



Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos
10 a 13 de maio de 2011

COTEQ 031

AValiação DAS PROPRIEDADES SEMICONDUTORAS DO FILME DE ÓXIDO SOBRE A LIGA AZ91D APÓS TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

Viviam S. M. Pereira¹, Mara C. L. de Oliveira², Olandir V. Correa³, Renato A. Antunes⁴

Copyright 2011, ABENDI.

Trabalho apresentado durante a 11ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos no evento CONBRASCORR.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

SINOPSE

O objetivo do presente trabalho foi avaliar as propriedades semicondutoras do filme de óxido formado sobre a liga de magnésio AZ91D em solução tamponada de $H_3BO_3 + Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. O material foi testado como recebido (estrutura bruta de fusão) e após tratamento térmico de solubilização (T4). Paralelamente, foram também realizados ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica por um período de 21 dias de imersão. Procurou-se estabelecer uma relação entre a densidade de dopantes no filme e a resistência à corrosão da liga. A microestrutura antes e após o tratamento térmico foi analisada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Os gráficos de Mott-Schottky indicaram que o material exibiu comportamento típico de semicondutor tipo-n. Após o tratamento de solubilização, a densidade de dopantes no filme de óxido diminuiu em relação à liga como recebida. No entanto, a resistência à corrosão da liga sem tratamento foi mais alta. Alterações microestruturais promovidas pelo tratamento de solubilização foram responsáveis pela modificação do comportamento eletroquímico do material.

1 Graduada, Bacharelado em Ciência e Tecnologia – UFABC

2 Doutora – Engenheira de Materiais – Electrocell Ind. Com. Equip. Elétricos LTDA

3 Técnico em Metalurgia – IPEN

4. Doutor, Engenheiro de Materiais - UFABC

SINOPSE

O objetivo do presente trabalho foi avaliar as propriedades semicondutoras do filme de óxido formado sobre a liga de magnésio AZ91D em solução tamponada de $H_3BO_3 + Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. O material foi testado como recebido (estrutura bruta de fusão) e após tratamento térmico de solubilização (T4). Paralelamente, foram também realizados ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica por um período de 21 dias de imersão. Procurou-se estabelecer uma relação entre a densidade de dopantes no filme e a resistência à corrosão da liga. A microestrutura antes e após o tratamento térmico foi analisada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Os gráficos de Mott-Schottky indicaram que o material exibiu comportamento típico de semicondutor tipo-n. Após o tratamento de solubilização, a densidade de dopantes no filme de óxido diminuiu em relação à liga como recebida. No entanto, a resistência à corrosão da liga sem tratamento foi mais alta. Alterações microestruturais promovidas pelo tratamento de solubilização foram responsáveis pela modificação do comportamento eletroquímico do material.

Palavras-chave: AZ91D; Mott-Schottky; corrosão

1. INTRODUÇÃO

Os filmes de óxido formados sobre materiais metálicos apresentam um caráter semicondutor (1) que pode ser estudado por meio da abordagem de Mott-Schottky (2). Esse método consiste em medidas de capacitância, utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica, em uma frequência específica, com o eletrodo de trabalho imerso no eletrólito a uma temperatura determinada. A interface filme passivo/eletrólito é descrita pela expressão de Mott-Schottky segundo a equação (1):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_q} \left(-U + U_{fb} + \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

Nessa expressão, C é a capacitância da interface filme/eletrólito, U é o potencial aplicado, C_H é a capacitância da dupla camada elétrica, ϵ é a constante dielétrica do filme passivo, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, N_q é a densidade de dopantes a qual representa as densidades de doadores ou receptores para um semicondutor tipo-n ou tipo-p, respectivamente, q é a carga elementar (-e para os elétrons e +e para as lacunas), k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e U_{fb} é o potencial de banda plana. O gráfico de $1/C^2$ vs. U é conhecido como gráfico de Mott-Schottky. A inclinação desse gráfico é associada com um semicondutor tipo-n (inclinação positiva) ou tipo-p (inclinação negativa). O valor da inclinação fornece a concentração de dopantes N_q se a constante dielétrica ϵ do filme passivo é conhecida. A extrapolação do gráfico $1/C^2$ vs. U para $1/C^2 \rightarrow 0$ fornece o valor do potencial de banda plana U_{fb} (corresponde ao potencial em que não há excesso de carga no interior do semicondutor).

Estes dados podem ser relacionados ao comportamento de corrosão do metal (3-5). Esta abordagem é comum para aços inoxidáveis (6-8). Entretanto, a literatura referente ao comportamento semicondutor do filme de óxido formado sobre ligas de magnésio é bastante escassa (9). Este material tem atraído crescente atenção na engenharia em razão de sua baixa densidade, alta razão resistência-peso e biocompatibilidade. Aplicações

estruturais na indústria aeroespacial e automobilística, além do potencial como implantes biodegradáveis têm sido extensivamente considerados (10-12). Sabe-se, no entanto, que o magnésio é altamente susceptível à corrosão (13). Deste modo, a compreensão dos mecanismos de corrosão de suas ligas é fundamental para garantir a expansão de seu uso na engenharia. A microestrutura das ligas de magnésio influencia seu comportamento de corrosão (14,15). Deste modo é possível controlar a taxa de corrosão destes materiais por meio de procedimentos de tratamento térmico que visam à precipitação de fases específicas ou o controle do tamanho de grão pela combinação de etapas de processamento mecânico e térmico (16-18).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar as propriedades semicondutoras do filme de óxido formado sobre a liga de magnésio AZ91D em solução tamponada de $H_3BO_3 + Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ e correlacionar os resultados com a resistência à corrosão do material. A liga foi testada com estrutura bruta de fusão e após tratamento térmico de solubilização (T4).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material

O material avaliado neste trabalho foi a liga de magnésio AZ91D, cuja composição química nominal é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química da liga AZ91D.

	Al	Mn	Zn	Si	Fe	Cu	Ni	Mg
Massa (%)	8,30 – 9,70	0,15 min.	0,35 – 1,00	0,10 máx.	0,005 máx.	0,030 máx.	0,002 máx.	Bal.

2.2 Tratamento térmico de solubilização

O tratamento térmico de solubilização (T4) consistiu no aquecimento de amostras da liga AZ91D a 445°C por 24 h em forno resistivo sob atmosfera de argônio. Em seguida, as amostras foram resfriadas em água.

2.3 Ensaios eletroquímicos

Todos os ensaios foram conduzidos utilizando-se um potenciostato/galvanostato PGSTAT 100 da Autolab com módulo FRA (Frequency Response Analyser). O eletrólito foi uma solução tamponada de 0,05 M de $H_3BO_3 + 0,075$ M de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ com pH = 9,2 a temperatura ambiente. Foi utilizado um arranjo experimental convencional com três eletrodos, sendo um eletrodo de referência de calomelano saturado, fio de platina como contra-eletrodo e amostras da liga AZ91D como eletrodos de trabalho. As amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício até #1000, sendo então lavadas com água deionizada e acetona. Os ensaios foram realizados com amostras da liga como recebida e após o tratamento de solubilização descrito na seção 2.2. Os períodos de imersão avaliados foram de 1, 7, 14 e 21 dias. Todos os potenciais mencionados no texto são dados em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

2.3.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A faixa de frequências investigada foi de 100 kHz a 10 mHz, com amplitude do sinal de perturbação de 10 mV e 10 pontos por década de frequência. As medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto.

2.3.2 Polarização potenciodinâmica

Foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica com taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, entre -500 mV e + 500 mV em relação ao potencial de circuito aberto de cada amostra.

2.3.3 Gráficos de Mott-Schottky

O comportamento semicondutor do filme de óxido formado sobre as amostras da liga AZ91D foi avaliado por meio de gráficos de Mott-Schottky. Os gráficos foram obtidos entre -1000 mV e -2000 mV, com incremento de 50 mV entre cada medida. A frequência utilizada no teste foi de 1 kHz.

2.4 Caracterização microestrutural

A microestrutura da liga AZ91D como recebida e após o tratamento térmico de solubilização foi observada por microscopia óptica utilizando microscópio Olympus e por microscopia eletrônica de varredura.

3. RESULTADOS

3.1 Microestrutura

As microestruturas da liga AZ91D como recebida e após solubilização a 445 °C por 1 24 h (T4) são mostradas na Fig. 1. A microestrutura do material no estado bruto de fusão é caracterizada pela presença da fase matriz Mg- α e uma fase eutética. Após o tratamento térmico T4 a microestrutura da liga foi modificada. A fase eutética foi dissolvida e a microestrutura é caracterizada apenas pela fase Mg- α supersaturada. Estes resultados estão em excelente acordo com a literatura (16). A fase eutética é formada por lamelas de fase Mg- α e uma fase rica em Al que é catódica em relação à matriz e pode levar à formação de microcélulas galvânicas, levando a um processo acelerado de corrosão localizada da matriz. Este efeito foi identificado por diversos autores (13,19).

Na Fig. 2 é mostrada uma micrografia de MEV da liga AZ91D como recebida. Observa-se a presença da fase eutética em meio à fase matriz. Nesta micrografia duas regiões distintas foram marcadas (1, na fase eutética e 2, na fase matriz). Utilizou-se, então, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) para avaliar a composição aproximada em cada uma destas regiões. Observou-se que a fase eutética tem uma quantidade grande de alumínio em relação à fase matriz. Segundo a literatura, esta fase é identificada como β -Mg₁₇Al₁₂ (16). A proporção entre Mg e Al na fase eutética está próxima à relatada para a fase β , a qual é catódica em relação à matriz de magnésio.

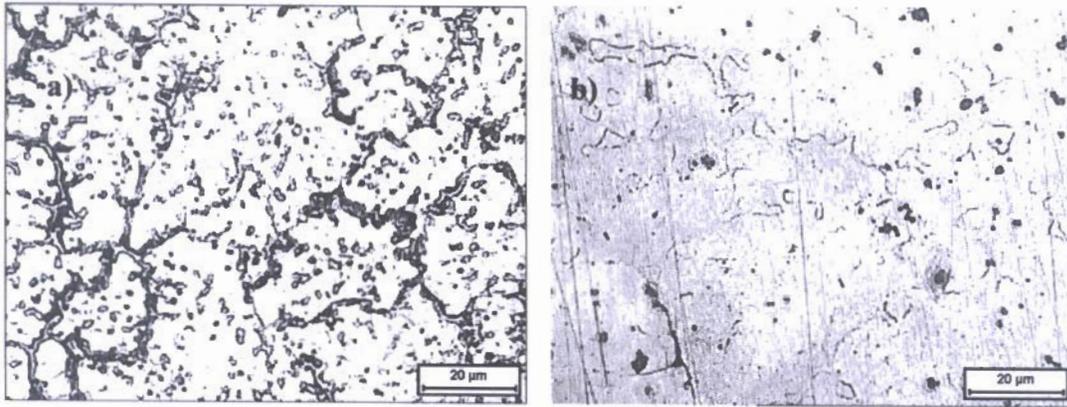


Figura 1. Micrografias ópticas da liga AZ91D como recebida e solubilizada a 445 °C por 24 h (T4).

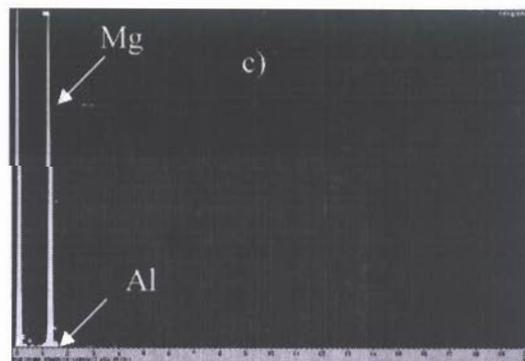
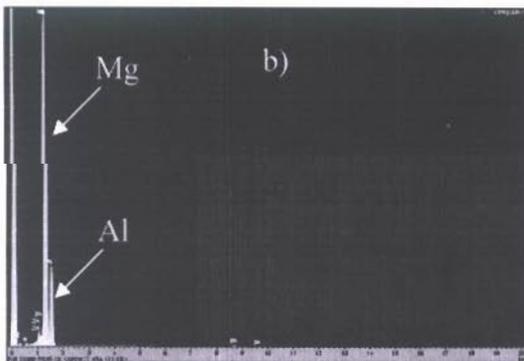
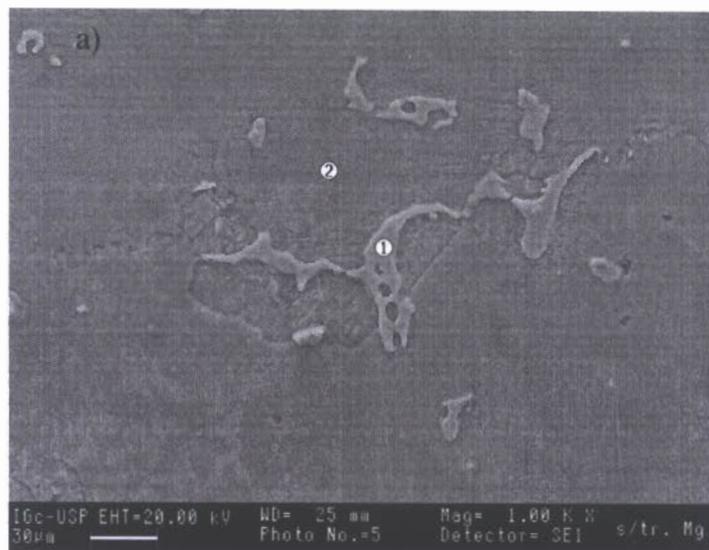


Figura 2. a) Micrografia de MEV da liga AZ91D como recebida; b) Espectro de EDS da região 1 mostrada na Fig. a); c) Espectro de EDS da região 2 mostrada na Fig. a).

3.2 Polarização potenciodinâmica

Na Fig 3 são apresentadas curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em solução de 0,05 M de H_3BO_3 + 0,075 M de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ com $pH = 9,2$ a temperatura ambiente para a liga AZ91D como recebida e solubilizada (T4). Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir destas curvas são mostrados na Tab. 2.

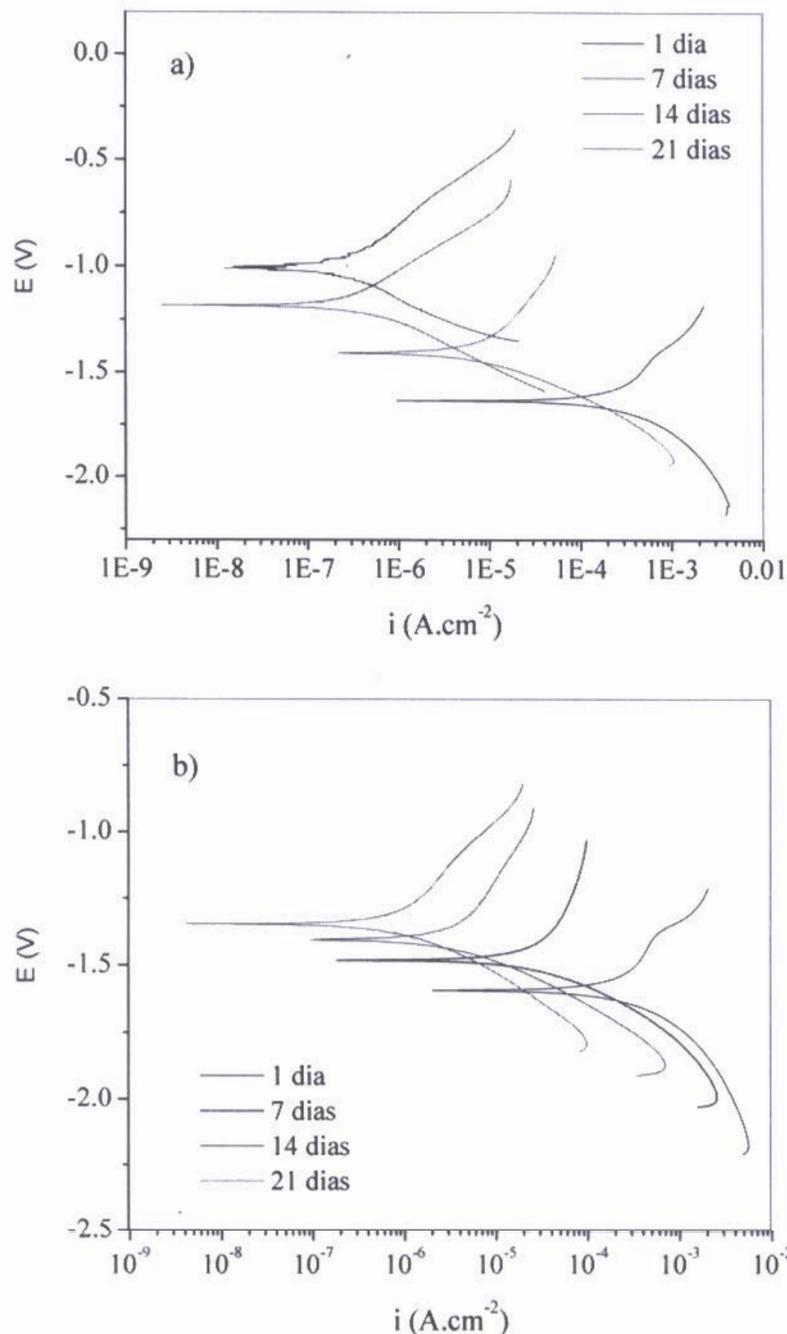


Figura 3. Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em solução de 0,05 M de H_3BO_3 + 0,075 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ com $\text{pH} = 9,2$ a temperatura ambiente da liga AZ91D: a) Como recebida; b) Solubilizada (T4).

As curvas de polarização potenciodinâmica evidenciam uma tendência de diminuição da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) com o tempo de imersão, bem como um aumento do potencial de corrosão (E_{corr}). Os valores são mostrados na Tab. 2. Este comportamento foi observado tanto para a liga AZ91D com estrutura bruta de fusão como para a liga solubilizada. Logo após a imersão do material observou-se a evolução contínua de gás, desprendido da superfície das amostras em contato com o eletrólito. Isto ocorreu para ambas as condições testadas, ou seja, material como recebido e solubilizado. Segundo a literatura, as ligas de magnésio sofrem um processo acentuado

de corrosão em meios aquosos, liberando hidrogênio gasoso (20). Com o aumento do tempo de imersão, uma camada escura de óxido se desenvolveu sobre a superfície das amostras, cessando a evolução de gás. É muito provável, então, que esta camada tenha atuado como uma barreira entre o metal e o eletrólito, diminuindo assim a velocidade de corrosão da liga AZ91D. A diminuição de três ordens de grandeza da densidade de corrente de corrosão entre o início e o final do período de final (ver Tab. 2) confirma esta suposição.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização mostradas na Fig. 1.

Amostra	Parâmetro	Tempo de imersão (dias)			
		1	7	14	21
Como recebida	E_{corr} (V)	-1,63	-1,40	-0,99	-1,18
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	230	6,70	0,20	0,27
T4	E_{corr} (V)	-1,53	-1,48	-1,41	-1,5
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	199	32,0	4,10	0,87

É importante também observar que a liga como recebida apresentou resistência à corrosão mais elevada em relação ao material na condição T4 a partir de 7 dias de imersão. A dissolução da fase eutética catódica em relação à matriz durante o tratamento T4 faz com que sua área seja reduzida em relação à área da matriz. Assim, pode haver corrosão localizada da matriz adjacente à fase eutética residual que, porventura, não tenha se dissolvido durante o tratamento T4, diminuindo a resistência à corrosão do material (16).

3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na Fig 4 são mostrados os diagramas de Nyquist da liga AZ91D em solução de 0,05 M de H_3BO_3 + 0,075 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ com $\text{pH} = 9,2$ a temperatura ambiente nas condições como recebida e solubilizada (T4).

Os diagramas são caracterizados por um arco capacitivo cujo raio aumenta significativamente com o tempo de imersão. A evolução dos valores de impedância está relacionada à formação da camada de óxido escura observada para todas as amostras testadas. A diferença dos valores de impedância é tão grande que o semi-círculo referente ao período de imersão de 1 dia desaparece no início da escala dos gráficos devido a seus baixos valores de impedância. Este comportamento foi observado tanto para a amostra com estrutura bruta de fusão como para a amostra submetida ao tratamento de solubilização. Pinto et al. (21) observaram uma evolução semelhante para ligas de magnésio imersas em solução de NaOH com $\text{pH}=13$. Os autores atribuíram o aumento da impedância à formação de um filme de óxido protetor formado na solução alcalina. Os resultados dos diagramas de Nyquist confirmam, portanto, as indicações das curvas de polarização potenciodinâmica.

A existência de uma correlação entre a resistência à corrosão da liga AZ91D e as propriedades semicondutoras da camada de óxido formado sobre sua superfície foi investigada com base na abordagem de Mott-Schottky. Os resultados são discutidos na próxima seção.

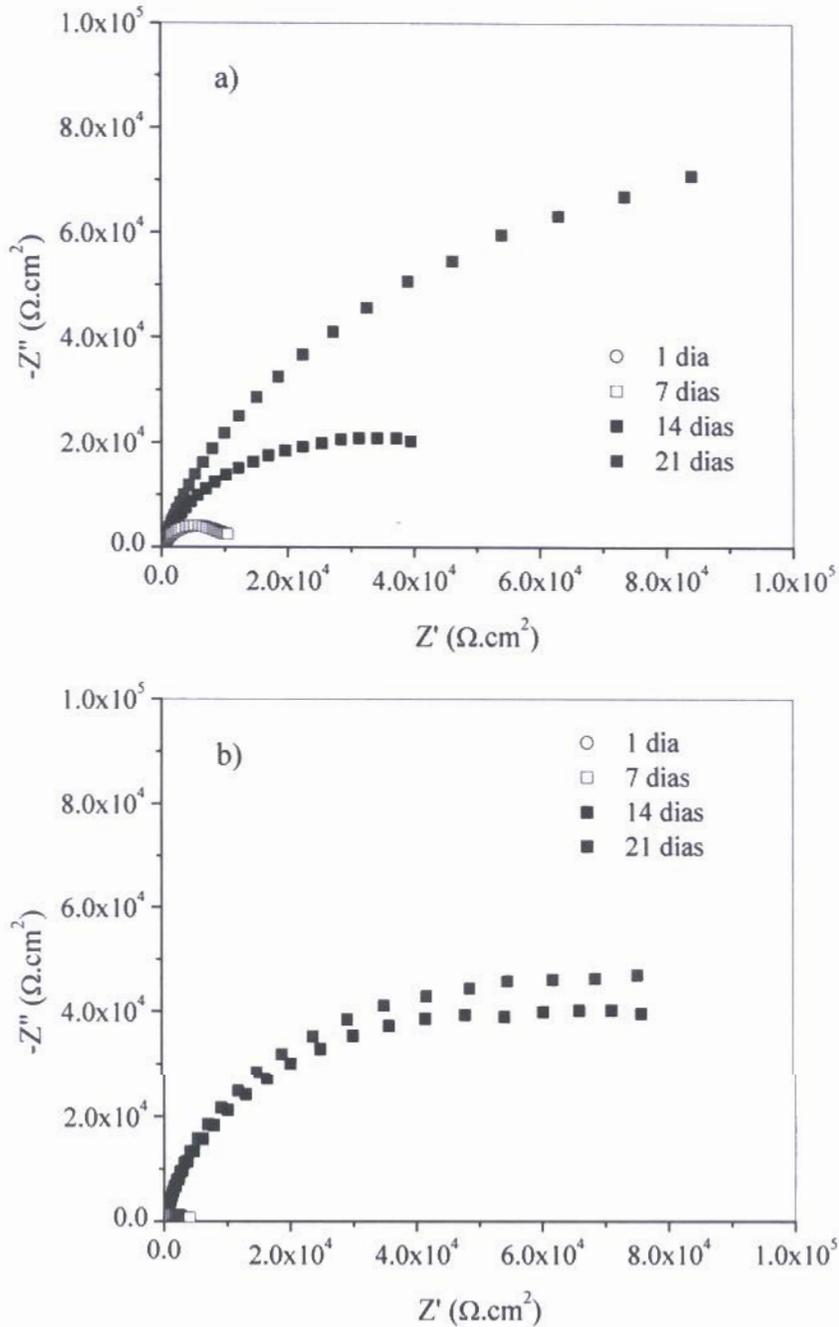


Figura 4. Diagramas de Nyquist da liga AZ91D em solução de 0,05 M de H₃BO₃ + 0,075 M de Na₂B₄O₇.10H₂O com pH = 9,2 a temperatura ambiente: a) Como recebida; b) Solubilizada (T4).

3.4 Propriedades semicondutoras do filme de óxido (Gráficos de Mott-Schottky)

Na Fig 5 são mostrados os gráficos de Mott-Schottky da liga AZ91D em solução de 0,05 M de H_3BO_3 + 0,075 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ com pH = 9,2 a temperatura ambiente nas condições como recebida e solubilizada (T4).

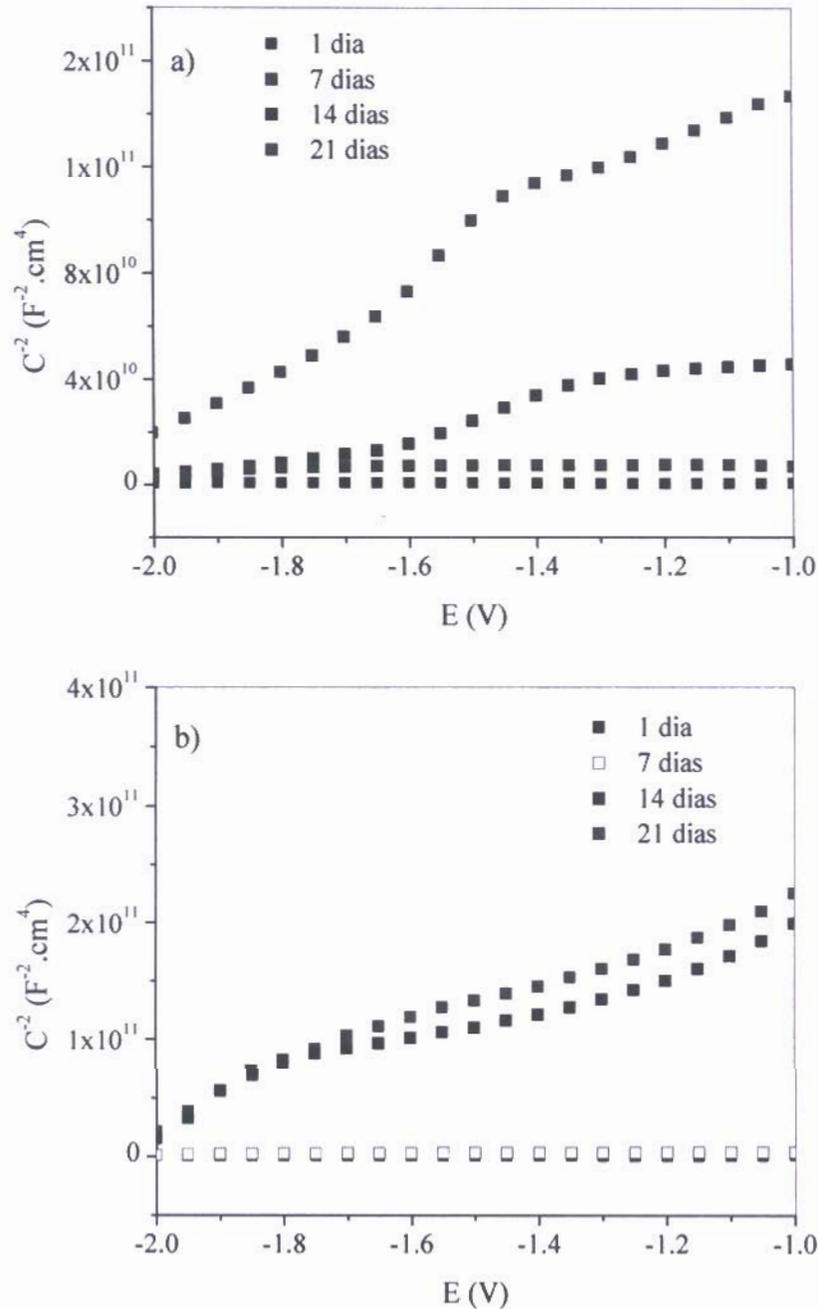


Figura 5. Gráficos de Mott-Schottky da liga AZ91D obtidos em solução de 0,05 M de H_3BO_3 + 0,075 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ com pH = 9,2 a temperatura ambiente: a) Como recebida; b) Solubilizada (T4).

Verifica-se na Fig. 5 que a inclinação dos gráficos de Mott-Schottky é positiva para os períodos de imersão de 14 e 21 dias, tanto para a liga não solubilizada como para a liga submetida ao tratamento T4. Para os períodos de imersão de 1 e 7 dias aparentemente a

inclinação é nula, ou seja, o material não apresentaria um comportamento de Mott-Schottky. Entretanto, a ausência da inclinação referente aos períodos de 1 e 7 dias de imersão decorre da elevada diferença entre os valores de C^{-2} deste dias em relação aos períodos mais longos de imersão. Na verdade, a inclinação positiva nos gráficos de Mott-Schottky também foi observada para os períodos de 1 e 7 dias de imersão, conforme exemplificado na Fig. 6. Esta inclinação é típica de um semiconductor extrínseco tipo-n. Este comportamento foi observado por outros autores para a liga AZ91D. Os dopantes em um semiconductor tipo-n são chamados doadores e consistem de lacunas de oxigênio e íons metálicos intersticiais (22,23). As concentrações de dopantes no filme de óxido formado sobre a liga AZ91D foram determinadas a partir dos gráficos de Mott-Schottky apresentados na Fig. 5. Os resultados são mostrados na Tab. 3.

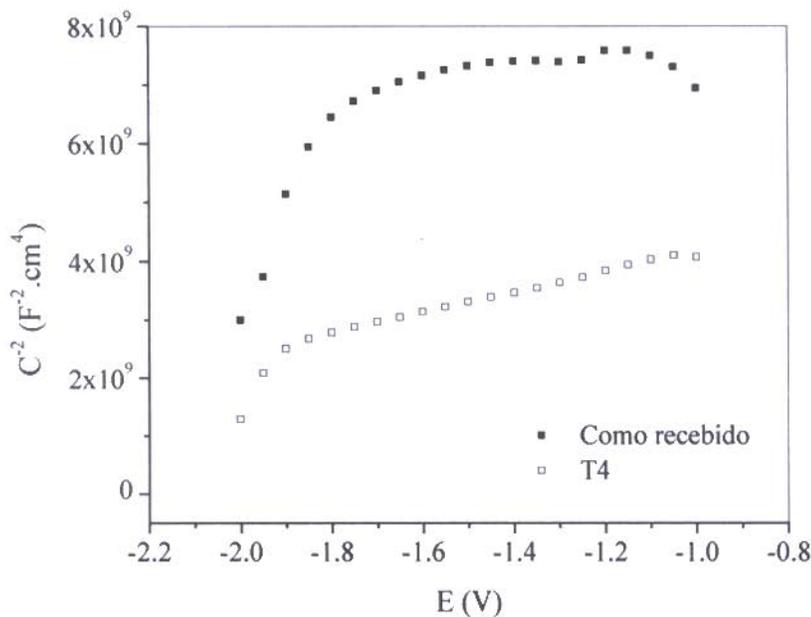


Figura 6. Gráficos de Mott-Schottky da liga AZ91D como recebida e solubilizada (T4), evidenciando a inclinação positiva (comportamento de semiconductor tipo-n) para o período de 7 dias de imersão em solução de 0,05 M de H_3BO_3 + 0,075 M de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ com $pH = 9,2$ a temperatura ambiente.

Tabela 3. Concentração de dopantes no filme de óxido formado sobre a liga AZ91D em solução de 0,05 M de H_3BO_3 + 0,075 M de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ com $pH = 9,2$ a temperatura ambiente.

Amostra	Concentração de dopantes (cm^{-3})	Tempo de imersão (dias)			
		1	7	14	21
Como recebida		$4,58 \cdot 10^{22}$	$4,96 \cdot 10^{21}$	$2,67 \cdot 10^{20}$	$1,07 \cdot 10^{20}$
T4		$3,45 \cdot 10^{22}$	$6,87 \cdot 10^{21}$	$1,05 \cdot 10^{20}$	$1,18 \cdot 10^{19}$

A concentração de dopantes no filme de óxido está relacionada à quantidade de defeitos. Uma alta concentração de dopantes denota um filme condutivo e defeituoso. Do mesmo modo, a resistência à corrosão do metal também é influenciada pela concentração dos portadores de carga no filme de óxido. Quanto maior a quantidade de dopantes, menor deveria ser a resistência à corrosão. Neste contexto a análise da variação da concentração de dopantes no filme de óxido formado sobre a liga AZ91D como recebida e solubilizada (T4) evidencia que o filme se tornou menos defeituoso com o aumento do tempo de imersão. Tanto o material com estrutura bruta de fusão como o material na condição T4 mostraram uma diminuição acentuada da concentração de dopantes com o tempo. Seria esperado, então, que houvesse um correspondente aumento de sua resistência à corrosão. Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica e de EIE confirmam este aumento.

4. CONCLUSÕES

As propriedades semicondutoras do filme de óxido formado sobre a liga AZ91D com estrutura bruta de fusão e solubilizada (T4) podem ser correlacionadas com sua resistência à corrosão. A concentração de dopantes no filme diminuiu sensivelmente com o tempo de imersão. Do mesmo modo, houve um aumento acentuado da impedância do material e redução da densidade de corrente de corrosão.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro. À empresa Rima Industrial S/A pelo fornecimento das amostras utilizadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1) Guo H.X., Lu B.T. and Luo J.L., "Study on passivation and erosion-enhanced corrosion resistance by Mott-Schottky analysis", *Electrochimica Acta*, 52, 1108-1116 (2006).
- 2) Hakiki N., Baudin S., Rondot B. and Da Cunha Belo, M., "The electronic structure of passive films formed on stainless steels", *Corrosion Science*, 37, 1809-1822 (1995).
- 3) Da Cunha Belo M., Rondot B., Compere C., Montemor M. F., Simões A. M. P. and Ferreira M. G. S., "Chemical composition and semiconducting behavior of stainless steel passive films in contact with artificial seawater", *Corrosion Science*, 40, 481-494 (1998).
- 4) Ningshen S. and Mudali U.K., "Hydrogen effects on pitting corrosion and semiconducting properties of nitrogen-containing type 316L stainless steel", *Electrochimica Acta*, 54, 6374-6382 (2009).
- 5) Lee J.-B. and Yoon S.-I., "Effect of nitrogen alloying on the semiconducting properties of passive films and metastable pitting susceptibility of 316L and 316LN stainless steels", *Materials Chemistry and Physics*, 122, 194-199 (2010).
- 6) Hakiki N.E., Da Cunha Belo M., Simões A.M.P. and Ferreira M.G.S., "Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels", *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 3821-3829 (1998).
- 7) Carmezim M.J., Simões A.M., Montemor M.F. and Da Cunha Belo M., "Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel", *Corrosion Science*, 47, 581-591 (2005).

- 8) Shahryari A., Omanovic S. and Szpunar J.A., "Electrochemical formation of highly pitting resistant passive films on a biomedical grade 316LVM stainless steel surface", *Materials Science and Engineering C*, 28, 94-106 (2008).
- 9) Li Y., Zhang T. and Wang F., "Effect of microcrystallization on corrosion resistance of AZ91D alloy", *Electrochimica Acta*, 51, 2845-2850 (2006).
- 10) Tao Y., Xiong T., Sun C., Kong L., Cui X., Li T. and Song G.-L., "Microstructure and corrosion performance of a cold-sprayed aluminium coating on AZ91D magnesium alloy", *Corrosion Science*, 52, 3191-3197 (2010).
- 11) Uan J.-Y., Lin J.-K., Sun Y.-S., Yang W.-E., Chen L.-K. and Huang H.-H., "Surface coatings for improving the corrosion resistance and cell adhesion of AZ91D magnesium alloy through environmentally clean methods", *Thin Solid Films*, 518, 7563-7567 (2010).
- 12) Zhang S., Zhang X., Zhao C., Li J., Song Y., Xie C., Tao H., Zhang Y., He Y., Jiang Y. and Bian Y., "Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial", *Acta Biomaterialia*, 6, 626-640 (2010).
- 13) Guan Y.C., Zhou W., Zheng H.Y. and Li Z.L., "Solidification microstructure of AZ91D Mg alloy after laser surface melting", *Applied Physics A*, 101, 339-344 (2010).
- 14) Song G., Atrens A. and Dargusch M., "Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D", *Corrosion Science*, 41, 249-273 (1999).
- 15) Ambat R., Aung N. N. and Zhou W., "Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy", *Corrosion Science*, 42, 1433-1455 (2000).
- 16) Zhou W., Shen T. and Aung N. N., "Effect of heat treatment on corrosion behavior of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluid", *Corrosion Science*, 52, 1035-1041 (2010).
- 17) Alvarez-Lopez M., Pereda M.D., Del Valle J.A., Fernandez-Lorenzo M., Garcia-Alonso M.C., Ruano O.A. and Escudero M.L., "Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids", *Acta Biomaterialia*, 6, 1763-1771 (2010).
- 18) Miao Q., Hu L.-X., Sun H.-F., Wang E.D., "Grain refinement and property improvement of AZ31 Mg alloy by hot rolling", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, s326-s330 (2009).
- 19) Zhao M.-C., Liu M., Song G., Atrens A., "Influence of the β -phase on the corrosion of the Mg alloy AZ91", *Corrosion Science*, 50, 1939-1953 (2008).
- 20) Badawy W.A., Hilal N.H., El-Rabiee M., Nady H., "Electrochemical behavior of Mg and some Mg alloys in aqueous solutions of different pH", *Electrochimica Acta*, 55, 1880-1887 (2010).
- 21) Pinto R., Ferreira M.G.S., Carmezin M.J., Montemor M.F., "Passive behavior of magnesium alloys (Mg-Zr) containing rare-earth elements in alkaline media", *Electrochimica Acta*, 55, 2482-2489 (2010).
- 22) F. El-Taib Heikal et al., Electrochemical behaviour of the Mg alloy AZ91D in borate solutions, *Corros. Sci.* (2011), doi:10.1016/j.corsci.2010.11.040.
- 23) Duan H., Yan C., Wang F., "Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films on magnesium alloy AZ91D", *Electrochimica Acta*, 52, 3785-3793 (2007).