

P05

COMPARATIVE
CORROSION BEHAVIOR
OF TITANIUM ALLOYS
(TI-15MO AND TI-6AL-4V)
FOR DENTAL IMPLANTS
APPLICATIONS:
A REVIEW

*Cátia S. D. Lopes, Mariana T. Donato
and P. Ramgi*

P14

ATMOSPHERIC
CORROSION OF
PATINED SILVERWORK:
A CONSERVATION
CHALLENGE

*Isabel Tissot, Olinda C. Monteiro,
Maria Alexandra Barreiros
and Maria Filomena Guerra*

P19

RESISTÊNCIA À
CORROSÃO EM MEIO
DE DIESEL E
BIODIESEL DO AÇO
CARBONO REVESTIDO
COM COBRE

*Julian Johann, Danielle Silva,
Maico Cunha, Mayara Soares,
Paulo Rodrigues e Everson Banczek*





Avantguard[®] Redefinir Anticorrosão

Redefinir protecção, durabilidade e produtividade.

AvantGuard, a nossa inovadora tecnologia de protecção anticorrosiva, baseia-se em zinco ativado e integra a nossa gama de revestimentos anticorrosivos de alto desempenho. O Hempadur AvantGuard 750 está de acordo com a Norsok M-501, é fácil de aplicar e cura rapidamente.

Redefina as suas expectativas face a revestimentos Anticorrosivos com a tecnologia AvantGuard da Hempel.

www.hempel.pt





FICHA TÉCNICA

DIRETORA

Teresa Cunha Diamantino

DIRETORA ADJUNTA

Isabel Figueira Vasques

CONSELHO EDITORIAL

Alda Simões (IST)

Ana Cabral (ISQ)

Carla Ferreira (APT)

Elisabete Almeida

Elsa Pereira (LNEC)

Inês Fonseca (FCUL)

Isabel Tissot (Archeofactu)

João Salvador (IST)

Jorge Correia (FCUL)

José Gomes (Consultor)

José Inácio Martins (FEUP)

José M. Antelo

Leonor Côrte-Real (Hempel)

Manuela Salta

Maria João Carmezim (I.P.Setúbal)

Victor Lobo (UC)

Zita Lourenço (Zetacorr)

COMISSÃO CIENTÍFICA

César Sequeira (IST)

Christopher Brett (UC)

Fernando Fragata (CEPEL, BR)

Paula Rodrigues (LNEC)

João Machado (CIN)

José Luís Nogueira (ARCP)

Manuel Morcillo (CENIM, ES)

Mário Ferreira (UA)

Zehbour Panossian (IPT, BR)

DESIGN

Lemos design . www.lemos.pt

EDITOR

LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P.**LMR - Laboratório de Materiais e Revestimentos**

Estrada do Paço do Lumiar, nº 22, Edif. E, R/C

1649-038 Lisboa

Tel. + 351 21 092 46 51/2

revista.cpm@lneg.pt

www.lneg.pt

DEPÓSITO LEGAL

28088/89

ISSN: 2182-6587

CAPA

Efeito da degradação de um revestimento orgânico. Foto tirada num portão de aço pintado. (Autor: Teresa Diamantino, LMR/LNEG).

SUMÁRIO

P04

COMENTÁRIO*Maria do Rosário Machado*

GODILAC II

P05

ARTIGO

COMPARATIVE CORROSION BEHAVIOR OF TITANIUM ALLOYS (TI-15MO AND TI-6AL-4V) FOR DENTAL IMPLANTS APPLICATIONS: A REVIEW

Cátia S. D. Lopes, Mariana T. Donato and P. Ramgi

P14

ARTIGO

ATMOSPHERIC CORROSION OF PATINED SILVERWORK: A CONSERVATION CHALLENGE

Isabel Tissot, Olinda C. Monteiro, Maria Alexandra Barreiros and Maria Filomena Guerra

P19

ARTIGO

RESISTÊNCIA À CORROÇÃO EM MEIO DE DIESEL E BIODIESEL DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM COBRE.

Julian Johann, Danielle Silva, Maico Cunha, Mayara Soares, Paulo Rodrigues e Everson Banczek

P26

NOVIDADES

P27

REGULAMENTAÇÃO

P28

NOTÍCIAS BREVES

P29

CALENDÁRIO

P30

INSTRUÇÕES PARA OS AUTORES

COMENTÁRIO DE ABERTURA**M. Rosário
Machado***Diretora da Qualidade
da GODILAC II***QUALISTEELCOAT**

A corrosão tem custos variáveis de acordo com os diferentes sectores industriais, sabendo-se que à escala global são superiores a 3% do PIB total dos países industrializados. Se forem considerados também os custos indirectos, como os sociais e ambientais, este valor aumenta significativamente. A NACE Foundation estima que entre 15 a 35% destes custos podem ser evitados. Importa, então, que cada sector identifique as oportunidades para reduzir o impacto económico com a corrosão que, ao mesmo tempo, promovam o desenvolvimento do seu mercado alvo. Nesta perspectiva, torna-se cada vez mais premente que o conhecimento científico chegue aos agentes económicos de todo o mundo, facilitando a implementação de boas práticas e métodos de monitorização que se traduzam na garantia de qualidade.

Os documentos normativos tornam-se, assim, extremamente relevantes uma vez que contribuem para a qualidade dos produtos ao fornecerem critérios de avaliação qualitativos e quantitativos, como é o caso das 8 partes da Norma ISO 12944, relativas à protecção anticorrosiva de estruturas de aço por esquemas de pintura.

Esta Norma não contempla, contudo, a avaliação da protecção de esquemas de pintura conferida pelas tintas em pó. Por outro lado, não estabelece requisitos para as práticas das indústrias aplicadoras dos esquemas de pintura que assegurem o cumprimento de procedimentos e metodologias de forma consistente e a melhoria contínua.

É, assim, necessária a existência de metodologias que garantam a conformidade e rastreabilidade do processo em todas as suas fases e evidenciem a sua implementação. Foi esta necessidade que levou associações de empresas do sector de 5 países europeus a fundar, em 2006, a organização QUALISTEELCOAT. Actualmente é constituída por 8 associações cujos representantes elaboram e mantêm actualizadas as especificações, ou Directivas que estabelecem os requisitos mínimos de qualidade para o tratamento e revestimento por pintura de aço, realizado em fábrica, utilizando as várias partes da Norma ISO 12944 como principal referência.

Às indústrias que cumpram os requisitos das Directivas é atribuída a licença para utilização da marca de qualidade QUALISTEELCOAT, após

verificação de conformidade através de inspecção por Laboratórios Acreditados cuja metodologia está igualmente definida nas Directivas. Desta forma fica evidenciada a ligação entre a aplicação das Normas internacionais e a indústria.

A marca QUALISTEELCOAT reveste-se da maior importância por ir ao encontro do Regulamento de Produtos da Construção (RPC), que obriga a que todos os produtos fabricados para serem incorporados de forma permanente em obras da construção, no mercado interno da União Europeia devam ter marcação CE, sempre que exista norma europeia para esse produto. No caso das estruturas metálicas, a norma de referência é a EN1090, sendo que a parte 2 é específica para as estruturas em aço e a parte 3 para estruturas em alumínio.

Não possuindo a maturidade da marca de qualidade QUALICOAT, relativa à protecção por pintura de alumínio, implementada há mais de 25 anos e em todos os continentes, a QUALISTEELCOAT tem vindo a impor-se. Em França são já 22 empresas do sector que contribuem para a visibilidade e reconhecimento da marca, a qual já ultrapassou as fronteiras geográficas das associações nacionais que constituem a organização. Esta adesão de indústrias aplicadoras, provenientes de diferentes localizações, é essencial para cumprir o objectivo de harmonização de procedimentos e normas previstos no RPC, dando resposta aos desafios que o sector enfrenta.

A diminuição dos custos da corrosão não se esgota, no entanto, nos assuntos relativos à qualidade do esquema de pintura e da sua aplicação. Aspectos igualmente relevantes são o projecto, construção e manutenção ao longo do tempo de vida das diferentes estruturas. É importante unir esforços para dar resposta a um problema global, aliando as melhores práticas à premência da protecção ambiental e à sustentabilidade, objectivos apenas alcançáveis com a colaboração entre a indústria e a comunidade científica.

Por isso, a Associação Portuguesa do Alumínio, enquanto Licenciado Geral em Portugal da QUALISTEELCOAT, acolheu com entusiasmo a oportunidade de poder divulgar as ferramentas que dispõe para apoiar as empresas, numa prestigiada revista de carácter técnico-científico.



COMPARATIVE CORROSION BEHAVIOUR OF TITANIUM ALLOYS (TI-15MO AND TI-6AL-4V) FOR DENTAL IMPLANTS APPLICATIONS: A REVIEW

<http://dx.medra.org/10.19228/j.cpm.2016.35.04>

Cátia S. D. Lopes^{1,*}, Mariana T. Donato¹ and P. Ramgi¹

¹Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal, marianat.donato@gmail.com, pramgi@gmail.com

*A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: csolopes@fc.ul.pt

ABSTRACT

Nowadays there is an increasing need of biocompatible materials due to the toxicity of the metals used. Focusing in dental implants, there are several problems concerning the corrosion of implants, for example, the high concentration of fluoride ions, which make an acid medium. Considering that titanium has excellent biocompatibility and some resistance to corrosion, one way to enhance this property is alloying Ti with other metals. The most used alloy is Ti-6Al-4V, in spite of its toxicity. Hence, there is a need to make new alloys which are resistant to corrosion and less toxic. One that stands out is Ti-15Mo. The objective of this review is to compare these two alloys in terms of corrosion behaviour and possible treatments to improve their corrosion resistance.

Keywords: Titanium Alloys, Corrosion, Dental Implants, Osseointegration, Surface Treatments

COMPARAÇÃO DE COMPORTAMENTOS DE CORROSÃO DE LIGAS DE TITÂNIO (TI-15MO E TI-6AL-4V) PARA APLICAÇÕES EM IMPLANTES DENTÁRIOS: REVISÃO

RESUMO

Atualmente existe uma necessidade crescente de materiais biocompatíveis devido à toxicidade dos metais usados. Nos implantes dentários existem vários problemas relacionados com a corrosão dos implantes, como a elevada concentração de íons fluoreto, tornando o meio ácido. Considerando que o titânio tem uma excelente biocompatibilidade e alguma resistência à corrosão, uma forma de melhorar esta propriedade é formando ligas de Ti com outros metais. A liga Ti-6Al-4V é a mais usada, apesar da sua toxicidade. Consequentemente, há necessidade de fazer novas ligas que sejam resistentes à corrosão mas menos tóxicas. Uma que se destaca é a Ti-15Mo. O objetivo desta revisão é comparar estas duas ligas em termos do comportamento à corrosão e possíveis tratamentos para melhorar a resistência à corrosão.

Palavras-chave: Ligas de Titânio, Corrosão, Implantes Dentários, Osseointegração, Tratamentos de Superfície

1. INTRODUCTION

Currently there is a growing concern in developing implants due to aesthetical and medical reasons [1]. In Table 1, some properties of implants are listed, the most relevant are biocompatibility, low toxicity and high resistance to corrosion since the medium they are exposed to is extremely aggressive [2]. Aesthetically there is a greater demand in dental implants, which face several problems concerning corrosion due to certain aspects, such as temperature and pH. Titanium and its alloys are used in these applications since they are biocompatible in human beings, have extremely good bioactivity and present resistance to corrosion. In spite of this, it is needed to increase their resistance and, in some cases, lower their toxicity.

Titanium can crystallize in three different forms such as alpha, alpha + beta and beta. At 1155.65 K, Ti is in phase alpha (hexagonal packed, hcp) and above this temperature it crystallizes in phase beta (body centred, bcc) [3, 4]. Although alpha titanium alloys are resistant to corrosion, they have limited low temperature strength. Hence, beta phase is more attractive since it has high strength, low elasticity modulus, good corrosion resistance and presents excellent biocompatibility [1, 3, 5]. Also, alpha + beta alloys can possess high corrosion resistance depending on the amount of alpha and beta phases.

There are two methods to stabilize a phase, using high temperatures or alloying new elements. To obtain the alpha phase, elements like aluminium, oxygen, nitrogen and carbon are used. For beta phase, it is used molybdenum, vanadium, niobium, tantalum, iron, tungsten, chromium, silicon, cobalt, nickel, manganese and hydrogen. Elements like zirconium are neutral, since they won't preferentially stabilize a phase. In Figure 1, there is an illustration of how the phases are stabilized, considering temperature and the amount of beta stabilizers. Implants can undergo several kinds of corrosion, from uniform to stress corrosion. However, galvanic corrosion and pitting are the most common types in titanium implants [1, 6-18].

Table 1 - Implant properties. Adapted from [2]

Implant Characteristics		
Mechanical Properties	Manufacturing	Compatibility
Toughness Hardness	Capability of material to get safe and efficient sterilization	Changes in mechanical/physical/chemical properties
Strength and Fatigue strength	Superior techniques to obtain excellent surface finish or texture	Degradation leads to harmful effects
Wear resistance	Quality of raw materials	Tissue reactions
Ductility Elasticity	Consistency and conformity to all requirements	
Time dependent deformation	Fabrication methods	Local damaging changes
Yield stress	Cost of product	

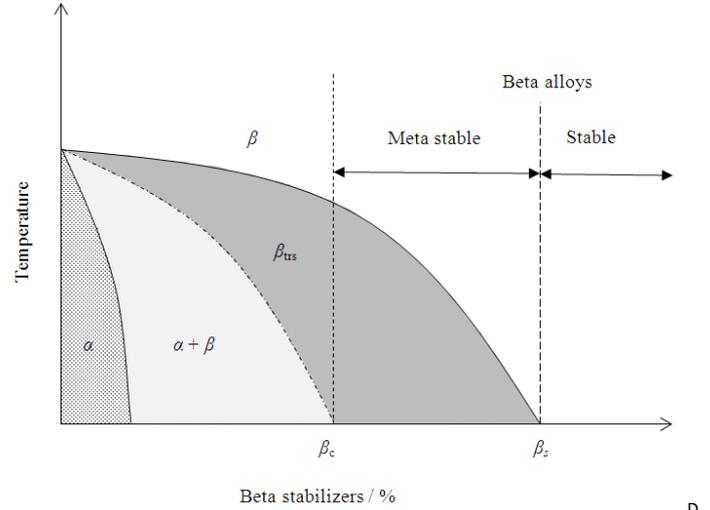


Fig. 1 - General illustration of a phase diagram for titanium alloys. β_c corresponds to the minimum amount of β stabilizer to have a metastable β phase and β_s refers to the minimum amount of β stabilizer for obtaining β stable alloys, adapted from [1, 19].

Even if an implant does possess great corrosion resistance, it can fail due to low osseointegration, which is a direct structural and functional connection between the bone and the surface of an implant [20, 21]. This means that an implant cannot just have great resistance to corrosion but also good osseointegration since this is correlated with the corrosion process [8]. To enhance this aspect there are several methods to improve the surface roughness of the implant for better osseointegration, and therefore better corrosion resistance [22].

2. DISCUSSION

Ti is the metal of choice for several kinds of implants (commercially pure - c.p. - Ti and unalloyed Ti being the most used [23-25]) since it has half the density of copper (Ti - 4.5 g·mL⁻¹, Cu - 8.94 g·mL⁻¹), which makes it a very light metal, and possesses high resistance to corrosion when compared to other metals used [26]. This comes from the fact that Ti forms a spontaneous TiO₂ passive film due to the presence of oxygen in the air. As can be seen in Figure 2, this is the thermodynamically most stable form at the range of neutral pH (saliva's pH) [27]. It is also possible to see that this passive layer is maintained over a wide range of pH and potentials (-0.95 to 1.85 V). However, its elastic modulus, tensile and yield strengths are low, as can be seen in Table 2, making it hard to use in stress situations [23, 28, 29]. To overcome this problem, titanium alloys are developed.

Table 2 - Mechanical properties of unalloyed Ti and c.p. Ti.

Material	Mechanical Properties				Reference
	Tensile Strength (Mpa)	Yield strength (MPa)	Elastic Modulus (Gpa)	Elongation (%)	
Ti (unalloyed)	785	692	105	-	[3]
Ti (grade 1)	240	170	103	24	[29]
Ti (grade 2)	345	275	103	20	[28, 29]
Ti (grade 3)	450	380	103	18	[29]
Ti (grade 4)	550	483	104	15	[29]

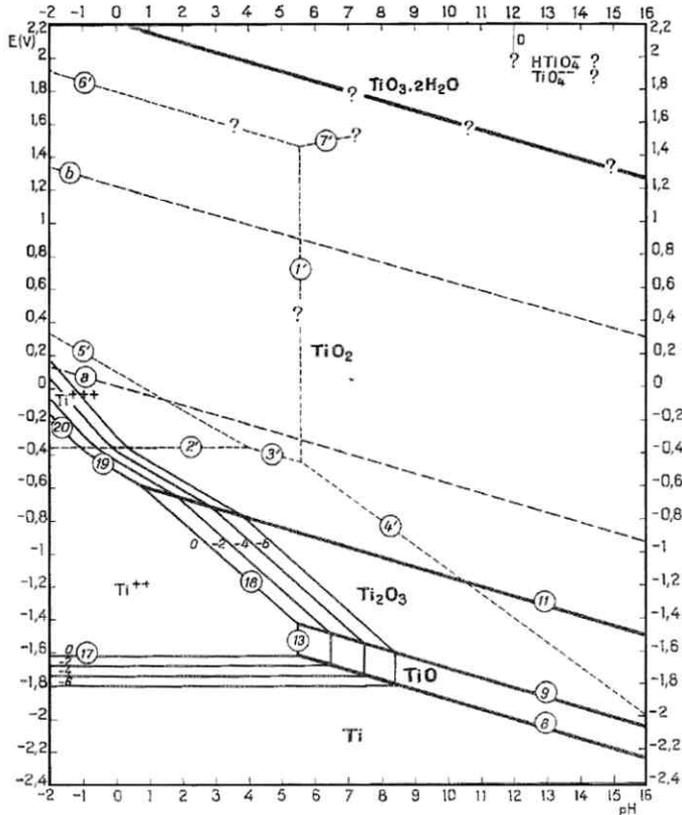


Fig. 2 - Pourbaix diagram for the system titanium-water at 25 °C and 1atm, from [30].

Nonetheless, not every alloy can be turned into an implant, according to the metallic element that is in its composition, due to the toxicity of some metals *in vivo*, as it is shown in Figure 3 [31]. In spite of this, the mainly used alloy is Ti-6Al-4V since it presents greater elastic modulus and yield strength than Ti. As a non-toxic alternative, new alloys like Ti-15Mo have emerged. The objective of this review is to compare corrosion and mechanical properties of these two alloys.

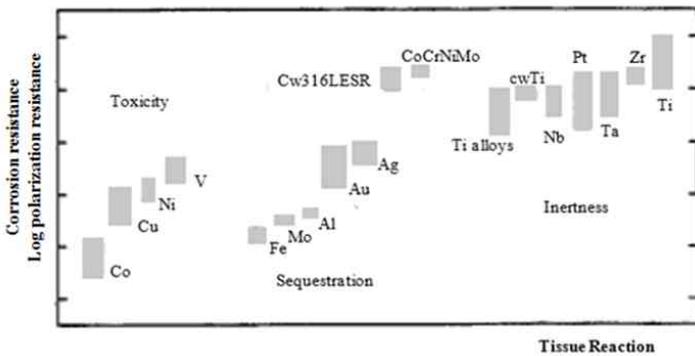


Fig. 3 - Possible tissue reactions according to corrosion resistance from different metallic elements or alloys. Adapted from [31].

• Titanium alloys

There are several methods to obtain these alloys, which can be casting, superplastic forming, melting using vacuum arc (VAR), electron beam (EB) or plasma arc hearth melting (PAM) [5, 28, 32]. According to the type of method used, the alloys can have different properties, as can be seen in Table 3. As mentioned earlier, the optimal characteristics for the implants are low elastic modulus and high tensile and yield strengths, being Ti-15Mo the best alloy to fulfill these parameters.

Table 3 - Mechanical properties of Ti-6Al-4V and Ti-15Mo according to the manufacturing process and different treatments.

Alloy	Mechanical Properties				Reference
	Tensile Strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elastic Modulus (GPa)	Elongation (%)	
Ti-6Al-4V	976	847	-	5	[28]
Ti-6Al-4V (as-cast)	1173	999	113	6	[33]
Ti-6Al-4V (superplastic forming)	954	729	-	10	[34]
Ti-6Al-4V (annealed)	895-930	825-869	110-114	6-10	[28]
Ti-15Mo	700	480	78	20	[35]
Ti-15Mo (as-cast)	921	745	84	25	[33]
Ti-15Mo (annealed)	874	544	78	21	[28, 36]

• Ti-6Al-4V

Ti-6Al-4V is an alpha plus beta type alloy, in which the stabilizers are aluminium (alpha) and vanadium (beta), the nominal composition is listed in Table 4. This alloy presents great mechanical properties and high resistance to corrosion [10, 37], being one of the most used materials in dentistry. In spite of this, it has a much greater elastic modulus than bone, causing stress shielding effect [5, 38]. Adding to this, the implant is not electrochemically stable, which can undergo a process of leaching, leading to an increase of vanadium and aluminium concentration in the soft tissues [39] that can cause several diseases like osteomalacia, peripheral neuropathy and Alzheimer’s disease [40-42]. This fact presents a major concern in human health care, requiring other implants with no possible damage to human health. In this line of thinking, other alloys with non-toxic components like Mo are being developed.

Table 4 - Ti-6Al-4V composition. Adapted from [32].

Element	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Iron	Oxygen	Aluminium	Vanadium	Titanium
Composition (max.)	0.050	0.100	0.013	0.300	0.200	6.750	4.500	balance

• Ti-15Mo

One of the most promising elements for alloying titanium is molybdenum, since it is one of the materials that can highly stabilize the beta phase, having superior properties when compared to c.p. Ti, Ti and Ti-6Al-4V [43, 44]. Also Mo increases the passive range of titanium alloys [44] and it is expected to be a non-toxic and non-allergic element [45]. Ho *et al.* studied several Ti-Mo alloys with different Mo concentration, demonstrating that a minimum amount of 10 % Mo is needed to stabilize the beta phase [46], which goes to previous data presented by Bania [47]. In this binary system Ti-15Mo stands out due to the combination of great corrosion resistance and mechanical properties [48, 49]. In Table 5 is listed the nominal composition of this alloy [35].

Table 5 - Ti-15Mo composition. Adapted from [35].

Element	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Iron	Oxygen	Molybdenum	Titanium
Composition (max.)	0.050	0.010	0.015	0.100	0.200	16.000	balance

• Corrosion, analysis and treatments

Corrosion definition according to IUPAC, is an "irreversible interface reaction of a material (metal, ceramic or polymer) with its environment, which results in consumption of the material or in dissolution into the material of a component of the environment" [50]. In Figure 4, it is shown an illustration based on all types of corrosion. Although all these types of corrosion can occur in dental implants, the most commonly reported for titanium are galvanic and pitting, as mentioned earlier.

Galvanic corrosion comes from coupling two different types of metals together. In dentistry, this mainly happens when the titanium implant interacts with a support structure made from other material with a different galvanic potential, in the presence of saliva or other body fluid. This difference in the galvanic potential leads to the corrosion process. Galvanic corrosion of an implant can lead to biological effects due to the dissolution of some components of the alloys as well as to the destruction of the bone because of the current flow resulting from the galvanic coupling of the metals [1, 6-8, 11, 17, 26].

The pitting corrosion process occurs when the potential of the film is superior to the oxide. For titanium this usually occurs in the presence of fluoride, chloride and sulphide ions which are present in different mediums, attacking the passive layer and causing it to break into pits [9-16, 18].

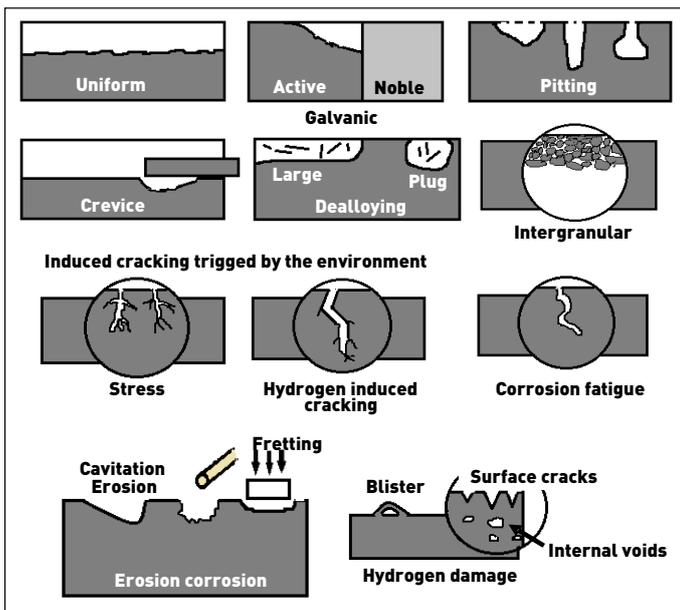


Fig. 4 - Illustration of different types of corrosion. Adapted from [51].

• Mediums

To study *in vitro* corrosion resistance, there are three types of mediums commonly used, all of them with applications in dentistry. Hank's [52] and Ringer's [44] solution with typical compositions which can be seen in Table 6 and artificial saliva that according to different concentrations of the components can be grouped in three types, as shown in Table 7 [53]. Besides these specific mediums, it is possible to work in an acidic one containing a great amount of fluoride ions which will lead to the formation of fluoric acid [54]. The objective of using this kind of medium is to have the most aggressive one. When the concentration of fluoric acid is superior to 30 ppm, the TiO₂ passive film changes and loses its mechanical properties, this being one of the reasons why alloying some elements with titanium is important [55-57]. One of the problems when analysing data from several research groups, is that each one

uses different concentrations in the presented mediums or other mediums, making it hard to compare all the results and reach to a definite conclusion [5, 10, 24, 33, 37, 44, 52, 53, 55-60].

Table 6 - Typical composition of Hank's [52] and Ringer's [44] solution.

Compounds	Solutions (g·L ⁻¹)	
	Hank	Ringer
Sodium chloride	8.0	6.80
Potassium chloride	0.40	0.40
Sodium bicarbonate	0.35	2.20
Sodium phosphate monobasic monohydrate	0.25	0.14
Di-sodium hydrogen phosphate dehydrate	0.06	-
Calcium chloride	-	0.20
Calcium chloride dehydrate	0.19	-
Magnesium chloride	0.19	-
Magnesium sulphate heptahydrate	0.06	0.20
Glucose	1.00	1.00
pH	6.9	7.8

Table 7 - Composition of several types of artificial saliva. Adapted from [53].

Compounds	Artificial saliva (g·L ⁻¹)		
	Sativeze	Xialine 1	Xialine 2
Sodium fluoride	0.0044	-	-
Sodium carboxymethylcellulose	10	-	-
Sodium chloride	0.87	0.85	0.85
Magnesium chloride	0.06	0.05	0.05
Calcium chloride	0.17	0.13	0.13
Potassium chloride	0.62	1.2	1.2
Di-potassium hydrogen orthophosphate	0.80	0.13	0.13
Potassium di-hydrogen orthophosphate	0.30	-	-
Sorbitol	29.95	-	-
Methyl p-hydroxybenzoate	0.35	0.35	1.00
Xanthan gum	-	0.92	0.18
pH	neutral		

• Osseointegration

Besides good corrosion resistance, there is a need to have good osseointegration properties [61]. If this does not happen, even having good resistance to corrosion, the implant will fail [22]. Some of the factors that affect this process are listed in Table 8, being the surface roughness, composition and design of the implant of the most importance [62, 63]. After the implantation process is done, it can have two kinds of response, one that leads to osseointegration and other to implant rejection. This happens due to the development of a capsule formed by fibrous soft tissue that does not allow the necessary biomechanical fixation [22]. Another reason to the rejection comes from corrosion, which affects some of the implant properties like tensile strength, fatigue life and the surrounding tissues [64, 65]. For osseointegration on titanium implants, it is needed that interactions between the bone and the implant surface are quick and suitable [22]. Several studies have shown that surface roughness in the range of 1 to 10 µm improves the contact between the bone and the implant surface [66, 67]. Also

titanium with smoother surfaces does not have a great contact with bone when compared with rougher ones [68]. Although surface roughness is one of the most important factors for the success of an implant there are still no standards for measuring this properties [69]. To improve osseointegration and corrosion resistance there are several possible treatments of implant surfaces, which can be divided in two major groups, coatings listed in Table 9 and surface roughness in Table 10. Some of the desirable coatings to enhance implant success are calcium dihydrogen phosphate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) in form of hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA), since it has high biocompatibility and resistance [70-72]. Also used as possible coatings are perovskite (CaTiO_3), which presents greater osseointegration than titanium, with an optimal thickness of 50 μm without any degeneration and necrosis of the surrounding tissue [73]; and titanium dioxide (TiO_2), which increases the bone-to-implant contact, biomechanical fixation and survival rate [22, 66, 74, 75]. Adding to these possible treatments, surface-modified layer formation and immobilization of functional molecules and biomolecules can also be used [76]. Micro-arc oxidation, allows to form several types of coatings according to the composition of the substrate and electrolyte. Vapour deposition grants higher hardness, low friction coefficient and chemical inertness of the films.

Table 8 - Factors that affect osseointegration. Adapted from [62].

Osseointegration
Biomaterials
Implant design
Implant composition
Biomechanical factors
Surface characteristics
Surgical technique
Health and bone quality

Table 9 - Surface treatments based on several types of coating.

Treatment	Results	References
Micro-arc oxidation	Oxide/HA layers are formed with different thicknesses and porous oxide films.	[56, 60, 77]
Thermal spraying	Ti, HA, calcium silicate, Al_2O_3 , ZrO_2 and TiO_2 coatings with different ranges of thickness.	[3, 9, 55]
Vapour deposition	Hard nitrite layers (nitrogen implantation).	[3, 78]
Coating Laser cladding	TiN/Ti ₃ Al composite coatings.	[79]
Sol-gel	Calcium phosphate, TiO_2 , ZrO_2 and silica thin films.	[3, 80]
Electrophoretic deposition	Pure phases of hydroxyapatite films with uniform and wide range thicknesses, having strong adhesion properties.	[22, 64, 70, 81]
Biomimetic precipitation	Possible brushite coatings which are transformed into apatite, octacalcium phosphate or bone-like carbonate apatite deposits.	[22, 76, 82]

Electrophoretic deposition, allows a uniform and wide range of thickness, ability to coat complex shapes, ease of chemical composition control, strong adhesion and composes pure phases layers, although it is necessary to deposit a secondary one at high temperature. Through biomimetic precipitation, it is possible to control the layer thickness and heterogeneous nucleation of like-

bone crystal growth in the implant surface at control pH and temperature. In ion implantation, depending on the concentration of N^+ implanted on the surface, the layer can have different characteristics (uniform with good adherence or non-uniform).

When a surface is treated by thermal oxidation there is a decrease on the releasing ions, due to a change in the structure from anatase into rutile [83], and greater blood compatibility [3]. Also a formation of an oxide film occurs after cooling down and the treated material shows high corrosion resistance [84]. Shot-blasting improves fatigue life and surface hardness, but induces a residual stress layer in the treated material due to local plastic deformation. Laser beam irradiation gives irregular-shaped cavities and large depressions in the surface structure, contributing to a raise in interaction bone-implant. Also acid-etching increases this interaction [68]. It is said by Guéhennec *et al.* that the process of osseointegration is still not well understood, making it imperative to develop more *in vitro* and *in vivo* studies [22]. Adding to this fact, although it is possible to use a large number of techniques, only plasma spraying is used in clinical practice, since others may contaminate the surface [85]. Although all these techniques can improve corrosion and/or osseointegration, the successes and long durability of the implant, will depend also on several factors such as prosthetic biomechanical and patient hygiene [22].

Table 10 - Surface treatments to improve the surface roughness of the implant.

Treatment	Results	References
Ion implantation	Ion implantation of N^+ consists of thin TiN particles distributed in a deformed matrix of α -Ti.	[3, 86]
Acid-etching	Micro pits (diameter from 0.5 to 2 μm).	[22, 85]
Shot-blasting	According to the type of shot-blasted particles, there are changes in the surface roughness and chemical composition.	[11, 66]
Roughness Anodic oxidation	Increasing of the oxide layer, transforming it from amorphous to microcrystalline.	[3, 22, 71, 81, 82]
Thermal oxidation	Formation of an oxide layer leads to changes in the microstructure.	[5, 69]
Laser beam irradiation	Formation of irregular cavities.	[11, 44, 85]

• Corrosion and Analysis

Since the corrosion process is strongly related to the structure/morphology of the materials there are several techniques that can be used for this type of analysis, such as optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), also possible with field emission (FE-SEM) for microstructure and/or macrostructure analysis [11, 22, 23, 33, 58, 71, 87, 88]. X-ray diffraction (XRD) can be used to evaluate the phase present in the sample [5, 33, 78, 89]. Electrochemical techniques that can be used to assess the corrosion response, such as potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, chronoamperometric, cyclic voltammetry and several others [9, 11, 44, 60, 90, 91-93].

Kumar *et al.* obtained microstructures for c.p. Ti, Ti-6Al-4V and Ti-15Mo through OM as can be seen in Figure 5. It is possible to distinguish alpha, alpha plus beta and beta phases. C.p. Ti presents a feather-like microstructure which is typical in an alpha phase (Figure 5a), Ti-6Al-4V has elongated alpha-grains (light) and intergranular beta-grains (Figure 5b), and in Ti-15Mo it is possible to see a homogeneous phase composed mainly by beta-grains

(Figure 5c) [59]. In previous studies, also done by Kumar *et al.*, it was possible to observe that the microstructure for Ti-15Mo remains unchanged [37].

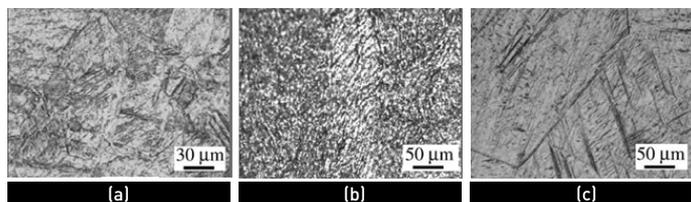


Fig. 5 - Microstructure for (a) c.p. Ti; (b) Ti-6Al-4V and (c) Ti-15Mo, obtained by OM. Adapted from [59].

Studies done by Ho *et al.* have reported the same structural type as can be seen in Figure 6, obtained by Auger electron spectroscopy (AES) [33], consistent with previous studies [46]. In earlier reports, Chen *et al.* have studied the binary alloy Ti-Mo with different concentrations of Mo, showing the same microstructure, in Figure 7, as seen in all these studies [94]. It is possible to see that there are some differences in the microstructure obtained by Kumar and other researchers, which are probably due to the method used to prepare the alloy. Kumar does not specify how the alloys were made, while other researchers use the same preparation techniques: arc-melting vacuum-pressure casting. As can be seen in Figures 6 and 7 the microstructures are in excellent agreement. Studies done by Oliveira *et al.* using (SEM) performed on the surface of Ti-15Mo, revealed that there are no defects, and a mapping of Mo and Ti showed that the surface has a homogeneous distribution of these elements, as can be seen in Figure 8.

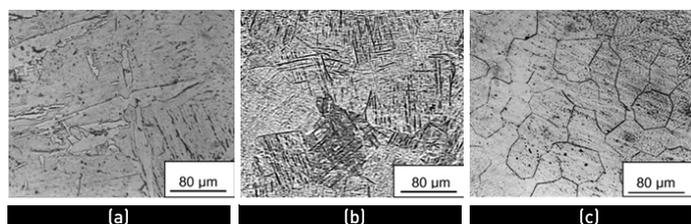


Fig. 6 - Microstructure for (a) c.p. Ti; (b) Ti-6Al-4V and (c) Ti-15Mo, obtained by AES. Adapted from [33].

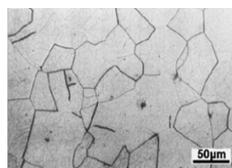


Fig. 7 - Microstructure Ti-15Mo, obtained by OM. Adapted from [94].

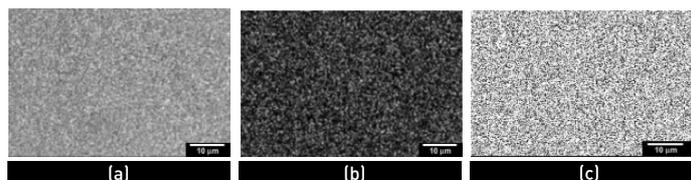


Fig. 8 - SEM images of (a) Ti-15Mo; (b) Mo (white points) mapping, and (c) Ti (white points) mapping. Adapted from [88].

Kumar *et al.* tested the corrosion resistance in Ti-15Mo in 0.15M NaCl solution with different concentrations of fluoride ions. To do so potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometric studies were made. Results from potentiodynamic polarization show that, with the

increasing concentration of fluoride ions, the passive film becomes less insulating and less protective, due to a drop in the stability of the oxide layer. Results from electrochemical impedance spectroscopy supported the data obtained through potentiodynamic polarization, since there was a decrease in R_{ct} , an increase in C_{dl} showing the negative influence in the corrosion behaviour, which is a fact that is reported by several researchers [12, 55, 95-98]. The amount of release of Mo ions is very small, having a non-likely toxic effect, since the area exposed to the fluoride ions is limited [37]. Kumar *et al.* have also done a comparative study on the corrosion behaviour of c.p. Ti, Ti-6Al-4V and Ti-15Mo in a solution of NaCl with several concentrations of fluoride ions. All the materials showed the capability of making a passive film in the presence of fluoride ions. The behaviour of this film strongly depends on the concentration of fluoride in the solution. Chronoamperometric studies showed an increase in the steady state current density with the concentration of NaF, leading to the dissolution of the oxide film that protects the substrate, as well as the material itself, which goes accordingly to results earlier reported [37]. Also Figure 9 supports these results as it is possible to see that from the corrosion process, there was a change in the microstructure of all the materials in the alloys due to the dissolution and precipitation of the alloying elements in the material surface. In all the mediums the steady state current density was higher for Ti-6Al-4V and Ti-15Mo than it was for c.p. Ti, except for 0.15 M NaCl with 0.5 M NaF where Ti-6Al-4V had the lowest value. Oliveira *et al.*, have done several studies through the years. One of the earliest reports was the study of Ti-Mo microstructure and electrochemical behaviour, with several concentrations of Mo in Ringer solution. The passive layer demonstrated a high corrosion resistance, suggesting that it is not affected by the presence of fluoride ions. Also potentiodynamic polarization showed that the alloy presents a noble corrosion potential and a lower current density than pure Ti. Cyclic voltammetry was made at different scan rates to study the corrosion resistance for the alloys. At low sweep rates, the alloys showed high resistance to pitting corrosion [4].

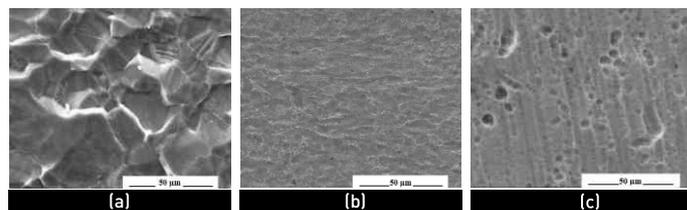


Fig. 9 - SEM images of (a) c.p. Ti; (b) Ti-6Al-4V and (c) Ti-15Mo after chronoamperometric oxidation experiments in a solution of NaCl/NaF. Adapted from [59].

More detailed studies were made by Oliveira *et al.*, in Na_2SO_4 and Ringer's solutions, showing a similar behaviour at open-circuit potential (E_{oc}), with the E_{oc} reaching a stable value, meaning that a spontaneous oxide layer is passivating the metals. Better corrosion resistance was shown in Na_2SO_4 than in Ringer's solution, due to higher E_{oc} values. Also cyclic voltammetry was made with typical profiles to support the fact that there is no pitting corrosion. This can be seen in Figure 10 where Ti-15Mo surfaces with different preparation conditions are shown. It is possible to see that there are no significant changes in the alloy surface with both solutions, in agreement with other results [99]. In other studies, done by Oliveira *et al.*, instead of changing the solution, the immersion time was changed (0, 1 and 360 h). In the first hour the E_{oc} changes quickly to higher potentials and stabilizes after 72 hours, showing

that the spontaneous passive film is being formed on the surface, as reported [4, 100]. These findings also revealed that the Ti-15Mo has the most positive values when compared to pure titanium. Also electrochemical impedance studies were done, exhibiting low impedance values for 1h immersion but increasing with the immersion time, although there is no relevant change in the impedance values after 24 h. High impedance values were also obtained, suggesting high corrosion resistance and a thin oxide passive layer, from the beginning of the studies, which goes accordingly to the analysis done by open-circuit potential.

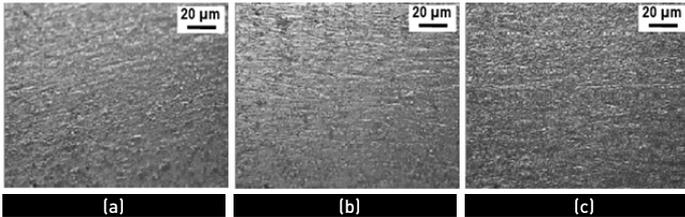


Fig. 10 - SEM images for Ti-15Mo with different preparation methods. Polished surface (a) and with anodic oxide growth in Na_2SO_4 (b) and Ringer solutions (c). Adapted from [99].

SEM analysis was done to verify changes in the surface material after the immersion time and it was possible to see that there are no significant changes in the surface, as can be seen in Figure 11, which supports the electrochemical results [100]. In recent reports done by Oliveira *et al.*, *in vivo* bone response was studied with a modified surface produced by laser beam irradiation. Initial characterization of the material was done by SEM, using as control samples machined implants (MS) and as test samples the laser-treated implants (LS). Figure 12 shows the controlled samples which present smooth surface in comparison with the laser-treated implants, which present a rougher surface. It was possible to conclude through the presented studies that the surface roughness increases the bone-implant interaction [90].

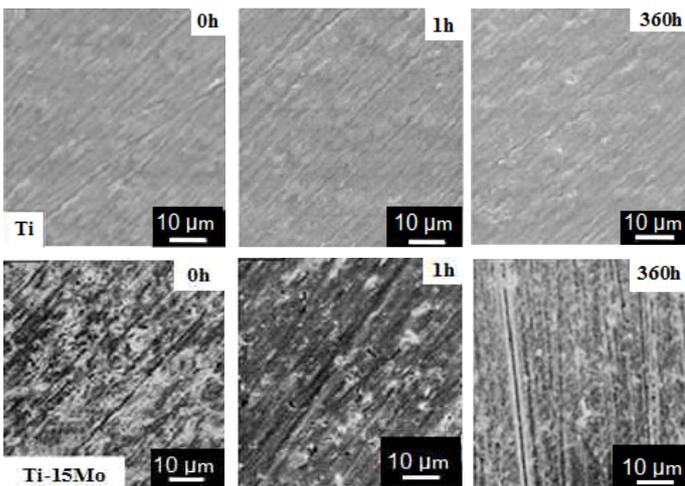


Fig. 11 - SEM images for pure Ti and Ti-15 Mo in Ringer solution after being immersed for 0, 1 and 360 h. Adapted from [100].

Barranco *et al.* have studied the influence of the surface roughness in Ti-6Al-4V by blasting the surfaces of the alloy with particles of $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (small particles) and Al_2O_3 (larger particles) with different sizes to achieve different roughnesses. In Figure 13(a) is presented the Ti-6Al-4V surface treated with large Al_2O_3 particles and Figure 13(b) shows a magnification of the alloy treated with $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ particles. The blasting of smaller particles leads to a more homogeneous surface than larger ones, as can be seen in the

figures mention above. EDX analyses were done to study the composition of the sample blasted with $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ in different surface areas (spectra 1, 2 and 3), showing that the surface is mainly composed by Ti, Si and Zr, for spectra 1 and 2, and 3 is a free area, where the surface is mainly composed by Ti and Al, with low concentration of V as expected. In electrochemical studies done in Hank's solution after 60 minutes immersion, it was possible to verify that the increase in the surface roughness lead to an increase in the capacitance values, which means that the passive film is more exposed to pitting corrosion, due to the defects in the surface [14].

Recent reports done by Krawiec *et al.* [9], studied the action of the alloying elements in Ti-6Al-4V and the action of plastic deformation on the corrosion behaviour in a solution of NaCl. In Figure 14 is presented the microstructure for the initial material after being polished, where the alpha and beta phases are present as expected, while in Figure 15 is presented the mapping for the sample for Ti, Al and V. Electrochemical studies revealed that both phases presented the same electrochemical behaviour. Although cathodic reactions mainly occur in the alpha/beta interface, the presence of aluminium oxide delays this reaction. The study of several potential ranges allows to identify the formation of grains in the passive film, behaving like a blocking electrode from -600 to 0 mV vs. Ag/AgCl, while from 0 to 700 mV vs. Ag/AgCl, no blocking effect was reported. Also the passive current density and dopants concentration showed an increase due to the dissolution of aluminium and vanadium. In addition, this alloy presented pitting corrosion at the potential of 700 mV vs. Ag/AgCl. The increase of the surface roughness and dislocation density affected the corrosion behaviour, leading to an increase of the cathodic current [9].

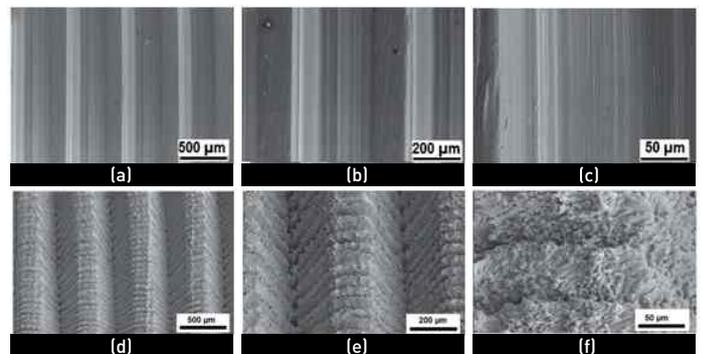


Fig. 12 - SEM images of Ti-15Mo morphology for MS - (a), (b), (c) - and for LS - (d), (e), (f). Adapted from [88].

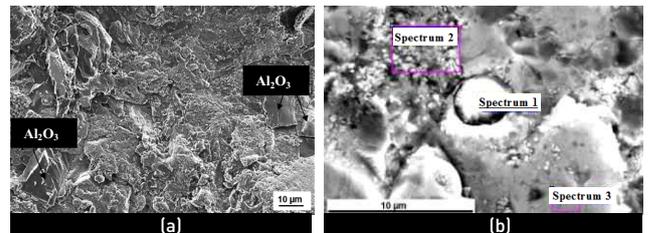


Fig. 13 - (a) SEM image for Ti-6Al-4V treated with Al_2O_3 and (b) FE-SEM images for Ti-6Al-4V treated with $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. Adapted from [14].

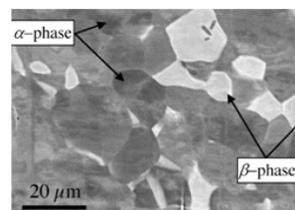


Fig. 14 - FE-SEM images of Ti-6Al-4V after treatment. Adapted from [9].

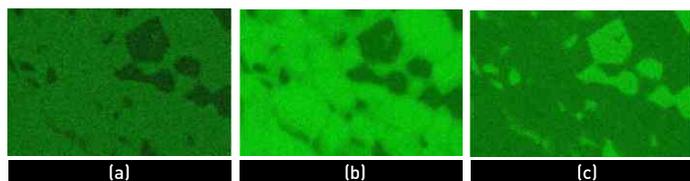


Fig. 15 - EDS mapping for (a) titanium, (b) aluminium, (c) vanadium. adapted from [9].

Fojt [101] studied other possible surface treatments for Ti-6Al-4V alloy. A nanotube structure was formed by anodic polarization and the initial alloy was coated with a diamond-like carbon (DLC) layer, as shown in Figure 16. After the manufacturing of the materials they were exposed to simulated body fluid (SBF), during 7 days. The nanostructured material revealed high adhesion to the initial sample, high resistance and capacitance for the metal/nanostructure interface, playing an important role in the corrosion behaviour, while the DLC surface is porous and homogenous which are characteristics desirable for osseointegration. Electrochemical studies revealed that the DLC layer had a decrease of the charge transfer resistance until 68 h of immersion, reaching afterwards a stable value. Impedance results showed that both surfaces have high corrosion resistance. Also both surfaces showed the deposition of calcium, phosphorus and magnesium. In the nanotubes the deposition was uniform, in opposition with the DLC surface that presents isolated points. For the osseointegration to be successful, a uniform deposition is desirable, making the nanostructure preferable for biomedical applications.

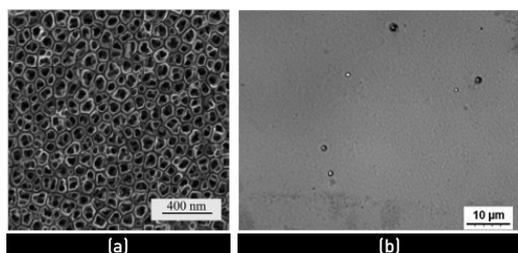


Fig. 16 - (a) SEM image of the nanotubular structure formed over Ti-6Al-4V and (b) surface of Ti-6Al-4V covered with DLC, obtained by confocal microscope. Adapted from [101].

Chen *et al.* [6], have done an *in situ* analysis of Ti-6Al-4V after being treated through solution annealing and posterior furnace cooled (SA-FC). Images of the alloy prior and post treatment are depicted in Figure 17. It is possible to see that after the treatment there were changes in the microstructure, namely the area for beta phase became larger. This phenomenon is a consequence of the fact that, at the treatment temperature, the only stable phase is beta, leading to the precipitation of the alpha phase, changing the microstructure. Posterior *in situ* monitoring of corrosion process was done by electrochemical atomic force microscopy (ECAFM), in a solution of H_2SO_4 and HCl at open circuit potential - Figure 18. It is possible to see that with the increase in immersion time the dissolution rate of the alpha phase is higher than beta phase, which suggests that vanadium is capable of resisting to corrosion. In spite of this, it was also reported that the corrosion rate in beta phase was not uniform and that the alpha/beta boundaries in the corrosion process was faster further away. These phenomena suggest a process of galvanic corrosion in the alpha/beta boundaries. In addition to this it was observed that the dissolution process is extremely slower when the post treated alloy was potentiostatically etched at -0.5 and -0.85 V vs. Pt. Nonetheless, when the material suffers the same process at -0.9 V vs. Pt, the selective dissolution of alpha phase occurs [6].

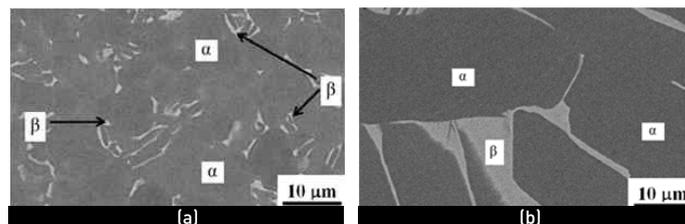


Fig. 17 - SEM images obtained for (a) Ti-6Al-4V and (b) after SA-FC treatment. Adapted from [6].

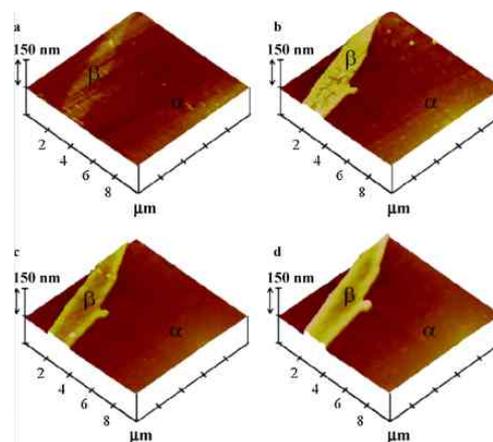


Fig. 18 - ECAFM images of the Ti-6Al-4V treated alloy (a) for 0, (b) 80, (c) 140 and (d) 200 min immersion in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} H_2SO_4$ and $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} HCl$. Adapted from [6].

Barão *et al.* studied the influence of saliva's pH in the c.p. Ti and Ti-6Al-4V alloy corrosion behaviour. It was demonstrated that the pH has a significant influence on this process in both materials. At values of low pH, the decrease of Ti resistance to corrosion occurs due to an increase in the ion transfer between the saliva and Ti. In an acid medium it was also verified that the corrosion rate increased drastically and both c.p. Ti and Ti-6Al-4V presented the same corrosion behaviour, although Ti revealed a higher corrosion resistance than Ti-6Al-4V. The products obtained from the corrosion process may diminish the success of the implant. Also greater surface changes of Ti happened at low pH. For the potentials and solutions used, no pitting corrosion was found [102].

In reports done by Souto *et al.*, the passive films of c.p. Ti and Ti-6Al-4V were studied in a Ringer's solution at room temperature, suggesting an explanation for the reason why there is no pitting corrosion present in Ti and its alloys. It was demonstrated that the pitting process always occurs, due to transient microscopic breakdowns in the passive layer, caused by the presence of the chloride ions and the acidity increase of the solution. These breakdowns are extremely localized, forming pits, and since the process occurs beneath the passivation potential, the repassivation occurs leading to a passive layer without defects. The reason why most studies do not show this event is due to the fact that conventional corrosion analysis does not have the sensitivity to detect this phenomenon. It was also shown that Ti has a higher resistance to corrosion than its alloy [92].

Gosgogeat *et al.*, evaluated the effect of galvanic corrosion between titanium and Ti-6Al-4V implants with dental supra-structures in Fusayama-Meyer and Carter-Brugirard (AFNOR) saliva. To do so galvanic currents and potential of the galvanic couple were measured and was demonstrated that both materials present good resistance to corrosion. Although both anode and cathode have the same surface area, *in vivo* these can be different, increasing the process of galvanic corrosion and/or other types of

corrosion like pitting. Also, the electrochemical behaviour of the alloys did not change in the types of artificial saliva tested [7].

Ghoneim *et al.* [103] studied how the concentration of phosphoric acid and temperature influenced the corrosion behaviour of Ti and Ti-6Al-4V. Electrochemical results showed that Ti has higher corrosion resistance than Ti-6Al-4V, in spite of the fact that both materials presented similar electrochemical behaviour. Different behaviours were reported in function of the phosphoric acid concentration, up to 4.0 and 3.0 M for Ti and its alloy, respectively. There is a positive shift on the potential values, meaning that the passive oxide layer is being formed, accordingly to previous results [92, 102]. Above those concentrations the potential suffers a negative shift, resulting in the dissolution of the passive layer. The effect of the temperature was reflected on the formation rates of the passive layer, in which Ti always presented superior results.

More recent studies done for Ti-6Al-4V were performed by Benea *et al.*. One of those was to compare Ti-6Al-4V as cast with a nanoporous layer of TiO₂ and with a hydroxyapatite coating in a porous oxide layer. The untreated surface presents both adhesion and abrasion processes, in contrast with the treated ones which display less damage and lower friction coefficient showing that the best tribological behaviours are for the treated surfaces [71]. In posterior studies Benea *et al.*, tried to improve the connection between the Ti-6Al-4V with the hydroxyapatite (HA) coating. Initially a titanium oxide nanoporous layer was made on the material surface in a H₂SO₄ solution, which is a support material for the HA deposition. Electrochemical studies were done to compare the corrosion behaviour of the materials in which the treated surface presented a higher resistance to corrosion [58]. Studies also done with the goal of improving the tribological properties of Ti-6Al-4V were done by Dahotre *et al.* and the method applied was laser nitriding, with different laser energy densities. It was reported a high increase in corrosion resistance on the surface treated and also a decrease in the corrosive wear. The samples treated at high laser densities presented a higher cellular response than the untreated material, being metabolically active, while at lower laser densities this was not verified. However, the cell growth rate in the material treated with higher laser densities and the untreated one did not present differences [11].

3. CONCLUSION

It is evident that it is not easy to compare all of these studies to arise at a definite answer about the better material to use. From this review there are some highlights which are important to analyse. When comparing c.p. Ti and Ti-6Al-4V, c.p. Ti presents better corrosion resistance, but Ti-6Al-4V presents better mechanical proprieties than c.p. Ti, which, for the implant to be successful, is of extreme importance. However, the dissolution of the passive layer of Ti-6Al-4V, leads to health problems, stimulating the search of other alloys with better mechanical proprieties and with no potential damage to human health. As shown, Ti-15Mo is one of the most promising alloys, since it is not expected for molybdenum to have an adverse reaction in the organism. Also, as it was discussed in this review, it does present higher corrosion resistance than the mainly used titanium alloy in dentistry and has better mechanical properties. Adding these facts to the possible treatments that are listed, it is highly probable that Ti-15Mo becomes the material of choice to replace Ti-6Al-4V.

References

- [1] R. Bholá, S. M. Bholá, B. Mishra and D. L. Olson, *Trends Biomater. Artif. Organs*, 25, 34-46 (2011).
- [2] D. W. Hoepfner and V. Chandrasekaran, *Wear*, 173, 189-197 (1994).
- [3] X. Liu, P. K. Chu and C. Ding, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 47, 49-121 (2004).
- [4] N. T. C. Oliveira, G. Aleixo, R. Caram and A. C. Guastaldi, *Mater. Sci. Eng. A*, 452-453, 727-731 (2007).
- [5] N. Somsanith, T. S. N. S. Narayanan, Y. Kim, I. Park, T. Bae and M. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, 356, 1117-1126 (2015).
- [6] J. R. Chen and W. T. Tsai, *Electrochim. Acta*, 56, 1746-1751 (2011).
- [7] B. Grosgeat, L. Reclaru, M. Lissac and F. Dalard, *Biomaterials*, 20, 933-941 (1999).
- [8] D. G. Olmedo, D. R. Tasat, G. Duffó, M. B. Guglielmotti and R. L. Cabrini, *Acta Odontol. Latinoam.*, 22, 3-9 (2009).
- [9] H. Krawiec, V. Vignal, E. Schwarzenboeck and J. Banasa, *Electrochim. Acta*, 104, 400-406 (2013).
- [10] M. Aziz-Kerrzo, K. G. Conroy, A. M. Fenelon, S. T. Farrell and C. B. Breslin, *Biomaterials*, 22, 1531-1539 (2001).
- [11] S. N. Dahotre, H. D. Vora, R. S. Rajamure, L. Huang, R. Banerjee, W. He and N. B. Dahotre, *Ann. Biomed. Eng.*, 42, 50-61 (2014).
- [12] H. H. Huang, *Biomaterials*, 24, 275-282 (2003).
- [13] R. A. Gittens, R. Olivares-Navarrete, R. Tannenbaum, B. D. Boyan and Z. Schwartz, *J. Dent. Res.*, 90, 1389-1397 (2011).
- [14] V. Barranco, M. L. Escudero and M. C. García-Alonso, *Electrochim. Acta*, 52, 4374-4384 (2007).
- [15] G. Bolat, D. Mareci, R. Chelariu, J. Izquierdo, S. González and R. M. Souto, *Electrochim. Acta*, 113, 470-480 (2013).
- [16] A. Krzakala, K. Sluzalska, G. Dercz, A. Maciej, A. Kazek, J. Szade, A. Winiarski, M. Dudek, J. Michalska, G. Tylko, *et al.*, *Electrochim. Acta*, 104, 425-438 (2013).
- [17] N. M. Taher and A. S. Al Jabab, *Dent. Mater.*, 19, 54-59 (2003).
- [18] M. Metikos-Hukovic, A. Kwokal and J. Piljac, *Biomaterials*, 24, 3765-3775 (2003).
- [19] M. Abdel-Hady (Texturing Tendency in β -Type Ti-Alloys), in *Recent Developments in the Study of Recrystallization* (Peter Wilson, ed.), InTech, p. 117-138 (2013).
- [20] A. F. Mavrogenis, R. Dimitriou, J. Parvizi and G. C. Babis, *J. Musculoskelet. Neuronal Interact.*, 9, 61-71 (2009).
- [21] P. G. Coelho and R. Jimbo, *Arch. Biochem. Biophys.*, 561, 99-108 (2014).
- [22] L. Le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle and Y. Amouriq, *Dent. Mater.*, 23, 844-854 (2007).
- [23] C. N. Elias, D. J. Fernandes, C. R. S. Resende and J. Roestel, *Dent. Mater.*, 31, e1-e13 (2015).
- [24] J. Aparicio, F. Javier Gil, C. Fonseca, M. Barbosa and J. A. Planell, *Biomaterials*, 24, 263-273 (2003).
- [25] J. E. Lemos (Dental Implants), in *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine* (B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen and J. E. Lemons, ed.), Academic Press, California, USA, p. 308-318 (1996).
- [26] R. Osman and M. Swain, *Materials (Basel)*, 8, 932-958 (2015).
- [27] A. T. Sidambe, *Materials (Basel)*, 7, 8168-8188 (2014).
- [28] M. Niinomi, *Mater. Sci. Eng. A*, 243, 231-236 (1998).
- [29] J. Disegi, *Implant Mater. Unalloyed Titanium*, 28 (2008).
- [30] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Press, Pergamon, Oxford, New York (1966).
- [31] S. G. Steinemann, *Periodontology 2000*, 17, 7-21 (1998).
- [32] ATI, Technical Data Sheet, ATI Ti-6Al-4V, Grade 5, Version 1, Pittsburg, USA, p. 1-4 (2012).
- [33] W. F. Ho, *J. Alloys Compd.*, 464, 580-583 (2008).
- [34] M. Niinomi, *Metall. Mater. Trans. A*, 33, 477-486 (2002).
- [35] J. Disegi, *Implant Materials. Wrought Titanium - 15 % Molybdenum*, (Synthes, ed.), 2nd Edition, West Chester, USA, p. 2-5 (2009).
- [36] K. Wang, *Mater. Sci. Eng. A*, 213, 134-137 (1996).
- [37] S. Kumar and T. S. N. S. Narayanan, *J. Dent.*, 36, 500-507 (2008).
- [38] D. T. Reilly, A. H. Burstein, V. H. Frankel, *J. Biomech.*, 7 (1974).
- [39] B. Zhao, H. Wang, N. Qiao, C. Wang and M. Hu, *Mater. Sci. Eng. C*, 70, 832-841 (2017).
- [40] J. Martins, Jr., R. Araújo, T. Donato, V. Arana-Chavez, M. Buzalaf and C. Grandini, *Materials (Basel)*, 7, 232-243 (2014).
- [41] P. R. Walker, J. LeBlanc and M. Sikorska, *Biochemistry*, 28, 3911-3915 (1989).
- [42] S. Yumoto, H. Ohashi, H. Nagai, S. Kakimi, Y. Ogawa, Y. Iwata and K. Ishii, *Int. J. PIXE*, 2, 493-504 (1992).
- [43] R. Chelariu, G. Bolat, J. Izquierdo, D. Mareci, D. M. Gordin, T. Gloriant and R. M. Souto, *Electrochim. Acta*, 137, 280-289 (2014).
- [44] J. E. G. González and J. C. Mirza-Rosca, *J. Electroanal. Chem.*, 471, 109-115 (1999).
- [45] J. W. Lu, Y. Q. Zhao, P. Ge and H. Z. Niu, *Mater. Charact.*, 84, 105-111 (2013).
- [46] W. F. Ho, C. P. Ju and J. H. Chern Lin, *Biomaterials*, 20, 2115-2122 (1999).
- [47] P. J. Bania, *JOM*, 46, 16-19 (1994).
- [48] J. R. S. Martins Júnior, R. A. Nogueira, R. O. De Araújo, T. A. G. Donato, V. E. Arana-Chavez, A. P. R. A. Claro, J. C. S. Moraes, M. A. R. Buzalaf and C. R. Grandini, *Mater. Res.*, 14, 107-112 (2011).
- [49] J. A. Disegi, M. D. Roach, R. D. McMillan and B. T. Shultzabarger, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, 104, 1-9 (2016).
- [50] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC (2009).
- [51] D. Upadhyay, M. A. Panchal, R. S. Dubey and V. K. Srivastava, *Mater. Sci. Eng. A*, 432, 1-11 (2006).
- [52] N. A. Al-Mobarak, A. A. Al-Swayih and F. A. Al-Rashoud, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 2031-2042 (2011).
- [53] A. Preetha and R. Banerjee, *Trends Biomater. Artif. Organs*, 18, 178-186 (2005).
- [54] A. V. Rodrigues, N. T. C. Oliveira, M. L. dos Santos and A. C. Guastaldi, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 26, 1-9 (2015).
- [55] M. Nakagawa, S. Matsuya, T. Shiraishi and M. Ohta, *J. Dent. Res.*, 78, 1568-1572 (1999).
- [56] A. M. Al-Mayouf, A. A. Al-Swayih, N. A. Al-Mobarak and A. S. Al-Jabab, *Saudi Dent. J.*, 14, 118-125 (2002).
- [57] M. Nakagawa, Y. Matono, S. Matsuya, K. Udoh and K. Ishikawa, *Biomaterials*, 26, 2239-46 (2005).
- [58] L. Benea, E. Mardare-Danaila, M. Mardare and J. P. Celis, *Corros. Sci.*, 80, 331-338 (2014).
- [59] S. Kumar, T. S. N. S. Sankara Narayanan and S. Saravana Kumar, *Corros. Sci.*, 52, 1721-1727 (2010).
- [60] N. T. C. Oliveira, G. Aleixo, R. Caram and A. C. Guastaldi, *Mater. Sci. Eng. A*, 452-453, 727-731 (2007).

- [61] S. Tetè, F. Mastrangelo, T. Traini, R. Vinci, G. Sammartino, G. Morenzi and E. Gherlone, *Implant dentistry*, 17, 3, 309-320 (2008).
- [62] L. Gaviria, J. P. Salcido, T. Guda and J. L. Ong, *J. Korean Assoc. Oral Maxillofac. Surg.*, 40, 50 (2014).
- [63] F. Javed and G. E. Romanos, *J. Dent.*, 38, 612-620 (2010).
- [64] M. T. Mohammed, Z. A. Khan and A. N. Siddiquee, *Procedia Mater. Sci.*, 6, 1610-1618 (2014).
- [65] M. F. López, A. Gutiérrez and J. A. Jiménez, *Surf. Sci.*, 482-485, 300-305 (2001).
- [66] A. Wennerberg, T. Albrektsson, B. Andersson and J. J. Krol, *Clin. Oral Implants Res.*, 6, 24-30 (1995).
- [67] S. Wennerberg, A., Hallgren, C., Johansson and C. Danelli, *Clin. Oral Implants Res.*, 9, 11-19 (1998).
- [68] D. L. Cochran, R. K. Schenk, A. Lussi, F. L. Higginbottom and D. Buser, *J. Biomed. Mater. Res.*, 40, 1-11 (1998).
- [69] C. N. Elias (Factors affecting the success of Dental Implants), in *Implant Dentistry - A Rapidly evolving practice* (I. Turkylmaz, ed.), InTech, p. 319-364 (2011).
- [70] A. R. Rafieerad, M. R. Ashra, R. Mahmoodian and A. R. Bushroa, *Mater. Sci. Eng. C*, 57, 397-413 (2015).
- [71] L. Benea, E. Mardare-Danaïla and J. P. Celis, *Tribol. Int.*, 78, 168-175 (2014).
- [72] T. Sugiyama, Y. Miake, Y. Yajima, K. Yamamoto and K. Sakurai, *J. Oral Implantol.* 37, 273-278 (2011).
- [73] P. C. Chang, B. Y. Liu, C. M. Liu, H. H. Chou, M. H. Ho, H. C. Liu, D. M. Wang and L. T. Hou, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 81, 771-780 (2007).
- [74] C. J. Ivanoff, G. Widmark, C. Hallgren, L. Sennerby and A. Wennerberg, *Clin. Oral Implants Res.*, 12, 128-134 (2001).
- [75] D. Van Steenberghe, G. De Mars, M. Quirynen, R. Jacobs and I. Naert, *Clin. Oral Implants Res.*, 11, 202-209 (2000).
- [76] T. Hanawa, *Jpn. Dent. Sci. Rev.*, 46, 93-101 (2010).
- [77] F. J. C. Braga, R. F. C. Marques, E. de A. Filho and A. C. Guastaldi, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 9203-9208 (2007).
- [78] A. Vadiraj, M. Kamaraj, *Tribol. Int.*, 40, 82-88 (2007).
- [79] H. Liu, X. Zhang, Y. Jiang and R. Zhou, *J. Alloys Compd.*, 670, 268-274 (2016).
- [80] M. Catauro, F. Bollino, F. Papale, R. Giovanardi and P. Veronesi, *Mater. Sci. Eng. C*, 43, 375-382 (2014).
- [81] K. H. Kim and N. Ramaswamy, *Dent. Mater. J.*, 28, 20-36 (2009).
- [82] A. M. Ballo, O. Omar, W. Wei and A. Palmquist (Dental Implant Surfaces - Physicochemical Properties, Biological Performance and Trends), in *Implant Dentistry - A Rapidly Evolving Practice* (I. Turkylmaz, ed.), InTech, p. 19-56 (2011).
- [83] A. Wisbey, P. J. Gregson, L. M. Peter and M. Tuke, *Biomaterials*, 12, 470-473 (1991).
- [84] S. Kumar, T. S. N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman and S. K. Seshadri, *Mater. Chem. Phys.*, 119, 337-346 (2010).
- [85] N. T. C. Oliveira, V. Perrotti, A. Palmieri, A. C. Guastaldi, A. Pellati, C.L. Scapin, A. Piatelli and F. Carinci, *J. Osseointegration*, 3, 10-16 (2011).
- [86] Y. Itoh, A. Itoh, H. Azuma and T. Hioki, *Surf. Coatings Technol.*, 111, 172-176 (1999).
- [87] F. Javier Gil, J. A. Planell, A. Padrós and C. Aparicio, *Dent. Mater.*, 23, 486-491 (2007).
- [88] N. T. C. Oliveira, F. P. S. Guastaldi, V. Perrotti, E. Hochuli-Vieira, A. C. Guastaldi, A. Piatelli and G. Iezzi, *Clin. Implant Dent. Relat. Res.*, 15, 427-437 (2013).
- [89] Y. M. Wang, L. X. Guo, J. H. Ouyang, Y. Zhou and D. C. Jia, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 6875-6880 (2009).
- [90] F. G. Oliveira, A. R. Ribeiro, G. Perez, B. S. Archanjo, C. P. Gouvea, J. R. Araújo, A. P. C. Campos, A. Kuznetsov, C. M. Almeida, M. M. Maru, et al., *Appl. Surf. Sci.*, 341, 1-12 (2015).
- [91] M. Nakagawa, S. Matsuya and K. Udoh, *Dent. Mater. J.*, 21, 83-92 (2002).
- [92] R. M. Souto and G. T. Burstein, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 7, 337-343 (1996).
- [93] M. Nakagawa, Y. Matono, S. Matsuya, K. Udoh and K. Ishikawa, *Biomaterials*, 26, 2239-46 (2005).
- [94] Y. Chen, L. Xu, Z. Liu, F. Kong and Z. Chen, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 16, s824-s828 (2006).
- [95] W. Wilhelmsen and A. P. Grande, *Electrochim. Acta*, 32, 1469-1474 (1987).
- [96] F. Toumelin-Chemla, F. Rouelle and G. Burdairon, *J. Dent.*, 24, 109-115 (1996).
- [97] L. Reclaru and J. M. Meyer, *Biomaterials*, 19, 85-92 (1998).
- [98] M. Nakagawa, S. Matsuya and K. Udoh, *Dent. Mater. J.*, 20, 305-14 (2001).
- [99] N. T. C. Oliveira and A. C. Guastaldi, *Corros. Sci.*, 50, 938-945 (2008).
- [100] N. T. C. Oliveira and A. C. Guastaldi, *Acta Biomater.*, 5, 399-405 (2009).
- [101] J. Fojt, *Appl. Surf. Sci.*, 262, 163-167 (2012).
- [102] V. A. R. Barão, M. T. Mathew, W. G. Assunção, J. C. C. Yuan, M. A. Wimmer and C. Sukotjo, *Clin. Oral Implants Res.*, 23, 1055-1062 (2012).
- [103] A. Ghoneim, A. Mogoda, K. A. Awad and F. El-Taib Heakal, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 6539-6554 (2012).

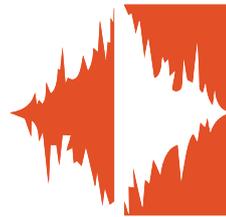
ZETACORR
ADVANCED CORROSION MANAGEMENT

PROJECTO CONSULTORIA MONITORIZAÇÃO MATERIAL ESTUDOS

PROTEÇÃO CATÓDICA
PREVENÇÃO CATÓDICA
REALCALINIZAÇÃO
DESSALINIZAÇÃO

ZETACORR LDA
Rua Joaquim Maria Simões, 8
2560-281 Torres Vedras
Tel. / Fax +351 261 324 406
email: zetacorr@zetacorr.com

www.zetacorr.com



ATMOSPHERIC CORROSION OF PATINATED SILVERWORK: A CONSERVATION CHALLENGE

<http://dx.medra.org/10.19228/j.cpm.2016.35.05>

Isabel Tissot^{1,*}, Olinda C. Monteiro², Maria Alexandra Barreiros³ and Maria Filomena Guerra⁴

¹ LIBPhys - UNL 2829-516 Caparica, Portugal & Archeofactu, Rua do Cerrado das Oliveiras, nº 14, 2º Dto, 2610-035 Amadora, Portugal

² Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Univ. de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal, e-mail: ocmonteiro@fc.ul.pt

³ LNEG, LEN/UER, Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal, e-mail: alexandra.barreiros@lneg.pt

⁴ ArchAm - UMR 8096 CNRS, MAE, 21 allée de l'Université, 92023 Nanterre, France, e-mail: maria.guerra@cnsr.fr

* A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: isabel.tissot@archeofactu.pt

ABSTRACT

Patination has been frequently used by jewellers to modify the colour of silver alloys. By application of a solution of sulphur compounds, blackish or bluish surfaces can be obtained, but the intentionally produced silver-sulphur compounds are chemically similar to the atmospheric corrosion products that develop on silver alloys. The conservation of patinated silver objects, such as *Art Nouveau* jewellery, raises thus analytical challenges.

In order to define accurate conservation treatments, the patina and corroded surfaces characterisation is mandatory. In this study, sterling silver samples were patinated and subjected to corrosion by immersion in a sulphide containing solution. The identification of the chemical compounds present on the patinated sterling silver before and after corrosion was carried out by UV-visible spectrophotometry, X-ray diffraction and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometry. Data obtained suggest a two-stage corrosion process: a decrease of the silver compounds patina thickness caused by its dissolution, followed by the formation of corrosion products with different compositions and morphologies containing silver and copper sulphur compounds.

Keywords: Patination, Silverwork, Sterling Silver, Atmospheric Corrosion, Conservation

A CORROSÃO ATMOSFÉRICA DE OBJECTOS EM PRATA COM PÁTINA: UM DESAFIO PARA A CONSERVAÇÃO E RESTAURO

RESUMO

A aplicação de pátinas em objetos de prata, para produzir uma superfície de cor acinzentada a preta, é uma técnica de decoração frequentemente utilizada por ourives. A pátina é obtida por aplicação de uma solução, normalmente à base de compostos de enxofre, formando um revestimento constituído por compostos de prata e enxofre. Sendo estes compostos semelhantes aos produtos de corrosão atmosférica da prata, a conservação de objetos corroídos em prata com pátina levanta questões relacionadas com a incompatibilidade de tratamentos, resultantes da semelhança entre os compostos formados intencionalmente e os da corrosão atmosférica.

Para definir tratamentos de conservação específicos, é fundamental caracterizar as superfícies com pátina e com pátina corroída. Neste estudo, amostras de prata *sterling* com pátina foram corroídas por imersão numa solução contendo sulfuretos. A caracterização das superfícies com pátina antes e após corrosão foi realizada por espectrofotometria de UV-Vis, difração de raios-X e por microscopia eletrónica de varrimento com espectrometria de raios-X dispersiva em energia. Os resultados revelaram que a corrosão das amostras de prata *sterling* com pátina compreende a dissolução da pátina seguida da formação de produtos de corrosão com composições e morfologias distintas contendo sulfuretos de prata e sulfuretos de cobre.

Palavras-Chave: Liga de Prata, Pátina, Corrosão Atmosférica, Conservação

1. INTRODUCTION

Patinated silver is characterised by a blackish or bluish surface intentionally produced by an oxidiser, usually a sulphur compound [1]. This decoration technique, frequently applied on silver jewellery and ware, had a large diffusion in France in the early 20th century [2]. Inspired by the neo-gothic and neo-renaissance styles, jewellers and silversmiths applied patinas in selected areas of silver objects. Their aim was to obtain surfaces that looked like the tarnished surfaces of ancient objects. In the mid-19th century, the spread of Japonism in Europe brings to jewellery the application of patinas inspired by the Japanese *Shakudo*¹ and *Shibuichi*² [2]. René Lalique, one of the most representative artists of the *Art Nouveau* movement, has extensively used patinas to create colour contrasts enhancing the three-dimensional perception of his jewellery masterpieces [5].

Silver patina recipes used liver of sulphur (a potassium sulphide solution [2]) and other sulphides and polysulphides solutions [6]. Later, selenides frequently applied to blacken copper-based alloys [7], were also used in silver patination. Over time, corrosion develop on patined objects. The optical properties of their surface are modified by the formation of corrosion products with various nuances of grey, like the original patina hue. Since the atmospheric corrosion of patinated silver surfaces has a direct influence on their perception [8], because colour has a role in the material identification, the objects require an accurate conservation treatment.

The conservation of the surface effects created by the patinas is a complex task. Although the patina recipes are known, the detailed identification of the compounds formed at the objects surface is still missing. In addition, the atmospheric corrosion products (including Ag_2S and AgCuS complexes) [9] and the compounds produced by the patination processes using sulphide solutions should be similar. The missing information on the nature of the corrosion products formed, prevents the application of standard conservation treatments that could remove the patina. Due to an incorrect distinction between intentional patination and corrosion, several silver objects have in fact already lost their original decoration [2].

The present work attempts to be a first approach to the study of the atmospheric corrosion of patinated silver. Samples of sterling silver (92.5 wt% Ag; 7.5 wt% Cu) were patinated with selenide compounds and corroded by immersion in a sulphide containing solution. Data obtained by different analytical techniques for the samples before and after corrosion were compared and discussed.

2. METHODOLOGIES AND INSTRUMENTATION

Samples of sterling silver, the main alloy used to fabricate silver jewellery and ware, were patinated and then corroded. The samples were roughly abraded before patination [9]. The patinated samples were then corroded by immersion in a sulphide containing solution. To simplify the surface characterisation procedure, the samples were patinated with a selenide solution. Contrary to the compounds formed when using liver of sulphur, the silver-selenium compounds resulting from the use of selenide based compounds are not related to naturally occurring corrosion products [7]. Since Ag_2Se belongs to the family of silver chalcogenides Ag_2E (E = S, Se, and Te), the

compounds formed are chemically similar to sulphide compounds.

The colour, the morphology and the composition of the surfaces before and after corrosion were characterised using UV-Vis spectrophotometry (UV-Vis), scanning electron microscopy (field emission gun) with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-FEG-EDS) and X-ray diffraction (XRD).

2.1 Samples preparation

Black patina was applied on sterling silver (Ag925) samples of 1.5 cm² area and 1 mm thickness, acquired from a local jeweller supplier. The patination process was carried out by a jeweller using a commercial solution containing sodium selenite (Na_2SeO_3). The samples were immersed in the solution during 1 minute, at room temperature, and then rinsed with water and dried. This process was repeated 6 times until a homogeneous grey-black colour surface was obtained.

The patinated samples were submitted to accelerated corrosion by immersion in a 0.1 M Na_2S aqueous solution during 120, 240 and 360 minutes.

2.2 Surface characterisation

The surface of the sterling silver samples was characterised before and after patination and after corrosion. Elemental analyses were carried out by XRF to verify the alloy composition and homogeneity. Data obtained showed an homogeneous silver alloy containing 93.1 ± 0.1 wt% Ag and 6.9 ± 0.1 wt% Cu. The optical characterisation of the patinated samples before and after corrosion was carried out by UV-Vis and the surface morphology characterised by SEM-FEG-EDS. The crystalline compounds of the patina and the corrosion products were identified by XRD.

XRF: The XRF was carried out with a Tornado M4 from Bruker comprising an anode of Rh with a poly-capillary lens, offering a spot size down to a 25 μm at a working distance of 10 mm, coupled to a XFlash® silicon drift detector (SDD) technology, with a 30 mm² sensitive area and an energy resolution < 145 eV. Spectra were collected for 300 s with the X-ray tube operating at 50 kV and 300 μA . The elemental quantification was performed using ESPRIT software.

UV-Vis: The UV-Vis spectrophotometry data was obtained by using a Shimadzu UV-2450PC spectrometer. The diffuse reflectance spectra were recorded with a detecting wavelength ranging from 220 to 1400 nm. Absorption data were calculated from reflectance data using Kubelka-Munk equation.

SEM-FEG-EDS: The surface morphology was observed with a SEM-EDS Philips XL 30 FEG equipment operated with acceleration voltage from 10 to 15 kV. Semi-quantitative elemental composition was obtained with an EDS (EDAX) system equipped with a Si(Li) detector and a 3 μm super ultra-thin window (SUTW), allowing detection of light elements. Spectra were collected in spot mode analysis for 300 s acquisition time.

XRD: The analysis by XRD were obtain using a Philips Analytical X-ray diffractometer (PW 3050/60) with automatic data acquisition (X'Pert Data Collector (v2.0b) software) with a Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) operated at 40 kV, 30 mA. The data were collected with a step size of 0.01° and an acquisition time of 200 s deg⁻¹. Powder diffraction files were obtained from the Pearson's Crystal Database.

¹*Shakudo* is a black patinated copper-gold alloy with a percentage of gold that varies between 4 and 7% [3]. The patina is obtained by the application of *nikomi-chakushoku*, a traditional colouring treatment used in Japan in which the metal is polished to a mirror finish and then boiled in an aqueous solution containing copper carbonate, copper sulphate and potassium aluminium sulphate [4].

²*Shibuichi* is a grey patinated copper-silver alloy [3]. The grey patina is obtained by using *nikomi-chakushoku* [4].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterisation of the patina

The patination process grey-blackened the sterling silver surfaces, keeping the metallic lustre that is characteristic of the polished metal surfaces, as shown in Fig. 1.

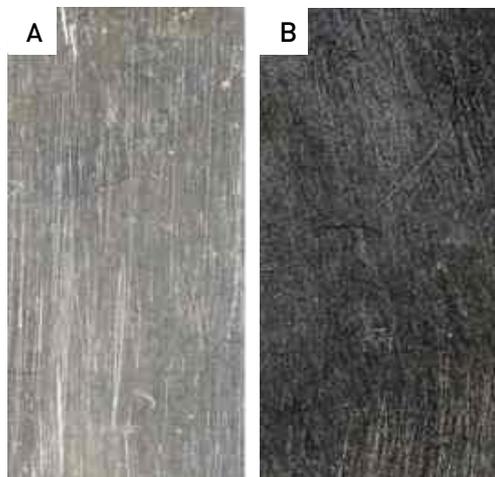


Fig. 1 - Bare (A) and patinated (B) sterling silver samples.

The UV-Vis data obtained for the bare and patinated sterling silver samples (Fig. 2) show for the latter the presence of a well-defined band at 309 nm and a broaden band between 320 and 390 nm. These bands can be attributed to the presence of Ag_2Se [10]. The presence of these bands and the shift towards lower wavelengths can be ascribed to particles with distinct shapes or sizes [11, 12].

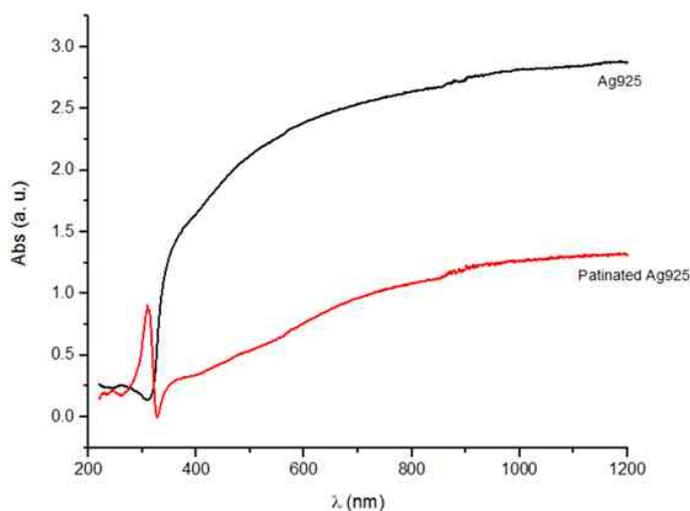


Fig. 2 - UV-Vis absorption spectra for the bare (-) and patinated (-) sterling silver samples.

The SEM secondary electron (SE) images of Fig. 3A show the bare sterling silver surface where it is possible to distinguish the grain boundaries characteristic of the metal solidification process [13]. Evenly distributed pores due to gas porosity, a casting process defect, can also be seen [14]. The surface of the patinated sterling silver is characterised by a homogeneous film composed of spherical and tubular particles present in recessed areas (Figs. 3B and 3C). The different particle shapes can be ascribed to distinct crystalline structures of Ag_2Se [12]. Data also suggest that the film is composed by overlapping layers, as shown in Fig. 3C.

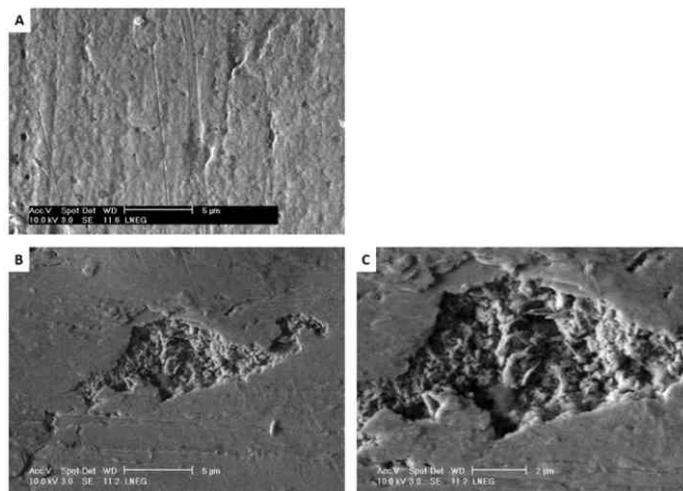


Fig. 3 - SEM-SE images of bare (A) and patinated (B and C) sterling silver surfaces. Scale bar of A and B is 5 μm and of C is 2 μm .

Table 1 summarises the elemental composition of the patina obtained by EDS. In this table, the Se, S, Ag and Cu contents correspond to average values of multiple measurements. The unexpected occurrence of S in the patina can be justified by its presence in the solution used for the patination process. The results obtained also suggest that tubular formations have higher Se and lower Cu contents, when compared to the spherical particles and the plane film areas.

Table 1 - Elemental composition obtained by EDS (wt%), normalised to 100%, for the bare and patinated sterling silver samples.

	Ag L-lines	Cu k-lines	Se K-lines	S L-lines
Ag925	92.7	7.3	0	0
<i>Patinated Ag925</i>				
Plane area	80.6	6.4	10.1	2.8
Spherical particles	77.7	7.2	11.8	3.3
Spherical particles (smaller size)	75.6	7.0	13.9	3.4
Tubular particles	75.7	5.2	15.6	3.5

Fig. 4 illustrates the diffractograms obtained by XRD for the bare and patinated sterling silver. Ag_2Se was identified as the main crystalline compound of the patina, confirming the UV-Vis and the SEM-EDS results. Although the presence of sulphur was identified by EDS, no S containing compound was detected by XRD. This can be justified either by the presence of small amounts of S containing compounds, agreeing with the EDS results, or by their non-crystalline structure.

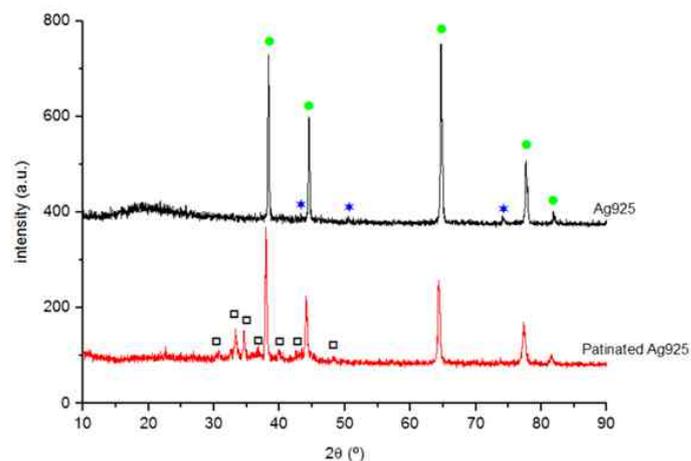


Fig. 4 - X-ray diffractograms obtained for the bare and patinated sterling silver with the identification of the Ag, Cu and Ag_2Se main diffraction peaks. ● Ag (PCD file n° 1404420); ★ Cu (PCD file n° 1412130) and □ Ag_2Se (PCD file n° 310732).

3.2 Characterisation of the corroded patina

Fig. 5 shows the patinated samples of sterling silver before and after corrosion. All the corroded samples have a grey-blackish colour with a dull aspect, but nuances can be perceived. The surface of the sample immersed during 360 minutes (Fig. 5D) is darker.

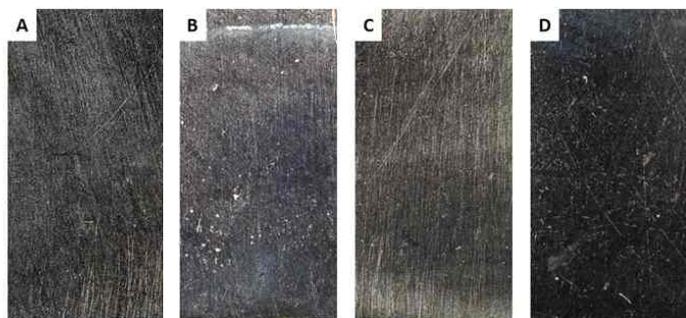


Fig. 5 - Colour of the patinated sterling silver surfaces before (A) and after corrosion by immersion in a 0.1 M Na₂S aqueous solution during 120 (B), 240 (C) and 360 minutes (D).

Fig. 6 compares the UV-Vis spectra of the patinated sterling silver samples before and after corrosion. The similarity of the spectra profiles does not allow to identify differences among the samples surfaces. In addition, the surface roughness can justify the differences observed for the absorption intensities.

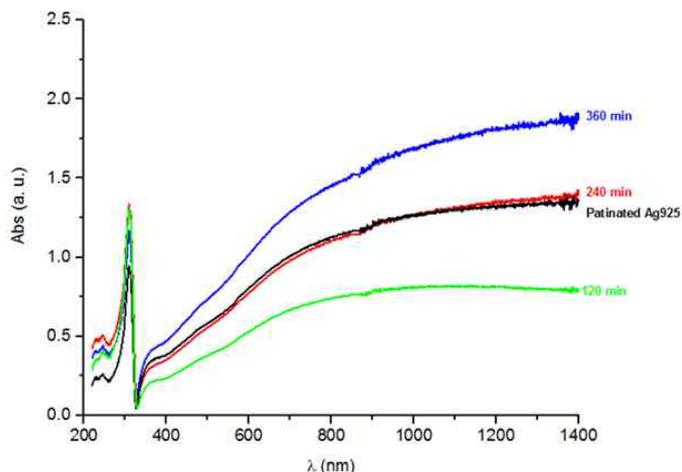


Fig. 6 - UV-Vis absorption spectra for the patinated sterling silver samples before and after corrosion by immersion in a 0.1 M Na₂S aqueous solution during 120, 240 and 360 minutes.

The morphologies of the corroded and non-corroded surfaces observed by SEM are distinct. Fig. 7A shows a heterogeneous surface with gaps, indicating an alteration of the patina, for the sample corroded during 120 minutes. The abrasion marks become more visible for this sample. This fact suggests the patina dissolution, which induces a thickness decrease.

With the increasing of the immersion time, the samples surfaces become more homogeneous suggesting the formation of a corrosion film. On the roughest areas, nanosheets and microspheres that resemble copper sulphides morphologies can be observed (Fig. 7B and 7C) [15, 16].

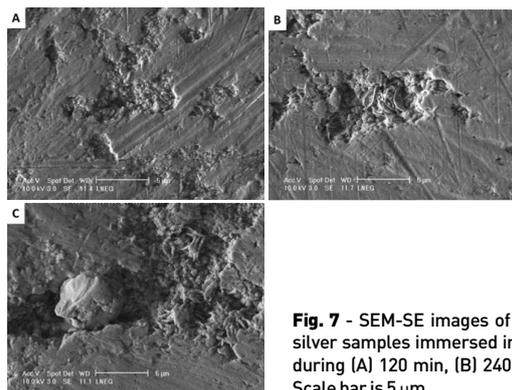


Fig. 7 - SEM-SE images of the patinated sterling silver samples immersed in a 0.1 M Na₂S solution during (A) 120 min, (B) 240 min, and (C) 360 min. Scale bar is 5 μm.

Table 2 summarises the elemental composition of the plane areas and the morphology of the particles observed on the corroded surfaces. The plane areas of both the corroded and non-corroded surfaces have similar Se and S contents, but the Cu content is lower for the corroded surfaces. The Se and S contents for the corroded samples are higher in the particles than in the plane areas.

Table 2 - Elemental composition obtained by EDS (wt%), normalised to 100%, for the corroded patinated samples of sterling silver.

Samples	Ag L-lines	Cu k-lines	Se K-lines	S K-lines	
120 min	Plane area	85.1	4.5	8.4	2.0
	Spherical particles	80.9	3.8	11.9	3.4
240 min	Plane area	86.2	2.3	9.1	2.4
	Microspheres particles	82.8	2.4	12.2	2.6
360 min	Nanosheet particles	79.4	3.7	12.9	4.0
	Plane area	82.9	3.3	10.8	3.1
360 min	Microspheres partiles	77.3	1.2	18.6	2.9
	Nanosheet particles	77.2	3.2	15.8	3.8

Fig. 8 shows the diffractograms obtained by XRD for the different corroded samples. The intensity of the Ag diffraction peak at 38.1° increases for the sample immersed 120 minutes, suggesting the patina dissolution. For higher immersion times this peak decreases, which can be related to the formation of corrosion products at the surface, increasing the corrosion film thickness. With the immersion time increase, a peak at 38.6°, which can be ascribed to the presence of Cu₂S, overlaps with the Ag diffraction peak. However, the simultaneous identification of the different compounds is complex. The Ag₂Se, Ag₂S and Cu₂S diffraction patterns are similar and the presence of broaden diffraction peaks suggests the existence of small size particles and non-crystalline compounds [17].

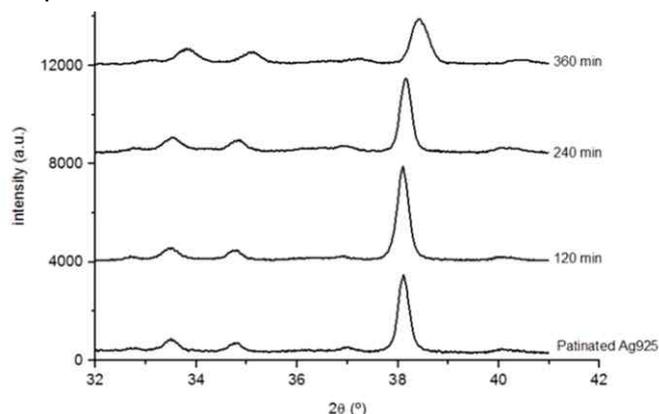


Fig. 8 - X-ray diffractograms obtained for the patinated sterling silver samples corroded by immersion during 120, 240 and 360 minutes in a 0.1 M Na₂S aqueous solution.

Table 3 lists the crystalline compounds identified so far, including Ag_2S and Ag_2Se . The presence of Cu_2S was identified in the samples immersed during 240 and 360 minutes. These results are in agreement with the morphologies identified by SEM. It can be suggested that the corrosion mechanism of the patinated silver comprises firstly a partial dissolution of the patina, followed by a nucleation of new compounds. In these compounds, that are distinct from those that characterise the original patina, Cu_2S is included.

Table 3 - Elements and compounds identified by XRD on the surface of the corroded patinated samples of sterling silver.

Samples	Chemical compounds				
	Ag	Cu	Ag_2Se	Ag_2S (?)	Cu_2S
<i>Patinated Ag925</i>					
<i>Corroded patinated Ag925</i>					
120 min	Ag	Cu	Ag_2Se	Ag_2S (?)	
240 min	Ag	Cu	Ag_2Se	Ag_2S (?)	Cu_2S
360 min	Ag	Cu	Ag_2Se	Ag_2S (?)	Cu_2S

4. CONCLUSIONS

The corrosion developed on the surface of patinated silver jewellery and ware changes the appearance of the original patina, because the corrosion products that are formed result in a layer that appears in various nuances of grey with a dull aspect. The effect created by the application of an artificial patina is then lost, altering the object appearance and, therefore, its perception. Hence, to define an accurate conservation treatment, it is necessary to fully characterize the original patina and the corroded surfaces.

Studies considering the characterisation of silver patinas and the atmospheric corrosion of patinated silverwork are scarce. In this work, sterling silver samples patinated using a selenium compound solution and then corroded by immersion in a Na_2S solution, creating a high sulphide environment, were studied.

The patina obtained has a lustred grey-blackish colour that is composed of overlapping layers of Ag_2Se , identified by SEM and XRD. The presence of Ag_2Se particles of different sizes and shapes could be characterized by UV-Vis.

After corrosion by immersion in a Na_2S solution, the corroded samples have the same colour as the non corroded ones, but the first became dull. SEM images of the surfaces show a decrease of the patina thickness caused by dissolution for the sample immersed during 120 minutes. XRD analysis confirmed the patina dissolution, because the intensity of the diffraction peak of silver at 38.1° decreased. For the sample with the highest immersion time (360 min), an increase of the corrosion film thickness with the formation of compounds of distinct morphologies, like nanosheets and microspheres, could be observed and ascribed to the presence of Cu_2S identified by XRD and SEM.

In conclusion, this first approach to the corrosion of patinated silver alloys suggests a corrosion process that can be divided into two stages: firstly there is a dissolution of the patina that is followed by the formation of corrosion products containing silver and copper sulphur compounds.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully thank Michel Dubus from the C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France) and Victoria Corregidor from the IST/CTN (Instituto Superior Técnico/Campos Tecnológico e Nuclear) for their information on XRD data files. This research was financially supported by the Fundação para a Ciência e Tecnologia (SFRH/BDE/51439/2011 and ID/MULTI/00612/2013).

REFERENCES

- [1] R. Hughes and M. Rowe, The colouring, bronzing and patination of metals, a manual for the fine metal worker and sculptor, The Crafts Council, London, United Kingdom, (1982), ISBN 0-903789-60-3.
- [2] J. Rudo (Oxidized silver in the 19th century: the documentary evidence), in *Metal Plating and Patination. Cultural, technical & historical developments.* (S. La Niece & P. Craddock, eds.), Butterworth-Heinemann, Oxford, United Kingdom, pp.161-170 (1993).
- [3] S. La Niece, V. Harris and H. Uchida, *ISIJ Int.*, 5, 1111-1116 (2014).
- [4] R. Murakami (Japanese Traditional Alloys), in *Metal Plating and Patination. Cultural, technical & historical developments.* (S. La Niece & P. Craddock, eds.), Butterworth-Heinemann, Oxford, United Kingdom, pp.85-94 (1993).
- [5] S. Barten (Materials and Techniques in the Jewelry of René Lalique) in *The Jewels of Lalique.* (Yvonne Brunhammer ed.), Flammarion, New York, USA, p. 120-140 (1998).
- [6] C. W. Corti (Blue, black and purple! The special colours of gold) in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology* (Eddie Bell, ed.), Albuquerque, USA, p.121 (2004).
- [7] L. Fitzgerald (Structured questions- Question number 5: How do artificially produced corrosion products differs from naturally formed corrosion products, if at all?) in *Proceedings of a Seminar Corrosion and Metal Artifacts - A dialogue between Conservators and Archaeologists and Corrosion Scientists*, March, Gaithersburg Maryland, USA, p.208-211 (1977).
- [8] I. Tissot (Para além da superfície - A conservação de metais nas artes decorativas) in *Proceedings of VI Jornadas de Arte e Ciência*, Universidade Católica Portuguesa, February, Porto, Portugal, p. 74-86 (2010).
- [9] I. Tissot, O. C. Monteiro, M. A. Barreiros, V. Corregidor, J. Correia and M. F. Guerra, *RSC Adv.*, 6, 51856-51863 (2016).
- [10] S. Prahara, S. Nath, S. Panigrahi, S. Basu, S. K. Ghosh, S. Pande, S. Jana and T. Pal, *Chem. Commun.*, 36, 3836-3838 (2006).
- [11] M. Jafari, A. Sobhani and M. Salavati-Niasari, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 3775-3779 (2014).
- [12] S.-Y. Zhang, C.-X. Fang, W. Wei, B.-K. Jim, Y.-P. Tian, Y.-H. Shen, J.-X. Yang and H.-W. Gao, *J. Phys. Chem. C.*, 111, 4168-4174 (2007).
- [13] M. Grimwade (Working, Annealing and Deformation Processes) in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology.* (Eddie Bell, ed.), Albuquerque, USA, p.63-98 (2003).
- [14] J. Fischer-Bühner (Improvement of Sterling Silver Investment Casting) in *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology.* (Eddie Bell, ed.), Albuquerque, USA, p.217-249 (2006).
- [15] M. Ye, X. Wen, N. Zhang, W. Guo, X. Liu and C. Lin, *J. Mater. Chem. A*, 3, 9595-9600 (2015).
- [16] J. Xu, X. Yang, T.-L. Wong and C.-S. Lee, *Nanoscale*, 4, 6537-6542 (2012).
- [17] T. Ungár, *Adv. Eng. Mater.*, 5, 323-329 (2003).



RESISTÊNCIA À CORROÇÃO EM MEIO DE DIESEL E BIODIESEL DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM CÚBRE

<http://dx.medra.org/10.19228/j.cpm.2016.35.06>

Julian Johann¹, Danielle Silva¹, Maico Cunha¹, Mayara Soares¹, Paulo Rodrigues¹ e Everson Banczek^{1*}

¹ Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO, Departamento de Química / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Campus do CEDETEG, 85040-080, Guarapuava - PR, Brazil.

jullyjohann@hotmail.com, danielle.dcs@hotmail.com, maico_tc@yahoo.com.br, mayarasoares_842@hotmail.com, prprodrigues@gmail.com

* A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: edopradobanczek@yahoo.com.br

RESUMO

A corrosão metálica é dependente do meio ao qual o material está em contato. Em eletrólitos com condutividade elevada a corrosão é facilmente quantificada. Entretanto, em combustíveis, a determinação da corrosão é dificultada, pois a condutividade é baixa. Normas como a ABNT 14359 e ASTM D130 estabelecem métodos de determinação da corrosão em combustíveis, porém, a avaliação é qualitativa. Neste contexto, a determinação da corrosão em combustíveis é um desafio. Neste estudo, determinou-se a corrosão do aço carbono (SAE 1045) revestido com cobre pelo método indireto. Os metais foram imersos em biodiesel B100 ou diesel S10 e posteriormente, em NaCl 0,5 mol·L⁻¹. Ensaios de potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica e polarização anódica, indicaram que a metodologia empregada foi eficiente para a avaliação da corrosão.

Palavras-chave: Biocombustível, Ensaios Eletroquímicos, Aço Carbono (SAE 1045)

CORROSION RESISTANCE IN DIESEL AND BIODIESEL FOR CARBON STEEL COPPER COATED

ABSTRACT

Metal corrosion is dependent upon the environment to which the material is in contact. In electrolytes with high conductivity corrosion is easily quantified. However, in fuel, corrosion determination is complicated, because the conductivity is low. Standards like ABNT 14359 and ASTM D130 establish fuel corrosion determining methods, however, the evaluation is qualitative. In this context, the fuel corrosion determination is a challenge. In this study, carbon steel (SAE 1045) copper coated corrosion was determined using the indirect method. The metals were immersed in B100 biodiesel or diesel S10 and thereafter, NaCl 0.5 mol L⁻¹. Open circuit potential, electrochemical impedance and anodic polarization, indicated that the method was effective for corrosion evaluation.

Key-words: Biofuel, Electrochemical Measures, Carbon Steel (SAE 1045)

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível que possui algumas vantagens sobre o diesel convencional, entretanto, é mais corrosivo [1]. A presença de água e de ácidos graxos no combustível pode culminar no processo de hidrólise, acarretando no aumento dos íons hidrogênio em solução que provocam a diminuição do pH do meio, aumentando a corrosividade [2-5].

No biodiesel é possível encontrar impurezas no meio como resíduo de catalisador e excesso de álcool que não reagiram durante a reação de obtenção do biocombustível, glicerina residual livre, sais de ácidos graxos, mono, di e triglicerídeos. Tais resíduos são responsáveis por acentuar os processos corrosivos [6,7].

Comparado com o diesel, biodiesel tem uma maior tendência para absorver água porque os ésteres têm propriedades higroscópicas [5].

O cobre e suas ligas são os metais mais afetados por biodiesel, especialmente quando expostos à luz [8]. No entanto, dependendo das condições de armazenamento, outros metais podem corroer quando são colocados em contato prolongado com o combustível [9].

A determinação da corrosão em meio de combustíveis pode ser realizada por meio de técnicas eletroquímicas, porém, para que este método seja aplicado são necessárias condutividades significativas [1, 10].

Os testes de corrosividade exigidos pela ASTM D130 [11] e pela ISO 2160 [12] tem seu foco em combustíveis derivados de petróleo, não sendo adequados para se avaliar a corrosão de biocombustíveis, como é o caso do biodiesel.

Quando um ensaio eletroquímico deve ser aplicado é necessário o uso de eletrólitos suporte, os quais devem ser adicionados a fim de aumentar a condutividade do combustível [1].

Alguns estudos apresentam ensaios de corrosão realizados com aço carbono em bioetanol [13] e ferro em solução metanólica [14]. Os autores observaram que o potencial de circuito aberto em aço carbono respondeu de forma diferente à remoção de oxigênio dependendo do eletrólito adicionado [15].

Um procedimento alternativo de avaliar a corrosão de metais em combustíveis é a utilização de microelétrodos [16, 17]. Esta técnica tem sido proposta para executar a polarização de microeletrodos de aço de carbono em etanol, sem a adição de qualquer eletrólito de suporte. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tem sido proposta para avaliar a corrosividade do sistema de água-biodiesel [5, 18], mas a eficácia está em discussão.

A determinação da corrosão em combustíveis pode ser determinada de maneira indireta por imersão da amostra metálica no combustível e, posterior imersão em um eletrólito forte e aplicações de ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica [19]. O presente trabalho propõe a aplicação de um método para avaliação da corrosão do aço carbono SAE 1045 em diesel comercial S10 B5 e biodiesel de soja B100 revestido com cobre eletrodepositado.

2. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

2.1. Amostras de biodiesel e diesel

O diesel empregado foi o S10 B5, comprado em um posto de combustíveis local. O biodiesel utilizado foi o B100 fornecido pela companhia Ipiranga®.

2.2. Material metálico

O substrato metálico empregado foi o aço carbono (SAE 1045), previamente lixado com lixas de SiC com #220, #400, #600, #1200 e polido com pasta de diamante de 9µm, 6µm, 3µm, 1µm e ¼ µm. Tal

substrato, depois do lixamento, foi utilizado como eletrodo para a eletrodeposição de cobre.

Na Figura 1 está a representação do formato das amostras utilizadas.

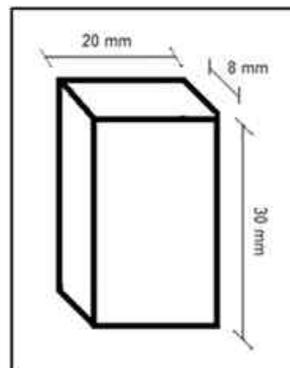


Fig. 1 - Dimensões da amostra metálica empregada como eletrodo de trabalho.

2.3. Eletrodeposição do revestimento de cobre

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos (trabalho, referência e contra eletrodo) conectados a um potenciostato/galvanostato modelo VersaStat4 da Princeton Applied Research com agitação realizada por um agitador magnético. O eletrodo de trabalho foi colocado em contato com a solução por um orifício lateral vedado com um anel O'ring, sendo que a área do eletrodo que ficou em contato com a solução foi de 113,1 mm².

Para se obter as soluções com íons Cu²⁺, estáveis em meio alcalino, utilizou-se um composto orgânico complexante para o íon Cu²⁺ (ou cúprico), o etilenodiamina.

Para o preparo das soluções de trabalho, empregou-se uma solução estoque de Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹ e sob agitação, adicionou-se a massa de CuSO₄·5H₂O necessária para que a concentração final de Cu²⁺ fosse igual a 1x10⁻² mol L⁻¹. A partir de uma alíquota de 100 mL da solução de Na₂SO₄/CuSO₄ adicionou-se o volume adequado do composto orgânico empregado como agente complexante (etilenodiamina), de modo que relação molar Cu²⁺: complexante fosse da ordem de 1:5. Em sequência o pH da solução foi ajustado para 10 com o auxílio de uma solução de NaOH 2 mol L⁻¹. O eletrodo de sulfato mercurioso foi utilizado como referencial de potencial para as eletrodeposições.

2.4. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A caracterização morfológica da superfície foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento Tescan® Vega 3, com aumento de 1000 vezes. No mesmo equipamento foram realizadas análises da composição da superfície por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As medidas de espessura foram realizadas da seção transversal de amostras de aço carbono revestido com cobre.

2.5. Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada pelas técnicas de potencial de circuito aberto (ECA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica anódica (PA). A velocidade de varredura da polarização potenciodinâmica foi de 1 mV/s. O aparelho utilizado foi um potenciostato Gamry® PC4-300, associado a um analisador de frequência EIS 300.

A célula eletroquímica utilizada continha três eletrodos, sendo o contra eletrodo uma placa de platina de grande área, o eletrodo de

referência de prata cloreto de prata [Ag/AgCl] com KCl saturado e o eletrodo de trabalho a amostra de aço carbono com área de 0,68 cm². O meio eletrolítico foi NaCl 0,5 mol L⁻¹. Antes dos ensaios eletroquímicos em meio de NaCl, as amostras foram imersas ao diesel B5 S10 e ao biodiesel B100 durante dois meses à temperatura ambiente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Microscopia eletrônica de varredura

As amostras de aço carbono SAE 1045 não revestidas e revestidas com cobre foram analisadas por MEV e as micrografias estão apresentadas na Figura 2.

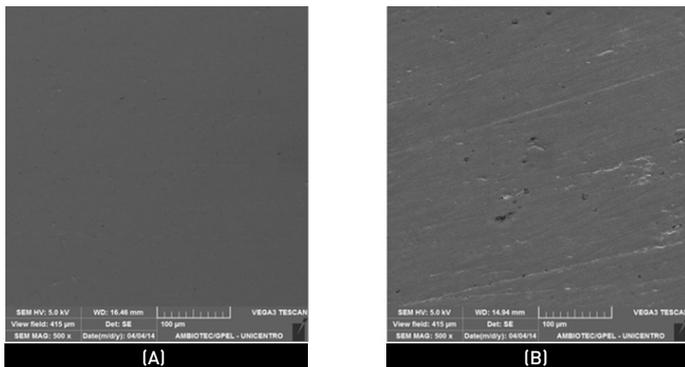


Fig. 2 - Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço carbono SAE 1045 (A) sem revestimento e (B) revestido com cobre, não imerso nos combustíveis.

A partir da análise observa-se que a morfologia da superfície do aço carbono foi alterada pela deposição do revestimento de cobre. A superfície ficou mais irregular e podem ser observados alguns defeitos escuros no revestimento de cobre devido a formação de óxido cúprico como consequência da alteração do pH na interface metal/solução.

Na Tabela 1 está a composição elementar da superfície das amostras analisadas. Os resultados evidenciam a presença dos principais elementos constituintes do aço carbono com o maior percentual para o elemento ferro.

O revestimento de cobre altera a composição da superfície do aço carbono e promove a diminuição da quantidade de ferro determinado, pois a presença da camada eletrodepositada bloqueia a detecção do ferro que está na superfície do metal base. Adicionalmente, foi possível observar a presença de 31,0 % de cobre na superfície da amostra revestida. Este resultado comprova que o processo de eletrodeposição foi efetivo. A presença do elemento oxigênio pode estar relacionada com a formação do óxido de cobre na superfície da camada eletrodepositada.

Na literatura [20] a eletrodeposição do cobre foi investigada sobre uma liga de alumínio, empregando um banho de deposição na ausência de cianeto. Neste estudo observou-se que com a elevação da densidade de corrente de electrodeposição, o desprendimento de hidrogênio torna-se mais significativo e, desta forma, acarreta na diminuição da eficiência de electrodeposição do cobre. Com a ocorrência da reação de desprendimento de hidrogênio acontece a formação de óxido cúprico como consequência da alteração do pH na interface metal/solução. Tal óxido escurece o depósito, sendo essa alteração da coloração possível de ser observada visualmente.

Tabela 1 - Composição elementar da superfície do aço carbono (SAE 1045) não revestido e revestido com cobre.

Amostra	Elementos [% (m/m)]					
	C	O	Si	Mn	Fe	Cu
Aço Carbono SAE 1045	2,19	-	0,25	-	97,6	-
Aço Carbono SAE 1045 + Cu	-	3,59	0,16	0,37	64,8	31,0

A dissolução do revestimento de cobre em meio dos combustíveis foi avaliada após a imersão por 2 meses e os resultados são apresentados nas micrografias da figura 3 e pela quantificação elementar da superfície que está apresentada na Tabela 2.

Os resultados indicam que houve um aumento na quantidade de oxigênio quando a amostra foi imersa nos combustíveis e, pode ser atribuída a formação de óxido de cobre e ferro na superfície do revestimento devido as características corrosivas do meio. A presença de carbono na superfície da amostra está relacionada à adsorção de moléculas dos combustíveis na superfície da camada de cobre.

Uma dissolução preferencial pode ser determinada a partir dos resultados da Tabela 2 quando se compara a variação na composição de ferro e cobre. Uma diminuição na quantidade de ferro foi observada quando as amostras foram imersas em diesel indicando que neste meio o processo corrosivo é determinado pela dissolução de ferro. Comportamento diferente foi observado para as amostras imersas em biodiesel para as quais foi determinada uma dissolução maior de cobre, sugerindo que o processo corrosivo é determinado pela dissolução de cobre.

Tabela 2 - Composição elementar da superfície do aço carbono SAE 1045 revestido com cobre e imerso nos combustíveis.

Amostra	Elementos [% (m/m)]					
	C	O	Si	Mn	Fe	Cu
Aço Carbono SAE 1045 + Cu	-	3,59	0,16	0,37	64,8	31,0
Aço Carbono SAE 1045 + Cu/ Diesel	19,9	7,1	-	0,23	38,6	34,2
Aço Carbono SAE 1045 + Cu/Biodiesel	19,1	4,6	0,16	0,31	59,9	16,0

As micrografias confirmam os resultados da quantificação por EDS, pois a amostra imersa em diesel (Figura 3 A) apresenta uma superfície mais irregular característica da remoção seletiva de ferro da matriz de aço.

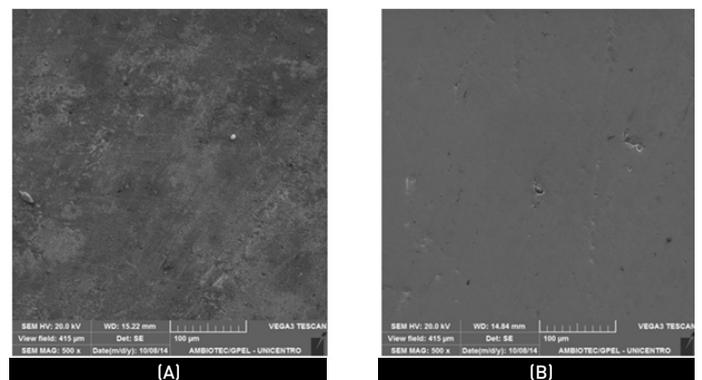


Fig. 3 - Micrografias das amostras aço carbono SAE 1045 revestido com cobre (A) após imersão em diesel S10 B5 e (B) após imersão em biodiesel B100.

3.2. Determinação da espessura do revestimento de cobre

A espessura da camada de cobre foi determinada por microscopia eletrônica de varredura e a micrografia da Figura 4 apresenta os

resultados. Um valor de espessura de 7,37 µm foi medido, valor este muito próximo ao encontrado na literatura [21]. A composição elemental ao longo do revestimento foi determinada e os resultados são apresentados na micrografia da Figura 5 e Tabela 3, com os valores médios obtidos.

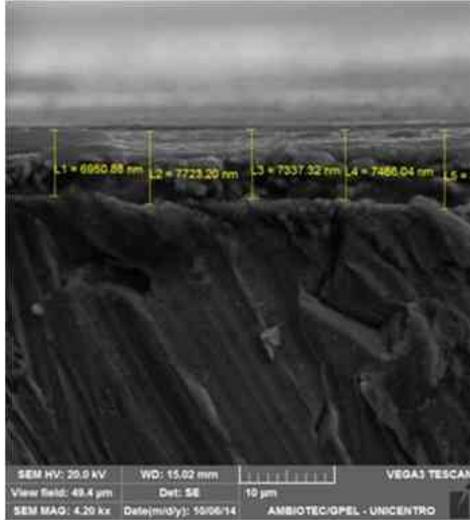


Fig. 4 - Micrografia da seção transversal do aço carbono (SAE 1045) revestido com cobre para a determinação da espessura do revestimento.

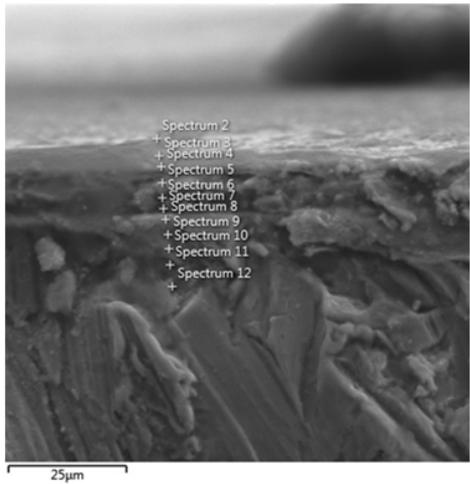


Fig. 5 - Micrografia da seção transversal do revestimento de cobre e regiões de espectros de EDS.

A determinação da composição do revestimento do cobre ao longo de sua espessura indica que na superfície do revestimento há uma maior quantidade de cobre quando comparada à quantidade de ferro. Este resultado está de acordo com o esperado, pois o efeito de difusão de ferro pelo revestimento, durante a eletrodeposição, faz com que a quantidade de ferro na superfície seja menor (Figura 6). Uma diminuição da quantidade de cobre pode ser observada ao longo do revestimento no sentido da sua superfície para o substrato de aço e pode ser explicada pelo processo difusivo do cobre e do ferro (Figura 6).

A difusão do cobre e do ferro se caracteriza pelo gradiente de concentração desses metais ao longo do depósito eletroquímico. Sendo que, mais próximo ao substrato metálico do aço carbono a concentração do ferro é muito maior ao passo que, com o distanciamento desta região para a superfície do depósito a concentração do ferro vai diminuindo e aumentando a concentração do cobre que foi eletrodepositado [21].

Tabela 3 - Composição elemental ao longo da camada de cobre.

Espectro	Elementos[% (m/m)]			
	0	Na	Fe	Cu
2	23,2	7,4	3,7	29,4
3	22,3	6,6	3,8	31,0
4	28,8	4,2	0,75	5,34
5	40,5	4,1	3,11	16,4
6	12,31	3,4	52,4	12,6
7	17,0	-	27,9	34,9
8	9,03	5,2	55,6	11,5
9	18,4	9,3	36,2	11,3
10	12,8	3,7	56,7	12,7
11	11,0	3,3	63,5	6,4
12	6,5	5,3	70,0	3,75

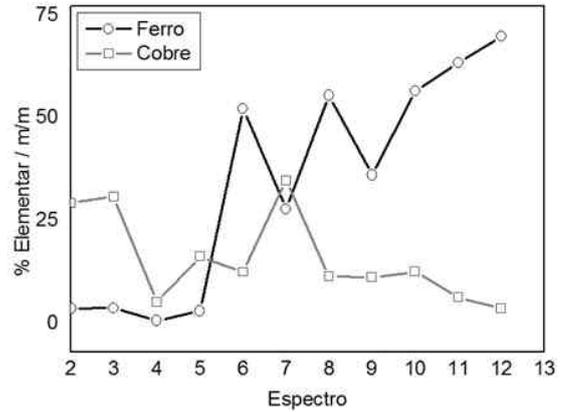


Fig. 6 - Variação da composição elemental da camada de cobre ao longo da sua espessura.

3.3. Ensaios de corrosão

3.3.1. Potencial de circuito aberto

Na Figura 7 são apresentados os resultados de potencial de circuito para as amostras imersas em diesel e biodiesel.

A partir destas medidas foi possível observar que, independente do meio, o potencial apresentou uma faixa de variação muito semelhante para todas as amostras.

Adicionalmente, observou-se que o comportamento das amostras revestidas e não revestidas com cobre, quando imersas nos combustíveis não foram semelhantes, pois o revestimento de cobre altera o potencial de circuito aberto do metal base revestido quando imerso em biodiesel, deslocando-o para valores mais negativos. Tal resultado pode estar relacionado à maior solubilidade do cobre em meio de biodiesel e com a corrosividade deste biocombustível que é maior que do diesel [2, 22-23]. O deslocamento para valores mais negativos indica uma menor resistência à corrosão.

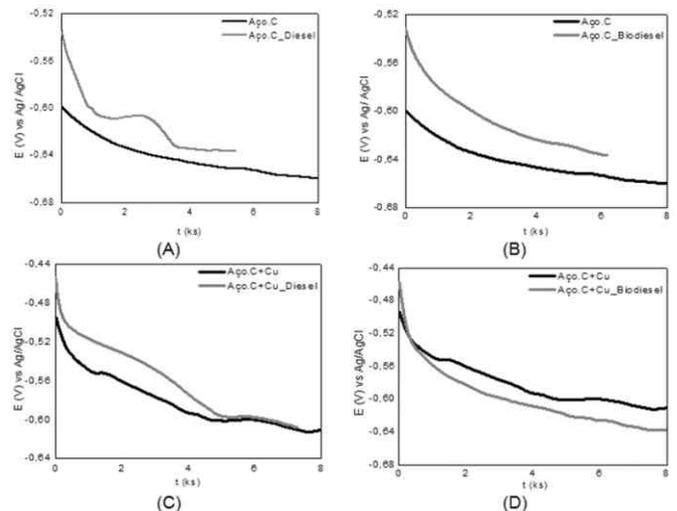


Fig. 7 - Curvas de potencial de circuito aberto das amostras imersas nos combustíveis.

Os resultados de potencial de circuito aberto estão de acordo com a literatura [24], a partir dos quais, amostras de microemulsão de B100 apresentaram resultados semelhantes aos deste trabalho a partir de medidas de potencial de circuito aberto.

Silva [25] realizou as medidas de potencial de circuito aberto para o biodiesel B100 de soja e o óleo diesel, bem como para biodiesel com diesel (B5 e B20). A autora observou que os valores dos perfis de variação do potencial de circuito aberto foram similares para todas as condições estudadas. Com o aço carbono imerso tanto no biodiesel como no diesel, os valores de potencial de circuito aberto se tornaram cada vez menos positivos com o passar do tempo de imersão. Resultados estes condizentes com os obtidos neste estudo.

3.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 8 estão os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os diagramas de Nyquist apresentam apenas um arco capacitivo para todos os sistemas estudados. Maiores valores de impedância foram determinados para as amostras não imersas nos combustíveis sugerindo uma menor resistência à corrosão.

As amostras imersas em diesel apresentaram maiores valores de impedância, quando comparados aos valores de impedância determinados para as amostras imersas em biodiesel, sugerindo que este último é mais corrosivo.

Silveira [26] obteve resultados semelhantes a estes, realizando espectroscopias de impedância de diesel, biodiesel e suas blends. O autor observou que o módulo de impedância tende a aumentar com a diminuição da concentração de biodiesel na amostra, confirmando que o biodiesel se mostrou mais corrosivo do que o diesel também neste estudo.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode indicam a presença de apenas uma constante de tempo para as amostras não revestidas com cobre, sugerindo que apenas um processo está acontecendo na superfície e pode ser atribuída aos processos de transferência de carga. Um deslocamento desta constante de tempo para maiores frequências foi observado para as amostras não revestidas com cobre, indicando uma aceleração do processo corrosivo. Os menores ângulos de fase medidos também indicam que houve uma menor resistência à corrosão.

Para as amostras revestidas com cobre e não imersas nos combustíveis indicam a presença de duas constantes de tempo associadas a dois processos. A primeira constante em 10 Hz pode ser atribuída à presença do cobre na superfície. A segunda constante em 0,1 Hz pode ser atribuída aos processos de transferência de carga.

A imersão em diesel promove uma diminuição dos valores de ângulo de fase da constante de tempo de transferência de carga da amostra revestida, indicando uma diminuição da resistência à corrosão promovida pelo diesel.

A imersão nos combustíveis modifica a resposta de impedância, pois o diagrama de Bode apresentou apenas uma constante de tempo sugerindo apenas um processo, que pode estar relacionado com a dissolução do revestimento de cobre.

Queiroz e Costa [27], que estudaram o comportamento corrosivo de um aço galvanizado por espectroscopia de impedância eletroquímica, verificaram comportamento semelhante a este em seu estudo. A partir dos diagramas de Bode, os autores observaram um grande aumento no módulo de impedância em quase toda a faixa de frequências, sendo difícil identificar uma segunda constante de tempo no diagrama. Segundo os autores, tais resultados indicam a remoção de uma fase mais externa do

revestimento da amostra metálica. Já a fase mais interna, do aço, apresentou maiores valores de impedância, sugerindo uma maior resistência ao ataque pela solução.

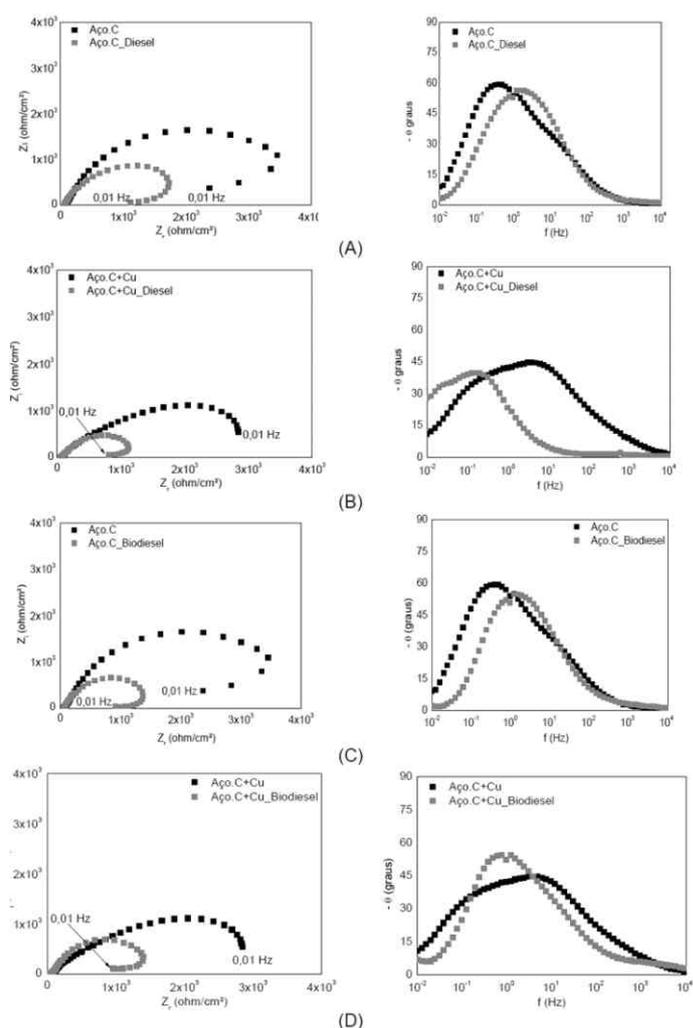


Fig. 8 - Diagramas de EIE do aço carbono não revestido e revestido com cobre e imerso nos combustíveis.

3.3.3. Polarização potenciodinâmica anódica

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas estão apresentadas nas Figuras 9 e 10.

Os resultados de polarização potenciodinâmica anódica indicaram um comportamento corrosivo distinto das amostras em função do combustível utilizado para a imersão.

É possível observar que o aço carbono imerso em biodiesel ou diesel apresentou maior resistência à corrosão quando comparado ao material não imerso, pois menores densidades de corrente foram medidas. Este comportamento pode ser associado à formação de um produto de corrosão que protegeu o metal base.

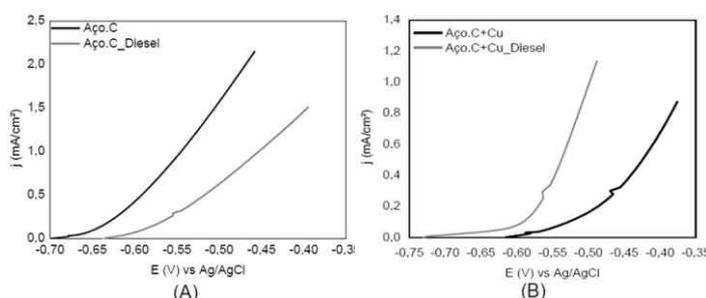


Fig. 9 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as amostras imersas em diesel.

A resposta de polarização, para as amostras revestidas com cobre, indicaram uma menor resistência à corrosão deste material, pois maiores densidades de corrente foram medidas, quando comparadas com aquelas do material não imerso nos combustíveis.

Matos [19] observou um comportamento semelhante para o aço carbono SAE 1010 imerso em biodiesel B100, diesel S10 e biodiesel mixer. Nestes casos o comportamento corrosivo dos combustíveis foi alterado devido a formação de um biofilme na superfície do substrato metálico. A autora também observou que a polarização da amostra de aço carbono imersa em diesel S10 teve comportamento semelhante a mesma amostra sem imersão, sugerindo que o diesel S10 não alterou significativamente a resposta à polarização. A amostra imersa em biodiesel apresentou um pequeno deslocamento para potenciais mais positivos, além de uma densidade de corrente maior. A amostra imersa no biodiesel teve sua superfície alterada, resultando em uma pequena variação nos valores de densidade de corrente, confirmando que a geração do filme que bloqueia parcialmente a superfície do substrato metálico, não sendo possível obter resultados de polarização com diferenças significativas entre os substratos imersos e não imersos no combustível.

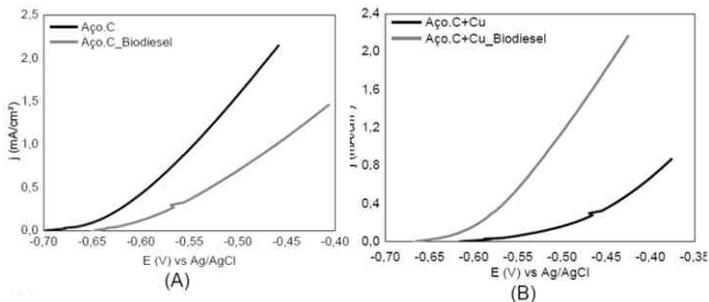


Fig. 10 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as amostras imersas em biodiesel.

4. CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que a aplicação de técnica de medida da corrosão de forma indireta se mostrou eficiente para a caracterização dos diferentes substratos metálicos imersos nos combustíveis, pois diferenças significativas nos valores de impedância e densidades de corrente foram medidos. De uma maneira geral, as amostras não imersas nos combustíveis apresentaram maiores valores de impedância e menores densidades de corrente e estes resultados indicam que, nestas condições há uma maior resistência à corrosão do metal base.

A comparação entre o comportamento corrosivo de diesel e biodiesel observou-se que as amostras imersas em diesel apresentaram maiores valores de impedância, quando comparados aos valores de impedância determinados para as amostras imersas em biodiesel, sugerindo que este último é mais corrosivo. Este resultado está de acordo com o que era esperado, pois o biodiesel possui características higroscópicas e instabilidade oxidativa que o tornam mais agressivo.

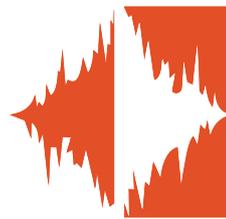
O revestimento das amostras com cobre é uma alternativa para proteção do aço carbono SAE 1045 imerso em combustíveis, pois as amostras eletrodepositadas apresentaram maiores densidades de corrente na polarização indicando uma menor resistência à corrosão. Este comportamento pode ser atribuído a um efeito de eletrodo de sacrifício promovido pelo cobre que se oxidou em detrimento da proteção do aço carbono. Estes resultados estão apoiados pelas medidas de PCA.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão da Bolsa de Produtividade em Desenvolvimento Tecnológico e Extensão Inovadora

REFERÊNCIAS

- [1] J. A. Calderón, L. M. Baena and J. Lenis, *Cien.Tecn. Fut.*, 5, 85-86 (2014).
- [2] I. Aquino [Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas], Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, Brazil (2012).
- [3] S. Jain and M. P. Sharma, *Fuel*, 90, 2045-2050, (2011).
- [4] M. A. Fazal, A. S. M. A. Haseeb and H. H. Masjuki, *Fuel Process.Technol.*, 9, 1308-1315 (2010).
- [5] J. Kaminski and K. J. Kurzydowski, *J. Corros. Meas.*, 6, B35-B39 (2008).
- [6] C. Faccio, *Ciências e Tecnologia de Alimentos*, 24, 178-182 (2005).
- [7] A. S. M. A. Haseeb, H. H. Masjuki, L. J. Ann and M. A. Fazal, *Fuel Process. Technol.*, 91, 329-334 (2010).
- [8] I. P. Aquino, R. P. B. Hernández, D. L. Chicoma, H. P. F. Pinto and I. V. Aoki, *Fuel*, 102, 795-807 (2012).
- [9] S. Kaul, R. C. Saxena, A. Kumar, M. S. Negi, A. K. Bhatnagar, H. B. Goyal and A. K. Gupta, *Fuel Process. Technol.*, 88, 303-307 (2007).
- [10] A. L. Gallina (Uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel: *Cyperus esculentus*), Dissertação de Mestrado em Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, Brazil (2011).
- [11] ASTM D 13: 2010. [Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test], ASTM (2010).
- [12] ISO 2160: 1998. [Petroleum products, corrosiveness to copper, copper strip test], ISO (1998).
- [13] X. Lou, D. Yang and P. M. Singha, *J. Electrochem. Soc.*, 157, C86-C94 (2010).
- [14] C. Brossia, E. Gileadi and R. Kelly, *Corros. Sci.*, 37, 1455-1471 (1995).
- [15] N. Sridhar, K. Price, J. Buckingham and J. Dante, *Corrosion*, 62, 687-702 (2006).
- [16] F. Gui, and N. Sridhar, *Corrosion*, 66, 045005-1_045005-8 (2010).
- [17] F. Gui, N. Sridhar and J. Beavers, *Corrosion*, 66, 125001-1_125001-12 (2010).
- [18] L. Díaz-Ballote, J. López-Sansores, L. Maldonado-López and L. J. Garfias-Mesias, *Electrochem. Commun.*, 11, 41-44 (2009).
- [19] L. A. C. Matos [Estudo da corrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel], Dissertação de Mestrado em Bioenergia, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, Brazil (2013).
- [20] M. M. Oizume, C. A. C. Souza, J. L. P. Siqueira, A. K. Melle and I. A. Carlos [Estudo voltamétrico da eletrodeposição de um depósito de cobre sobre uma liga de alumínio a partir de um banho não cianetado] in *Proceedings of 18º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Porto de Galinhas, Brazil (2008).
- [21] M. M. P. Silva [Efeito de surfactantes aniônicos e catiônicos no comportamento eletroquímico de interfaces metal / soluções aquosas de cloreto de sódio], Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil (2002).
- [22] A. R. P. Ambrozini, S. E. Kuri and M. R. Monteiro, *Química Nova*, 32, 1910 - 1916 (2009).
- [23] B. E. S. Arenas [Avaliação da corrosividade do biodiesel para diferentes metais empregando microeletrodos clássicos e arranjos de microeletrodos], Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil (2014).
- [24] F. B. VIANA [Avaliação da corrosividade do biodiesel e misturas em aço por espectroscopia de impedância eletroquímica], Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Maranhão, Maranhão, Brazil (2013).
- [25] Y. P. Silva [Estudo da estabilidade oxidativa de biodiesel empregando técnicas eletroquímicas e efeito das condições e tempo de estocagem em aço carbono], Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil (2009).
- [26] L. G. D. Silveira [Aplicação de espectroscopia de impedância no estudo de blendas de biodiesel/diesel], Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brazil (2010).
- [27] F. M. Queiroz and I. Costa [Avaliação do comportamento de corrosão de um aço "Galvannealed" comercial por espectroscopia de impedância eletroquímica] in *Proceedings of 22º CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão*, Salvador, Brazil (2002).



NOVIDADES

REVESTIMENTOS CERÂMICOS PARA A PROTECÇÃO ANTICORROSIVA

A corrosão é um problema para as aplicações onde o aço e outros metais estão expostos a condições adversas. Segundo a *World Corrosion Organization*, os custos globais associados ao tempo de produção perdido e à reparação/substituição de componentes devido à corrosão são superiores a dois bilhões de dólares por ano.

Estes custos ocorrem apesar do reconhecimento dos problemas colocados pela corrosão e de muitas empresas e governos terem adoptado novas abordagens que privilegiam a sua prevenção. O aço inoxidável é muito mais resistente à corrosão do que o aço carbono mas também mais caro. A fibra de vidro e outros materiais compósitos têm vindo a ser utilizados para substituir o aço e outros metais mas não são adequados para todas as aplicações. Os revestimentos que contêm na sua composição zinco e outros que actuam como barreira à humidade, oxigénio e sais são amplamente utilizados como soluções económicas. Estes revestimentos são tipicamente baseados em resinas epóxi e de poliuretano. Revestimentos com melhor desempenho e mais caros, baseados em polímeros de silicone e fluorados, são também usados para muitas aplicações.

Contudo, os revestimentos barreira são apenas efectivos enquanto não desenvolvem poros, fissuras ou delaminações. A água e o oxigénio podem passar através desses pequenos defeitos. Os revestimentos barreira podem, de facto, interceptar esses agentes reactivos perto da superfície metálica e permitir que a corrosão ocorra. Geralmente, estes danos não são visíveis até que um grau de corrosão significativo ocorra. Os revestimentos orgânicos não têm também uma grande resistência a altas temperaturas.

Os revestimentos cerâmicos estão a atrair a atenção como alternativa aos sistemas epóxi e de poliuretano tradicionais. A *DC Metal Construction*, uma empresa privada especializada na construção em aço de instalações industriais, utiliza um revestimento inorgânico baseado em cerâmicos fosfatados ligados quimicamente (CBPCs). Ao contrário, dos revestimentos orgânicos baseados em polímeros que aderem aos substratos metálicos através de interações não reactivas, os CBPCs reagem quimicamente com as superfícies de metal formando uma liga composta de óxidos estáveis.

Estando esta camada ligada quimicamente à superfície, não existe uma descontinuidade entre o aço e o revestimento, o que tem vindo a ser confirmado por microscopia electrónica de varrimento. Em consequência disto, a humidade e o oxigénio não conseguem penetrar no substrato metálico. A camada cerâmica exterior é mais resistente aos danos do que os revestimentos poliméricos, especificamente ao fogo, água, abrasão, químicos e temperaturas até 200 °C. Além disso, se a camada de liga for danificada, a corrosão só pode ocorrer no local do dano porque a migração é impedida devido à estabilidade dos óxidos existentes. Ao contrário dos métodos tradicionais, os revestimentos CBPCs para aço têm uma dupla camada de protecção. Por um lado, o resistente

revestimento cerâmico exterior não delamina como uma tinta, sendo necessário recorrer à decapagem com jacto abrasivo para se conseguir a sua remoção. Por outro lado, a camada ligada quimicamente à superfície metálica pára a corrosão, não permitindo que os promotores da corrosão se espalhem.

A formulação do revestimento cerâmico desenvolvido tem 100 % de sólidos e é não tóxica, não inflamável e inodora, não contendo compostos orgânicos voláteis e poluentes atmosféricos perigosos. Ela pode ser aplicada numa gama de temperaturas entre 5 e 50 °C e humidades entre 30 e 95 % e um mínimo de espessura de 500 micrómetros sem limite máximo. A película aplicada com esta espessura seca superficialmente entre 2 e 50 minutos, pode ser posta em serviço aproximadamente após 1 hora e cura totalmente em cerca de 24 horas, dependendo da temperatura e humidade. Os revestimentos acrílicos, epóxi e de polisiloxano podem ser usados como acabamentos dos revestimentos cerâmicos. A empresa que desenvolveu e comercializa este revestimento cerâmico realiza formação e certificação para todos os aplicadores, que dura tipicamente um dia.

A vantagem adicional desta tecnologia baseada em CBPCs relativamente aos revestimentos convencionais epóxi e de poliuretano é o facto de permitir um muito mais rápido retorno ao serviço das estruturas intervencionadas. O revestimento CBPC é aplicado numa única demão, utilizando um equipamento de pulverização plural similar à daqueles que se usam para aplicar revestimentos de poliureia ou espuma de poliuretano. Os dois componentes reagem rapidamente entre eles, permitindo uma cura adequada em apenas um dia. Os revestimentos epóxi e de poliuretano podem levar dias ou semanas a curar completamente, em particular em esquemas de pintura que requerem três demãos (primário, intermédio e acabamento).

A *DC Metal Construction* tem utilizado os revestimentos cerâmicos em interiores de vários tanques de grandes instalações de tratamento de águas residuais. As águas residuais são muito agressivas e corrosivas para o aço, podendo os revestimentos barreira tradicionais não funcionar eficaz e fiavelmente.

Segundo a *DC Metal Construction*, durante os últimos seis anos não registaram quaisquer problemas de corrosão nem foram necessários trabalhos de manutenção e repintura nas obras realizadas com os revestimentos cerâmicos. Dos resultados obtidos até agora, a empresa acredita que estes revestimentos podem acrescentar décadas de vida às estruturas de aço. Baseados no comportamento e desempenho obtidos até à data pelos revestimentos CBPCs, os aplicadores esperam que estes revestimentos sejam efectivos para proteger da corrosão tanques de combustíveis, tubagens de gás natural, fábricas petroquímicas e outras instalações industriais.

REGULAMENTAÇÃO

HARMONIZAÇÃO DA INFORMAÇÃO A
REPORTAR AOS CENTROS ANTÍVENENOS

Os centros antivenenos desempenham um papel importante e fundamental no aconselhamento médico para o consumidor em caso de intoxicação por exposição a misturas químicas perigosas ou a outros agentes tóxicos. Segundo a Agência Europeia dos Produtos Químicos (ECHA), os centros antivenenos que operam na União Europeia respondem, em média, a 600.000 chamadas por ano, sendo que cerca de metade delas estão relacionadas com a exposição acidental envolvendo crianças.

Em Portugal, funciona já desde 1982 no Instituto Nacional de Emergência Médica (INEM), o Centro de Informação Antivenenos (CIAV), onde é centralizada toda a informação atualizada necessária dos produtos classificados como perigosos presentes no mercado português, tendo em vista o apoio em situações de intoxicação. Os responsáveis pela colocação no mercado de uma mistura classificada como perigosa devem fornecer ao CIAV as informações necessárias para responder a qualquer solicitação de ordem médica (Decreto-Lei n.º 82/2003).

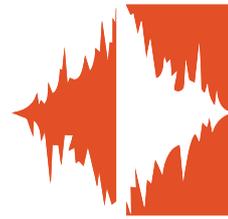
Cada Estado-Membro tem, até à data, o seu próprio sistema de notificação, formato dos dados e requisitos a solicitar às empresas sobre as informações relativas aos seus produtos classificados como perigosos. Os importadores e utilizadores a jusante que colocam misturas em diferentes Estados-Membros têm, assim, que proceder a várias submissões, em diferentes formatos, de informações que são muitas vezes semelhantes.

Para combater esta burocracia excessiva e diminuir os custos associados, a Comissão Europeia publicou um novo Anexo, Anexo VIII, do Regulamento CLP (Reg. (EU) n.º 1272/2008), que visa a harmonização a nível da União Europeia da informação a comunicar relativa às misturas classificadas como perigosas. Esta nova regulamentação vem substituir as regras nacionais existentes para a notificação aos centros antivenenos de misturas

perigosas, e tem como objetivo elevar a qualidade global e disponibilidade da informação sobre misturas perigosas a nível europeu e, assim, apoiar a tarefa de centros antivenenos na resposta a emergências. Permitirá também e pela primeira vez, estatísticas ao nível da UE sobre incidentes por envenenamento, ajudando assim na identificação de prioridades para novas medidas de gestão de riscos.

Os prazos obrigatórios para dar cumprimento ao novo Regulamento são 1 de janeiro de 2020, 2021 e 2024 para a notificação de misturas perigosas fornecidas aos consumidores finais, ao utilizador profissional e ao utilizador industrial, respetivamente. As notificações existentes, efetuadas ao abrigo de regras nacionais anteriores, permanecerão válidas até 1 de Janeiro de 2025, se não forem alteradas até essa data. As empresas terão que adaptar os seus sistemas informáticos e procedimentos internos para gerar os ficheiros eletrónicos (em formato XML) a submeter, bem como gerar o código UFI (Identificador único de fórmula) a incluir no rótulo de todos os produtos classificados como perigosos, de acordo com o regulamento CLP, que colocam no mercado. Este é um código alfanumérico de 16 dígitos que permitirá relacionar de forma inequívoca e rápida o produto que está na embalagem e a informação disponível na base de dados do centro antivenenos, relativa a esse mesmo produto.

A ECHA é responsável pelas ferramentas eletrónicas que dão suporte a este Anexo VIII e pretende ter todas as versões finais disponíveis até 1 de janeiro de 2019. Irá também elaborar guias e materiais de apoio ao cumprimento dos requisitos impostos por este novo documento Regulamento.



NOTÍCIAS BREVES



FORMAÇÃO 2017

CURSO

Corrosão e Proteção de Materiais

4ª EDIÇÃO



Evento nº426

Os elevados custos provocados pela corrosão podem ser minimizados através da implementação adequada de medidas preventivas e corretivas. Para a implementação dessas medidas, é fundamental o conhecimento científico e técnico no domínio da Corrosão e da Proteção de Materiais. Este curso foi criado para reforçar o conhecimento e a formação de profissionais no domínio da Corrosão e da Proteção de Materiais.

DESTINATÁRIOS

Este curso destina-se a profissionais que pretendam aprofundar os conhecimentos e que atuem ou venham a atuar no domínio da corrosão e proteção de materiais. Os formandos devem possuir uma das seguintes qualificações:

- **Formação superior em Ciência e Tecnologia;**
- **Experiência profissional no domínio do curso** (mínimo 3 anos) com 12º ano de escolaridade ou equivalente;
- **Aconselhável domínio básico da língua inglesa.**

COORDENAÇÃO E EQUIPA DE FORMADORES

A coordenação científico-pedagógica é da responsabilidade da DTCPM da SPM.

A equipa de formadores é constituída por :

- **Alda Simões**
(Instituto Superior Técnico)
- **João Salvador Fernandes**
(Instituto Superior Técnico)
- **Jorge Almeida**
(Consultor)
- **Maria João Marques**
(Laboratório Nacional de Energia e Geologia)
- **Teresa C. Diamantino**
(Laboratório Nacional de Energia e Geologia)
- **Teresa Moura e Silva**
(Instituto Superior de Engenharia de Lisboa)
- **Zita Lourenço**
(Zetacorr)

CONTÉUDO PROGRAMÁTICO

O Curso de Corrosão e Proteção de Materiais está organizado por módulos, segundo um desenvolvimento sequencial e com duração total de 32 horas.

- I Custos e fundamentos de corrosão
- II Técnicas de prevenção e proteção de materiais
- III Preparação de superfícies, tratamentos de conversão e revestimentos metálicos
- IV Normalização em corrosão e proteção de materiais
- V Tintas e proteção anticorrosiva por pintura
- VI Corrosividade atmosférica e durabilidade de materiais
- VII Técnicas de microscopia na caracterização de materiais

Formação baseada numa componente teórica de 20 horas e uma componente prática de 12 horas.

LOCAL

LISBOA
Laboratório Nacional de Energia e Geologia
(LNEG – Campus Lumiar) e
Instituto Superior Técnico
(IST – Campus Alameda)

DATA

17 a 20 de outubro de 2017

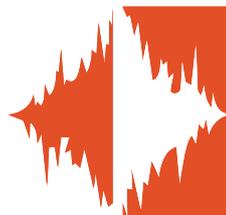
CUSTO

530 Euros
470 Euros (sócios SPM)

Nº MÁXIMO DE INSCRIÇÕES: 15

INSCRIÇÕES ABERTAS

dtcpm@spmateriais.pt
www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao


INFORMAÇÕES

CALENDÁRIO 2017

TÍTULO	LOCAL	DATA	CONTACTOS
68th Annual ISE Meeting	EUA Providence, RI	27 agosto a 1 setembro	http://annual68.ise-online.org/
European Corrosion Congress (EUROCORR 2017 and 20th International Corrosion Congress (ICC) and the Process Safety Congress 2017)	República Checa Praga	3 a 7 setembro	http://www.prague-corrosion-2017.com/
19th YUCORR International Conference (EFC Event Nº 424)	Sérvia Tara Mountain	12 a 15 setembro	yucorr@sitzam.org.rs
EUROMAT 2017	Grécia Thessaloniki	17 a 22 setembro	http://www.euromat2017.fems.eu/
International Conference on Materials "MTECH" (EFC Event Nº 427)	Croácia Zadar	4 a 7 outubro	mtech@mtech.com.hr
Curso de Controlo de Qualidade, Inspeção e Normalização em Corrosão e Protecção de Materiais	Portugal Lisboa	outubro (2 dias)	http://www.spmateriais.pt/corrosaoeaprotecao
Curso de Corrosão e Protecção de Materiais	Portugal Lisboa	17 a 20 outubro	http://www.spmateriais.pt/corrosaoeaprotecao
ISES Solar World Congress 2017	Emirados Árabes Unidos Abu Dhabi	29 outubro a 2 novembro	https://ises.org/news/latest-news/single/artikel/save-the-date-ises-solar-world-congress-2017/
14th International Conference on Functional Energy Materials	EUA Atlanta	6 a 7 dezembro	http://energymaterials.conferenceseries.com
Curso de Técnicas Eletroquímicas em Corrosão	Portugal Lisboa	dezembro (2 dias)	http://www.spmateriais.pt/corrosaoeaprotecao
Corrosion 2018/NACE	USA Phoenix, AZ	15 a 19 abril	calae.mcdermott@nace.org
ICOE International Conference on Ocean Energy	França Normandy	12 a 14 junho	http://www.icoe-conference.com
Eurocorr 2018	Polónia Krakow	9 a 13 setembro	http://eurocorr.org/



INFORMAÇÕES

INSTRUÇÕES
PARA OS AUTORES

TIPOS DE CONTRIBUIÇÕES

Serão considerados para publicação pela Direcção Editorial artigos originais, comunicações breves, artigos de revisão e outros conteúdos especiais (e.g. casos reais, formação) que se integrem no domínio científico da corrosão/degradação e protecção de materiais.

MANUSCRITOS

Os manuscritos podem ser escritos em português, inglês ou espanhol e enviados por e-mail (revista.cpm@lneg.pt). O ficheiro deve ser elaborado em formato de documento "word". Os manuscritos não devem exceder 25 páginas A4, incluindo tabelas e figuras, com espaçamento duplo entre linhas e escritos no tipo e tamanho de letra "Arial 12". As margens das folhas devem ter uma dimensão de 2,0 cm. A paginação deve ser feita de forma sequencial, incluindo a primeira página e ao centro.

Os artigos devem ter, por ordem sequencial, os seguintes itens:

- **Título** curto e explícito, com letra a negrito, em maiúsculas e com dimensão 12.

- **Autores** (texto centrado) com asterisco indicando o autor a quem deve ser dirigida a correspondência. A afiliação deve ser indicada para todos os autores e incluir o nome da instituição a três níveis (Ex: Universidade, Faculdade e Departamento/Centro), o código postal, a cidade, o país e o endereço de e-mail. No caso do autor de correspondência, deverá acrescentar-se a respectiva morada completa. A afiliação deve ser numerada e colocada sequencialmente em nota de pé de página ((1), (2),...).

- O **Resumo** não pode exceder 125 palavras e com espaçamento simples entre linhas.

- As **Palavras-chave** (máximo 6 palavras) com texto a negrito, em itálico e alinhado à esquerda. Se o manuscrito for escrito em Inglês ou Espanhol, os autores devem acrescentar o título, resumo e palavras-chave em Português. Se for escrito em Português os autores devem escrever o título, resumo e palavras-chave em Inglês.

- Na **Introdução** os autores devem enquadrar adequadamente o artigo no seu contexto científico ou tecnológico, bem como o objectivo do trabalho. Por exemplo, devem indicar, de forma resumida e com referências, qual a literatura existente nessa área específica, evidenciando desse modo a contribuição do artigo para o conhecimento.

- Nos itens **Metodologias Experimentais, Resultados e Discussão** todas as unidades devem ser especificadas de acordo com o sistema SI. As figuras e as tabelas devem ser apresentadas centradas no texto, de um modo claro e, tanto quanto possível, compreensíveis sem ter de recorrer a outra informação. Os cabeçalhos das tabelas devem ser centrados e a negrito. Todos os gráficos, desenhos, fotografias e simbologia especial deverão ser apresentados em boa qualidade (600 dpi) e enviados separadamente do

documento "Word" em formato jpg, bmp ou tif. As figuras devem ser legendadas como "Fig.".

- Os manuscritos devem terminar com conclusões claras, exceto nos casos onde isso não é apropriado (e.g. artigos de revisão).

- Os **Agradecimentos** não devem exceder 5 linhas com tamanho de letra 10.

- As **Referências** devem ser numeradas sequencialmente, tal como surgem no texto, entre parênteses rectos [1] e apresentadas no fim do manuscrito, incluindo sempre os autores, o título do trabalho referido (ou livro), o título da revista em itálico, abreviado, seguido do número do volume, páginas e ano de publicação entre parênteses ou, no caso dos livros, o editor, a cidade e o ano.

As abreviaturas das revistas devem estar de acordo com as seguintes indicações:

Index Medicus journal abbreviations:

<http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lji.html>;

List of title word abbreviations:

<http://www.issn.org/2-22661-LTWA-online.php>;

CAS (Chemical Abstracts Service):

<http://www.cas.org/sent.html>.

EXEMPLO:

Revistas:

[63] D. Wang and G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.*, 64, 327- 338 (2009).

Livros:

[64] E. Almeida (Corrosão Atmosférica do Aço), in *Corrosão Atmosférica. Mapas de Portugal* (M. E. M. Almeida e M. G. S. Ferreira, ed.), INETI/IMP/LTR, Lisboa, Portugal, pp. 15-38 (1997).

"Proceedings":

[65] C. Arroyave, F. Echeverria and F. Herrera (NO₂ Measurements in Atmospheric Corrosion Studies) in *Proceedings of Symposium on Outdoor Atmospheric Corrosion*, May, Phoenix, USA (2001).

Normas:

[66] ISO 9227: 2012. (Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests), ISO, Geneve, Switzerland (2012).

Os títulos mencionados anteriormente devem ser escritos a negrito, com o texto alinhado à esquerda, numerados e em maiúsculas (e.g. **1. INTRODUÇÃO, 2. METODOLOGIAS**, etc.).

Todos os manuscritos submetidos para publicação serão enviados à avaliação por pares. Uma vez recebido o manuscrito, a Direcção Editorial reserva-se o direito de indicar aos autores qualquer outra recomendação aqui não mencionada. Os autores devem verificar cuidadosamente as provas e enviar as versões corrigidas por e-mail (revista.cpm@lneg.pt), durante os dois dias imediatos ao da recepção das referidas provas.