples. On the other hand, a larger number of pores, with a smaller internal volume and diameter, were formed.

IX. Relatively high frequencies and voltages allowed the formation of films more resistant to corrosion by SBF.

X. The immersion tests had the following effects on the samples:

a. In the first moments of immersion, the coatings were severely degraded by Cl^- and SO_4^- ions, which was expected due to the high heterogeneity of unipolar and bipolar films.

b. From the 4th day of immersion, the constant processes of passivation and accumulation of corrosion products played fundamental roles in blocking the passage of corrosive electrolytes.

c. A thick layer of corrosion products has formed in both types of coatings, an effect observed through eddy current inspection. This new layer consists of MgO, $Mg(OH)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_2P_2O_7$, $Ca_5P_3O_{13}H$ and other amorphous products based on Mg and P.

d. Hydroxyapatite was precipitated in the coatings, indicating the biocompatibility of the samples. However, the low concentration found suggests the corrosion of this phase during the EIS and potenstiostatic polarization analyses. The small amount of HAP can also be justified by the type of simulated solution used in the immersion tests, m-SBF. This solution uses HEPES as a buffering agent, which hinders the nucleation of crystals.

e. Despite their lower corrosion resistance, the coatings created in bipolar current mode showed to be more stable over the entire exposure time in SBF. The unipolar samples, on the other hand, had a progressive and linear decay of impedance from the 7th day of immersion.

REFERENCES

[1] WANG, L; CHEN, L; YAN, Z; WANG, H; PENG, J. **THE INFLUENCE OF ADDITIVES ON THE STABILITY BEHAVIOR OF ELECTROLYTIC DISCHARGES AND PEO FILMS CHARACTERISTICS.** Journal of Alloys and Compound. v. 493. p. 445-452. 2010.

[2] RAZAVI, M; FATHI, M; SAVABI, O; BORONI, M. **A REVIEW OF DEGRADATION PROPERTIES OF Mg BASED BIODEGRADABLE IMPLANTS.** Research and Reviews in Materials Science and Chemistry. v. 1. n. 1. p. 5-58. 2012.

[3] GU, Y; BANDOPADHYAY, S; CHEN, C-F; NING, C; GUO, Y. **LONG-TERM CORROSION INHIBITION MECHANISM OF MICROARC OXIDATION COATED AZ31 Mg ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS.** Materials and Design. v. 46. p. 66-75. 2013.

[4] DABAND, G. B; ALIOFKHAZARAEI, M; HAMGHALAM, P; VALIZADE, N. **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.

[5] ATKINS, P; JONES, L. **PRINCÍPIOS DE QUÍMICA: QUESTIONANDO A VIDA MODERNA E O MEIO-AMBIENTE**. 3ª ed. Bookman. Porto Alegre. Brasil. 2006.

[6] CALLISTER, W. D. Jr. **CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**: **UMA INTRODUÇÃO.** 7ª ed. LTC. Rio de Janeiro. Brasil. 2008.

[7] PONTE, H. A. **FUNDAMENTOS DA CORROSÃO.** Material de apoio. Universidade Federal do Paraná- UFPR. Setor de Tecnologia. Disponível em: http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Fundamentos%20da%20Corrosao.pdf (Acesso em 03 de março de 2015).

[8] CALDEIRA, J. P. E. **ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS DE MAGNÉSIO PARA A INDÚSTRIA AUTOMÓVEL.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa. Portugal. 2011.

[9] SALMAN, S.A; OKIDO, M. **8- ANODIZATION OF MAGNESIUM (Mg) ALLOYS TO IMPROVE CORROSION RESISTANCE.** Corrosion Prevention of Magnesium Alloy. Woodhead Publishing Series in Metal and Surface Engineering. p. 197-231. 2013.

[10] SHAW, B. A. **CORROSION: FUNDAMENTALS, TESTING AND PROTECTION.** *In:* ASM Handbook. ASM International. v. 13 A. p. 692-696. 2003.

[11] GUO, K. W. **A REVIEW OF MAGNESIUM ALLOYS CORROSION AND ITS PROTECTION**. Recent Patents on Corrosion Science. v. 2 p.13-21. 2010.

[12] **APPLICATION NOTE CORR-1: BASICS OF CORROSION MEASUREMENTS.** Princeton Applied Research. Disponível em: https://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/application_note_corr-1.pdf?la=en (Acesso em 15 de abril de 2015).

[13] ZENG, R-C; ZHANG, J; HUANG, W-J; DIETZEL, W; KAINER, K. U; BLAWERT, C; WEI, K. E. **REVIEW OF STUDIES ON CORROSION OF MAGNESIUM ALLOYS.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China. v. 16. p. 763-771. 2006.

[14] YUN, Y; DONG, Z; LEE, N; LIU, Y; XUE, D; GUO, X; KUHLMANN, J; DOEPKE, K; HALSALL, H. B; HEINEMAN, W; SUNDARAMURTHY, S; SCHULZ, M. J; YEZ, Z; SHANOV, V; HURD, D; NAGGY, P; LI, W; FOX, C. **REVOLUTIONAZING BIODEGRADABLE MATERIALS.** Materials Today. v. 12. n. 11. p. 11-32. 2009.

[15] YING, L; FANG, L; HONGLOG, L; WENJUN, Z; HAOBO, P; GUOXIN, T; YONGHUA L; CHENGYUN, N; GUOXIN, N. **CORROSION MECHANISM OF MICRO-ARC OXIDATION TREATED BIOCOMPATIBLE AZ31 MAGNESIUM ALLOY IN SIMULATED BODY FLUID.** Progress is Natural Science: Materials International. v. 24. p. 516-522. 2014.

[16] ZHENG, Y. **MAGNESIUM ALLOYS AS BIODEGRADABLE BIOMATERIALS.** CRC Press. Taylor & Francis Group. 1ª ed. Boca Raton. Estados Unidos. 2016.

[17] WILLUMEIT, R; FISCHER, J; FEYERABEND, F; HORT, N; BISMAYER, U; HEIDRICH, S; MIHAILOBA, B. **CHEMICAL SURFACE ALTERATION OF BIODRGRADABLE MAGNESIUM EXPOSED TO CORROSION MEDIA.** Acta Biomaterialia. v. 7. p. 2704-2715. 2011.

[18] GOLUSBEV, S V; POKROVSKY, O. S; SAVENKO, V. S. **UNSEEDED PRECIPITATION OF CALCIUM AND MAGNESIUM PHOSPHATES FROM MODIFIED SEAWATER SOLUTIONS.** Journal of Crystals Growth. v. 205. p. 354-360. 1999.

[19] XIN, Y; HUO, K; HU, T; TANG, G; CHU, P. **CORROSION PRODUCTS ON BIOMEDICAL MAGNESIUM ALLOYS SOAKED IN SIMULATED BODY FLUIDS.** Journal of Materials Research. v. 24. n. 8. p. 2711-2719. 2009.

[20] ZHANG, L; ZHANG, J; CHEN, C-F; GU, Y. **ADVANCES IN MICROARC OXIDATION COATED AZ31 Mg ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS.** Corrosion Science. v. 91. p. 7-28. 2015.

[21] SEZER, N; EVIS, Z; KAYHAMN, S. M; TAHMASEBIFAR, A; KOÇ, M. **REVIEW OF MAGNESIUM-BASED BIOMATERIAL AND THEIR APPLICATIONS.** Journal of Magnesium and Alloys. v. 6. p. 23-43. 2018.

[22] GU, Y; CHEN, C. F; BANDOPADHYAY, S; NING, C; ZHANG, Y; GUO, Y. **CORROSION MECHANISM AND MODEL OF PULSED DC MICROARC OXIDATION TREATED AZ31 ALLOY IN SIMULATED BODY FLUID.** Applied Surface Science. v. 258. p. 6116-6126. 2012.

[23] SONG, X; LU, J; YIN, X; JIANG, J; WANG, J. **THE EFFECT OF PULSE FREQUENCY ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF MICRO-ARC OXIDATION COATINGS FORMED ON MAGNESIUM ALLOY.** Journal of Magnesium and Alloys. v. 1. p. 318-322. 2013.

[24] HUSSEIN, R. O; NORTHWOOD, D. O; NIE, X. **PROCESSING-MICROSTRUCTURE RELATIONSHIPS IN THE PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) COATING OF A MAGNESIUM ALLOY.** Materials Science and Applications. v. 5. p. 124-139. 2014.

[25] KO, Y. G; NAMGUNG, S; SHIN, D. H. **CORRELATION BETWEEN KOH CONCENTRATION AND SURFACE PROPERTIES OF AZ91 MAGNESIUM ALLOY COATED BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION.** Surface & Coatings Technology. v. 205. p. 2525-2531. 2010.

[26] LV, G-H; CHEN, H; WANG, X-Q; PANG, H; ZHANG, G-L; ZOU, B; LEE, H-J; YANG, S-Z. **EFFECT PF ADDITIVES ON STRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON AZ91D MAGNESIUM ALLOY IN PHOSPHATE BASED ELECTROLYTE.** Surface & Coatings Technology. v. 205. p. 536-540. 2010.

[27] HUSSEIN, R. O; NORTHWOOD, D. O; NIE, X. **THE EFFECT OF PROCESSING PARAMETERS AND SUBSTRATE COMPOSITION ON THE CORROSION RESISTANCE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) COATED MAGNESIUM ALLOYS.** Surface & Coatings Technology. v. 237. p. 357-368. 2013.

[28] LEE, K. M; LEE, B. U; YOON, S. I; LEE, E. S; YOO, B; SHIN, D. H. **EVALUATION OF PLASMA TEMPERATURE DURING PLASMA OXIDATION PROCESSING OF AZ91 Mg ALLOY THROUGH ANALYSIS OF THE MELTING BEHAVIOR OF INCORPORATED PARTICLES.** Electrochimica Acta. v. 67. p. 6-11. 2012.

[29] DUAN, H; DU, K; YAN, C; WANG, F. **ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR OF COMPOSITE COATINGS OF SEALED MAO FILM ON Mg ALLOY AZ91D.** Electrochimica Acta. v. 51. p. 2898-2908. 2006.

[30] CASTELLANOS, A; VEGA, A. J. M; GARCÍA-LECINA, E; DÍEZ, J. A; GRANDE, H. J. **EFFECT OF DIFFERENT POST-TREATMENTS ON THE CORROSION RESISTANCE AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF AZ91D Mg ALLOY COATED PEO.** Surface & Coatings Technology. v. 278. p. 99-107. 2015.

[31] HUSSEIN, R. O; NIE, X; NORTHWOOD, D. O. **AN INVESTIGATION OF CERAMIC COATING GROWTH MECHANISMS IN PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) PROCESSING.** Electrochimica Acta. v. 112. p. 111-119. 2013.

[32] HUSSEIN, R. O; NORTHWOOD, D. P; NIE, X. **THE INFLUENCE OF PULSE TIMING AND CURRENT MODE ON THE MICROSTRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOUR OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) COATED AM60B MAGNSIUM ALLOY.** Journal of Alloys and Compounds. v. 541. p. 41-48. 2012.

[33] LIANG, J; HU, L; HAO, J. **CHARACTERIZATION OF MICROARC OXIDATION COATINGS FORMED ON AM60B MAGNESIUM ALLOY IN SILICATE AND PHOSPHATE ELECTROLYTES.** Applied Surface Science. v.253. p. 4490-4496. 2007.

[34] GHASEMI, A; RAJA, V. S; BLAWERT, C; DIETZEL, W; KAINER, K. U. **STUDY OF THE STRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOR OF PEO COATINGS ON AM50 MAGNESIUM ALLOY BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY.** Surface & Coatings Technology. v. 202. p. 3513-3518. 2008.

[35] LU, X; SAH, S. P; SCHARNGAL, N; STÖRMER, M; STARYKEVICH, M; MOHEDANO, M; BLAWERT, C; ZHELUDKEV, M. L; KAINER, K. U. **DEGRADATION BEHAVIOR OF PEO COATING ON AM50 MAGNESIUM ALLOY PRODUCED FROM ELECTROLYTES WITH CLAY PARTICLES ADDITION.** Surface & Coatings Technology. v. 259. p. 155-189. 2015.

[36] WIKE, B. M; ZHANG, L; LI, W; NING, C; CHEN, C-F. **CORROSION PERFORMANCE OF MAO COATINGS ON AZ31 Mg ALLOY IN SIMULATED BODY FLUID vs. EARLE'S BALANCE SALT SOLUTION.** Applied Surface Science. v. 363. p. 328-337. 2016.

[37] MA, H; LI, D; LIU, C; HUANG, Z; HE, D; YAN, Q; LIU, P; NASH, P; SHEN, D. **AN INVESTIGATION OF $(NaPO_3)_6$ EFFECTS AND MECHANISMS DURING MICRO-ARC OXIDATION OF AZ31 MAGNESIUM ALLOY.** Surface & Coatings Technology. v. 266. p. 151-159. 2015.

[38] WHITE, L; KOO, Y; NERALLA, S; SANKAR, J; YUN, Y. **ENHANCED MECHANICAL PROPERTIES AND INCREASED CORROSION RESISTANCE OF A BIODEGRADABLE MAGNESIUM ALLOY BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO).** Materials Science and Engineering B. v. 208. p. 39-46. 2016.

[39] DURDU, S; BAYRAMOĞLU, S; DEMIRTAS, A; USTA, M; ŰÇIŞIK, A. H. **CHARACTERIZATION OF AZ31 Mg ALLOY COATED BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION.** Vacuum. v. 88. p. 130-133. 2013.

[40] SUN, M; YEROKHIN, A; MATTHEWS, A; THOMAS, M; LAUKART, A; von HAUSEN, M; KLAGES, C. P. **CHARACTERISATION AND ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON Mg WITH PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION POST-TREATMENTS.** Plasma Process Polymers. v. 13. p. 266-278. 2016.

[41] GAO, Y; YEROKHIN, A; MATTHEWS, A. **EFFECT OF CURRENT MODE ON PEO TREATMENT OF MAGNESIUM IN Ca-P CONTAINING ELECTROLYTES AND RESULTING COATINGS.** Applied Surface and Science. v. 316. p. 558-567. 2014.

[42] HUSSEIN, R. O. **PLASMA PROCESS CONTROL FOR IMPROVED PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON MAGNESIUM ALLOY.** 227 fls. 2015. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Universidade de Ontário. Canadá. 2015.

[43] GU, Y; BANDOPADHYAY, S; CHEN, C-F; GUO, Y; NING, C. **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.

[44] LI, Q; LIANG, J; LIU, B; PENG, Z; WANG, Q. **EFFECTS OF CATHODIC VOLTAGES ON STRUCTURES AND WEAR RESISTANCE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS FORMED ON ALUMINIUM ALLOY.** Applied Surface Science. v. 297. p. 179-181. 2014.

[45] WANG, J-H; DU, M-H; HAN, F-Z; YANG, J. **EFFECTS OF THE RATIO OF ANODIC AND CATHODIC CURRENTS ON THE CHARACTERISTICS OF MICRO-ARC OXIDATION CERAMIC COATINGS ON Al ALLOYS.** Applied Surface Science. v. 292. p. 658-664. 2014.

[46] HUSSEIN, R. O; NORTHWOOD, D. O. **IMPROVING THE PERFORMANCE OF MAGNESIUM ALLOYS FOR AUTOMOTIE APPLICATIONS.** WIT Transactions of The Environment. v. 137. p. 531-544. 2014.

[47] XU, C; YAN, X; YANG, H; YAN, H. **EFFECT OF VOLTAGE ON THE MICROSTRUCTURE AND CORROSION PROPERTIES OF MAO COATINGS ON BIODEGRADABLE ZK60 Mg ALLOYS.** International Journal of Electrochemical Science. v. 13. p. 3555-3565. 2018.

[48] CHANG, L; TIAN, L; LIU, W; DUAN, X. **FORMATION OF DICALCIUM PHOSPHATE DIHYDRATE ON MAGNESIUM ALLOY BY MICRO-ARC OXIDATION COUPLED WITH HYDROTHERMAL TREATMENT.** Corrosion Science. v. 72. p. 118-124. 2013.

[49] JIANG, J; ZHOU, Q; YU, J; MA, A; SONG, D; LU, F; ZHANG, L; YANH, D; CHEN J. **COMPARATIVE ANALYSIS FOR CORROSION RESISTANCE OF MICRO-ARC OXIDATION COATINGS ON COARSE-GRAINES AND ULTRA-FINE GRAINED AZ91D Mg ALLOY.** Surface & Coatings Technology. v. 216. p. 259-266. 2013.

[50] SANKARA, T. S. N; PARK, I. S; LEE, M. H. **STRATEGIES TO IMPROVE THE CORROSION RESISTANCE OF MICRO-ARC OXIDATION (MAO) COATED MAGNESIUM ALLOYS FOR DEGRADABLE IMPLANTS: PROSPECTS AND CHALLENGES.** Progress in Material Science. v. 60. p. 1-71. 2014.

[51] SRINIVASAN, P, B; BALAJEEE, R. G; LIANG, J; BLAWERT, C; STÖRMER, M; DIETZEL, W. **EFFECT OF PULSE FREQUENCY ON THE MICROSTRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND CORROSION PERFORMANCE OF A PHOSPHATE-BASED PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATED AM50 Mg ALLOY.** Applied Surface Science. v. 256. p. 3928-3935. 2010.

[52] ARUNNELLAIAPPAN, T; BABU, N. K; KRISHNA, L. R; RAMESHBABU, N. **INFLUENCE OF FREQUENCY AND DUTY CYCLE ON MICROSTRUCTURE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDIZED AA7075 AND THE CORRELATION TO ITS CORROSION BEHAVIOR.** Surface & Coatings Technology. v. 280. p. 136-147. 2015.

[53] TANG, Y; ZHAO, X; JIANG, K; CHEN, J; ZUO, Y. **THE INFLUENCES OF DUTY CYCLE ON THE BONDING STRENGHT OF AZ31B MAGNESIUM ALLOY BY MICRO-ARC OXIDATION TREATMENT.** Surface & Coatings Technology. v. 205. p. 1789-1792. 2010.

[54] de OLIVEIRA, C. R. **ALTERAÇÕES DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO ALUMÍNIO VIA ELETRÓLISE A PLASMA**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP Sorocaba. 2010.

[55] GONÇALVES, T. M. **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO DE VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO A PLASMA (PECVD) DEPOSIÇÃO E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA** Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Paulista "Júlio de Mesquita Filho" -UNESP. Sorocaba. 2012**.**

[56] YEROKHIN, A. L; NIE, X; LEYLAND, A; MATTHEWS, A; DOWEY, S. J. **PLASMA ELECTROLYSIS FOR SURFACE ENGINEERING**. Surface and Coatings Technology. v. 122. p. 73-93.1999.

[57] HALLIDAY, D; WALKER, J. **FUNDAMENTOS DA FÍSICA**. 8ª ed. v. 3. LTC. Rio de Janeiro. Brasil. 2009.

[58] DEDAVID, B. A; GOMES, C. I; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: APLICAÇÕES E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.** EDIPUCRS. Porto Alegre. Brasil. 2007.

[59] MALISKA, A. M. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.** Material de apoio. Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC. Santa Catarina. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf (Acesso em 28 de fevereiro de 2015).

[60] COGGER, N. D; EVANS, N. J. **AN INTRODUCTION TO ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE MEASUREMENT.** Technical Report. N.6. Solartron Analytical. Disponível em: http://www.solartronanalytical.com/download/Technote-06-An-Introduction-to-Electrochemical-Impedance-Measurement.pdf (Acesso em 16 de setembro de 2015).

[61] CHINAGLIA, D. L; GOZZI, G; ALFARO, R. A. M; HESSEL, R. **ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA NO LABORATÓRIO DE ENSINO.** Revista Brasileira de Ensino de Física. v. 30. n. 4. 4504. 2008.

[62] MacDONALD, J. R; BARSOUKOV, E. **IMPEDANCE SPECTROSCOPY: THEORY, EXPERIMENT AND APPLICATIONS.** 2ª ed. John Wiley & Sons Inc. New Jersey. Estados Unidos. 2005.

[63] HLADKY, K; CALLOW, L. M; DAWSON, J. L. **CORROSION RATES FROM IMPEDANCE MENSUREMENTS: AN INTRODUCTION.** British Corrosion Journal. v. 15. n. 1. 1980.

[64] **APPLICATION NOTE AC-1: BASICS OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY.** Princeton Applied Research. Disponível em: https://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/app_note_ac-1.pdf?la=en (Acesso em 10 de abril de 2015).

[65] TAIT, W. S. **AN INTRODUCTION TO ELECTROCHEMICAL CORROSION TESTING FOR PRACTICING ENGINEERS AND SCIENTISTS.** Pair O Docs Publications. Estados Unidos. 1994.

[66] OLDHAM, K. B; MYLAND, J. C; BOND, A. M. **ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS.** John Wiley & Sons Inc. West Sussex. United Kingdon. 2013.

[67] BARD, A. J; FAULKNER, L. R. **ELECTROCHEMICAL METHODS: FUNDAMENTALS APPLICATIONS.** 2ª ed. John Wiley & Sons Inc. New York. Estados Unidos. 2001.

[68] WOLYNEC, S. **TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EM CORROSÃO.** EdUSP. São Paulo. 2003.

[69] LIMA, S. C. **ESTUDO DA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.** 68 fls. 2006.Trabalho Acadêmico de Final de Curso Para Obtenção do Título de Bacharel em Física. Universidade Estadual de Feira de Santana. 2006.

[70] BLEICHER, L; SASAKI, J. M. **INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.** Material de apoio. Universidade Federal do Ceará. 2000.

[71] KAHN, H. **DIFRAÇÃO DE RAIOS- X.** Material de Apoio. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. USP. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf (Acesso em 02 de dezembro de 2016).

[72] SANTOS, C. O. P; **APLICAÇÕES DO MÉTODO DE RIETVELD.** Material de Apoio. Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". UNESP. 2009. Disponível em: http://labcacc.net.br/MR_LabCACC/Referencias/aplicacoes_MR/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf (Acesso em 10 de dezembro de 2016).

[73] YOUNG, R. A. **THE RIETVELD METHOD.** International Union of Cristallography. Ed. Oxford University Press. Atlanta. Estados Unidos. 1993.

[74] McCUSKER, L. B; Von DREELE, R. B; COX, D.E; LOUËR, D; SCARDI, P. **RIETVELD REFINEMENT GUIDELINES.** Journal of Applied Crystallography. v. 32. p. 36-50. 1999.

[75] ANTÔNIO, C. A. **DEPOSIÇÃO DE FILMES POR PLASMA ELETROLÍTICO EM LIGAS DE ALUMÍNIO.** 96 fls. 2011. Dissertação Apresentada Para Obtenção do Título de Mestre. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista- "Júlio de Mesquita Filho". Sorocaba. 2011.

[76] PEREIRA, D. **AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE CORRENTES PARASITAS PARA A CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E INSPEÇÃO DE DEFEITOS EM SUPERLIGAS À BASE DE NÍQUEL.** 65 fls. 2014. Dissertação Apresentada Para a Obtenção do Título de Mestre. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgicas e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2014.

[77] BIDDLE, C. C. **THEORY OF EDDY CURRENTS FOR NONDESTRUCTIVE TESTING.** 83 fls. 1976. Dissertação Apresentada Para a Obtenção do Título de Mestre. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade do Sul da Flórida. Orlando. 1976.

[78] NONDESTRUCTIVE RESOURCE CENTER. **THICKNESS MEASUREMENTS OF NONCONDUCTING COATINGS ON CONDUCTIVE MATERIALS.** Disponível em: https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/EddyCurrents/Applications/thicknessmeasurements2.htm (Acesso em 26 de dezembro de 2018).

[79] ORSETTI, F. R. **FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM SUBSTRATOS DE TITÂNIO TRATADOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A PLASMA.** 85 fls. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". UNESP. 2017.

[80] OYANE, A; KIM, H-M; FARUYA, T; KOKUBO, T; MIYAZAKI, T; NAKAMURA, T. **PREPARATION AND ASSESSEMENT OF REVISED SIMULATED BODY FLUID.** Journal of Biomedical Materials Research: Part A. v. 65. n. 2. p. 188-195. 2003.

[81] SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. **PRINCÍPIOS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL.** 5ª ed. Bookman. Porto Alegre. 2002.

[82] DEHNAVI, V; LUAN, B. L; SHOESMITH, D. W; LIU, X. Y; ROHANI, S. **EFFECT OF DUTY CYCLE AND APPLIED CURRENT FREQUENCY ON PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) COATING GROWTH BEHAVIOR.** Surface & Coatings Technology. v. 226. p. 100-107. 2013.

[83] YEROKHIN, A. L; SHATROV, A; SAMSONOV, V; SHASKOV, P; PIEKINGTON, A; LEYLAND, A; MATTHEWS, A. **OXIDE CERAMIC COATINGS ON ALUMMINIUM ALLOYS PRODUCED BY A PULSED PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION.** Surface & Coatings Technology. v. 199. p. 150-157. 2005.

[84] CHENG, Y; WANG, T; LI, S; CHENG, Y; CAO, J; XIE, H. **THE EFFECTS OF ANION DEPOSITION AND NEGATIVE PULSE ON THE BEHAVIOURS OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO)- A SYSTEMATIC STUDY OF THE PEO OF A ZIRLO ALLOY IN ALUMINATE ELECTROLYTES.** Electrochimica Acta. v. 225. p. 47-68. 2017.

[85] WANG, Y. M; JIA, D. C; GUO, L. X; LEI, T. Q; JIANG, B, L. **EFFECT OF DISCHARGE PULSATING ON MICROARC OXIDATION COATINGS FORMED ON Ti6Al4V ALLOY.** Materials Chemistry and Physics. v. 90. p. 128-133. 2005.

[86] BOSTA, M. M. S; MA, K-J. **SUGGESTED MECHANISM FOR THE MICROARC OXIDATION CERAMIC COATING ON ALUMMINIUM SUBSTRATES USING BIPOLAR CURRENT MODE IN THE ALKALYNE SILICATE ELECTROLYTES.** Applied Surface Science. v. 308. p. 121-138.2014.

[87] BLAWERT, C; DIETZEL, W; GHALI, E; SONG, G. **ANODIZING TREATMENTS FOR Mg ALLOYS AND THEIR EFFECT ON CORROSION RESISTANCE IN VARIOUS ENVIRONMENTS.** Advanced Engineering Materials. v. 8. n. 6. p. 511-533. 2006.

[88] 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. v. 3. n. 2. p. 142-148. 2015.

[89] WANG, S; XIA, Y; LIU, L; SI, N. **PREPARATION AND PERFORMANCE OF MAO COATINGS OBTAINED ON AZ91D Mg ALLOY UNDER UNIPOLAR AND BIPOLAR MODES IN A NOVEL DUAL ELECTROLYTE.** Ceramics International. v. 40. p. 93-99. 2014.

[90] XIN, Y; HUO, K; TAO, H; TANG, G; CHU, P. K. **INFLUENCE OF AGGRESSIVE ION ON THE DEGRADATION BEHAVIOR OF BIOMEDICAL MAGNESIUM ALLOY IN PHYSIOLOGICAL ENVIRONMENT.** Acta Biomaterialia. v. 4. p. 2008-2015. 2008.

[91] SONG, G; ATRENS, A; St JOHN, D; WU, X; NAIRN, J. **THE ANODIC DISSOLUTION OF MAGNESIUM IN CHLORIDE AND SULPHATE SOLUTIONS.** Corrosion Science. v. 39. n. 10. p. 1981-2004. 1997.

[92] KANNAN, M. B. **ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF CALCIUM PHOSPHATES ON MAGNESIUM AND ITS ALLOYS FOR IMPROVED BIODEGRADATION PERFORMANCE: A REVIEW.** Surface and Coatings Technology. v. 301. p. 36-41. 2016.

[93] SONG, G. L; ATRENS, A. **CORROSION MECHANISMS OF MAGNESIUM ALLOYS.** Advanced Engineering Materials. v.1. n.1. p. 11-33. 1999.

[94] EZHILSELVI, V; NITHIN, J; BALARAJU, J. N; SUBRAMANIAN, S. **THE INFLUENCE OF CURRENT DENSITY ON THE MORPHOLOGY AND CORROSION PROPERTIES OF MAO COATINGS ON AZ31B MAGNESIUM ALLOY.** Surface & Coatings Technology. v. 288. p. 221-229. 2016.

[95] ZUCCHI, F; FRIGNANI, A; GRASSI, A; TRIBOLLET, B; VIVIER, V; FRATEURS, I; MUSIANI, M. **STANNATE AND PERMANGANATE CONVERSION COATINGS ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY.** Corrosion Science. v. 49. p. 4542-4552. 2007.

[96] GOLABADI, M; ALIOFKHAZRAEI, M; TOORANI, M; SABOUR, ROUHAGHDAM, A. **EVALUATION OF La CONTAINING PEO PRETREATMENT ON PROTECTIVE PERFORMANCE OF EPOXY COATING ON MAGNESIUM.** Progress in Organic Coatings. v. 105. p. 258-266. 2017.

[97] HIRSCHORN, B; ORAZEM, M. E; TRIBOLLET, B; VIVIER, V; FRATEUR, I; MUSIANI, M. **DETERMINATION OF EFFECTIVE CAPACITANCE AND FILM THICKNESS FROM CONSTANT-PHASE-ELEMENT PARAMETERS.** Electrochimica Acta. v. 55. p. 6218-6227. 2017.

[98] ALVES, A. C; WENGER, F; CELIS, J-P; PINTO, A. M; ROCHA, L. A; FERNANDES, J. C. S. **CORROSION MECHANISMS IN TITANIUM OXIDE-BASED FILMS PRODUCED BY ANODIC TREATMENT.** Electrochimica Acta. v. 234. p. 16-27. 2017.

[99] ZIMMER, A; VEYS-RENAUX, D; BROCH, L; STEIN, N; ROCCA, E. **OXIDE GROWTH MECHANISMS ON Mg AZ91 ALLOY BY ANODIZING: COMBINATION OF ELECTROCHEMICAL AND ELLIPSOMETRIC IN-SITU MEASUREMENTS.** Journal of The Electrochemical Society. v. 164. n. 14. p. 1059-1066. 2017.

[100] ZANOTTO, F. **CORROSION OF THE AZ31 MAGNESIUM ALLOYS AND SURFACE TREATMENTS FOR ITS CORROSION PROTECTION.** 159 fls. Tese de Doutorado. Programa em Ciências da Engenharia. Universitá degli Studi di Ferrara. Itália. 2009.

[101] AMIN, M. A; EL-BAGOURY, N; SARACOGLU, M; RAMADAN, M. **ELECTROCHEMICAL AND CORROSION BEHAVIOR OF CAST RE-CONTAINING INCONEL 718 ALLOYS IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS AND EFFECT OF Cl^-.** International Journal of Electrochemical Science. v. 9. p. 5352- 5374. 2014.

[102] ORAZEM, M. E; TRIBOLLET, B. **ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY.** John Wiley & Sons. New Jersey. Estados Unidos. 2008.

[103] HARRINGTON, D. A; DRIESSCHE, P. **MECHANISM AND EQUIVALENT CIRCUITS IN ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY.** Electrochimica Acta. v. 56. p. 8005-8013. 2011.

[104] 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.

[105] SONG, G; ATRENS, A. **UNDERSTANDING MAGNESIUM CORROSION.** Advanced Engineering Materials. v. 5. n. 12. p. 837- 858. 2003.

[106] GAO, Y; YEROKHIN, A; MATTHEWS, A. **DEPOSITION AND EVALUATION OF DUPLEX HYDROXYAPATITE AND PLASMA ELECTROLYCTIC OXIDATION COATINGS ON MAGNESIUM.** Surface & Coatings Technology. v. 269. p. 170-182. 2015.

[107] KOTOKA, R; YAMOAH, N. K; MENSAH-DARKWA, K; MOSES, T; KUMAR, D. **ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR OF SILVER DOPPED TRICALCIUM PHOSPHATE COATING ON MAGNESIUM FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS.** Surface & Coatings Technology. v. 292. p. 99-109. 2016.

[108] HABIB, A; KHORE, S. M. M; MAHBOUBI, F; URGEN, M. **EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON COATING COMPOSTION OF CATHODIC-PLASMA-ELECTROLYSIS-TREATED COOPER.** Bulletin of Materials Science. v. 40. n. 2. p. 355-365. 2017.

[109] TSAI, D-S; CHOU, C-C, **REVIEW OF THE SOFT SPARKING ISSUES IN PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION.** Metals. v. 8. p. 105-127. 2018.

[110] GAO, Y; YEROKHIN, A; PARFENOV, E; MATTHEWS, A. **APPLICATION OF VOLTAGE PULSE TRANSIENT ANALYSIS DYRING PLASMA ELECTROLYCTIC OXIDATION FOR ASSESSMENT OF CHARECTERISTICS AND CORROSION BEHAVIOUR OF Ca-P CONTAINING COATINGS ON Mg.** Electrochimica Acta. v. 149. p. 218-230. 2014.

[111] NOMINÉ, A; MARTIN, J; HENRION, G; BELMONTE, T. **EFFECT OF CATHODIC MICRO-DISCHARGES ON OXIDE GROWTH DURING PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO).** Surface & Coatings Technology. v. 269. p. 131-137. 2015.

[112] RAPHEAL, G; KUMARR, S; BLAWERT, C. **EFFECT OF CURRENT DENSITY ON THE MICROSTRUCTURE AND CORROSION PROPERTIES OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) COATINGS ON AM50 ALLOY PRODUCED IN AN ELECTROLYTE CONTAINING ADDITIVES.** Surface & Coatings Technology. v. 289. p. 150-164. 2016.

[113] LI, Q. B; LIU, C. C; YANG, W. B; LIANG, J. **GROWTH MECHANISMS AND ADHESION OF PEO COATINGS ON 2024 Al ALLOYS.** Surface Engineering. v. 33. n. 10. p. 760-766. 2016.

[114] GAO, YONGHAO. **INVESTIGATION OF PLASMA ELECTROLYCTIC OXIDATION OF COMMERCIALLY PURE MAGNESIUM FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS.** 202 fls. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia e Ciências de Materiais. The University of Sheffield. Sheffield. United Kingdom. 2014.

[115] LONG, B. H; WEI, H. H; LONG, B. Y; WANG, J. B; WANG, N. D; LU, X. Y; JIN, Z. S; BAI, Z. S. **CHARACTERISTICS OF ELECTRIC PARAMETERS IN ALUMINIUM ALLOY MAO COATING PROCESS.** Journal of Physics D: Applied Physics. v. 38. p. 3491-3496. 2005.

[116] SANTOS-COQUELLAT, A; MOHEDANO, M; MARTINEZ-CAMPOS, E; ARRABAL, R; PARDO, A; MATYKINA, E. **BIOACTIVE MULTI-ELEMENTAL PEO COATINGS ON TITANIUM FOR DENTAL IMPLANT APPLICATIONS.** Materials Science & Engineering C. v. 97. p. 738-752. 2018.

[117] BADEA, G. E; CARABAN, A; SEBESAN, M; DIZITAC, S; CRET, P; SETEL, A. **POLARISATION MEASUREMENTS USED FOR CORROSION RATES DETERMINATION.** Journal of Sustenable Energy. v. 1. n. 1. p. 1-4. 2010.

[118] STERN, M; GEARY, A. L. **ELECTROCHEMICAL POLARIZATION: A THEORETICAL ANALYSIS OF THE SLOPE OF POLARIZATION CURVES.** Journal of Electrochemical Society. v. 104. n. 1. p. 56-63. 1957.

[119] FLITT, H. J; SCWEINSBERG, D. P. **EVALUATION OF CORROSION RATE FROM POLARIZATION CURVES NOT EXHIBITING TAFEL REGION.** Corrosion Science. v. 47. p. 3034-3052. 2005.

[120] HUSSEIN, R. O; NORTHWOOD, D. O; NIE, X. **A STUDY OF THE INTERACTIVE EFFECTS OF HYBRID CURRENT MODES ON THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF PEO (PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION) COATED AM60B Mg-ALLOY.** Surface & Coatings Technology. v. 215. p. 421-430. 2013.

[121] LV, G-H; CHEN, H; GU, W-C; LI, L; NIU, E. W; ZHANG, X. H; YANG, S. Z. **EFFECTS OF CURRENT FREQUENCY ON THE STRUCTURAL CHARECTERISTICS AND CORROSION PROPERTY OF CERAMIC COATINGS FORMED ON MAGNESIUM ALLOY BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION.** Journal of Materials Processing Technology. v. 208. p. 9-13. 2008.

[122] CHENG, Y; WU, F; MATYKINA, E; SKELDON, P; THOMPSON, G. E. **INFLUENCE OF MICRO-DISCHARGES TYPES AND SILICATE ON THE MORPHOLOGIES AND PHASE COMPOSITIONS OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON ZIRCALOY-2.** Corrosion Science. v. 59. p. 307-315. 2012.

[123] LIANG, H; SRINIVASAN, P. B; BLAWERT, C; DIETZEL, W. **COMPARISON OF ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOUR OF MgO AND ZrO_2 COATINGS ON AM50 MAGNESIUM ALLOY FORMED BY PLASMA ELECTROLYCTIC OXIDATION.** Corrosion Science. v. 51. p. 2483-2492. 2009.

[124] GUO, H-X; YING, M; WANG, J-S; WANG, Y-S; DONG, H-R; YUAN, H. **CORROSION BEHAVIOR OF MICRO-ARC OXIDATION COATING ON AZ91D MAGNESIUM ALLOY IN NaCl SOLUTIONS WITH DIFFERENT CONCENTRATIONS.** Transactions of Nonferreous Metals Society of China. v. 22. p. 1786-1793. 2012.

[125] DARBAND, G. B; ALIOFKHAZNAEI, M; HANGHALAM, P; VALIZADE, N. **PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION OF MAGNESIUM AND ITS ALLOYS: MECHANISMS, PROPERTIES AND APPLICATIONS.** Journal of Magnesium and Alloys. v. 5. n. 1. p. 74-132. 2017.

[126] SCHINHAMMER, M; HOFSTETTER, J; WEGMANN, C; MOSZNER, F; LÖFFLER, J.F; UGGOWWITZER, P.J. **ON THE IMMERSION TESTING OF DEGRADABLE IMPLANT MATERIALS IN SIMULATED BODY FLUID: ACTIVE pH REGULATION USING CO_2.** Advanced Engineering Materials. n.6 v.15 p.434- 441. 2013.

[127] GONZALEZ, J; HOU, R.Q; NIDADAVOLU, E.P.S; WILLUMEIT-RÖMER, R; FEYERABEND, F. **MAGNESIUM DEGRADATION UNDER PHYSIOLOGICAL CONDITIONS- BEST PRACTICE.** Bioactive Materials. v. 3. p. 174- 7185. 2018.

[128] XIN, Y; HUO, K; HU, T; TANG, G; CHU, P.K. **CORROSION PRODUCTS ON BIOMEDICAL MAGNESIUM ALLOY SOAKED IN SIMULATED BODY FLUIDS.** Journal of Materials Research. v. 24. n. 8. p.2711- 2719. 2009.

[129] LIYANG, M; JIA, N. **IN VITRO BIOCORROSION AND BIOCOMPATIBILITY OF AZ31 MODIFIED WITH MAGNESIUM PHOSPHATE COATINGS BY CHEMICAL DEPOSITION.** Surface and Interfaces. v. 14. p. 208-2014. 2019.

[130] XU, L; ZHANG, E; YANG, K. **PHOSPHATING TREATMENT AND CORROSION PROPERTIES OF Mg-Mn-Zn ALLOY FOR BIOMEDICAL APPLICATION.** Journal of Materials Science: Materials in Medicine. v. 20. p. 859-867. 2009.

[131] PHUONG, N.V; GUPTA, M; MOON, S. **ENHANCED CORROSION PERFORMANCE OF MAGNESIUM PHOSPHATE CONVERSION COATING ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China. v. 27. p. 1087-1095. 2017.

[132] MORI, Y; KOSHI, A; LIAO, J; ASOH, H; ONO, S. **CHARACTERISTICS AND CORROSION RESISTANCE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON AZ31B Mg ALLOY FORMED IN PHOSPHATE-SILICATE MIXTURES ELECTROLYTES.** Corrosion Science. v. 88. p. 254-262. 2014.

[133] ASCENCIO, M; PEKGULERYUZ, M; OMANOVIC, S. **NA INVESTIGATION OF THE CORROSION MECHANISMS OF WE43 ALLOY IN A MODIFIED SIMULATED BODY FLUID: THE INFLUENCE OF IMMERSION TIME.** Corrosion Science. v. 87. p. 489-503. 2014.