



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO TECNOLÓGICO
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

TESE DE DOUTORADO

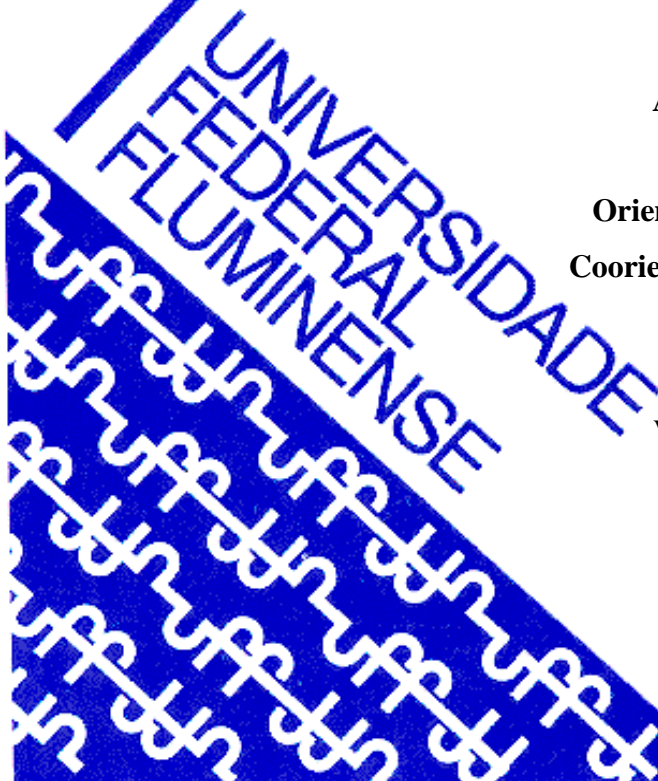
***“AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA VARIAÇÃO DO
TEOR DE ZINCO NAS PROPRIEDADES DAS
LIGAS METÁLICAS BIOCAMPATÍVEIS DO
SISTEMA Mg-Zn-Mn-Ca”***

Aluno: Márcio Teodoro Fernandes

Orientador: Prof. Dr. Claudinei dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. José Adilson de Castro

Volta Redonda- RJ, março de 2020



Márcio Teodoro Fernandes

**" AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA VARIAÇÃO DO TEOR DE ZINCO NAS
PROPRIEDADES DAS LIGAS METÁLICAS BIOCAMPATÍVEIS
DO SISTEMA Mg-Zn-Mn-Ca "**

Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais

Linha de Pesquisa: Biomateriais

Tese de doutorado apresentada ao curso de
Doutorado em Metalurgia da Universidade Federal
Fluminense, como requisito parcial para obtenção
do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica.

Orientador:

Prof. Dr. – Claudinei dos Santos

Co- Orientador:

Prof. Dr. – José Adilson de Castro

Volta Redonda

2020

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

F363a Fernandes, Márcio Teodoro
Avaliação dos efeitos da variação do teor de zinco nas propriedades das ligas metálicas biocompatíveis do sistema Mg-Zn-Mn-Ca / Márcio Teodoro Fernandes ; Claudinei dos Santos, orientador ; José Adilson de Castro, coorientador. Volta Redonda, 2020.
122 f. : il.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2020.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2020.d.84651393772>

1. Liga de Magnésio. 2. Bio corrosão. 3. Produção intelectual. I. Santos, Claudinei dos, orientador. II. Castro, José Adilson de, coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

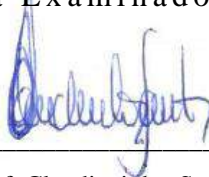
CDD -

Márcio Teodoro Fernandes

" *AValiação dos efeitos da variação do teor de zinco nas propriedades das ligas metálicas biocompatíveis do sistema Mg-Zn-Mn-Ca* "

Aprovada em 12 de março de 2020.

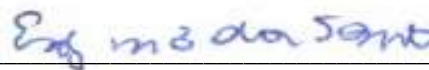
Banca Examinadora:



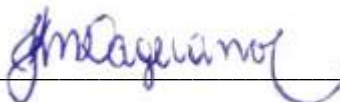
Orientador: Prof. Claudinei dos Santos, D. Sc.
PPGEM-UFF/UERJ-FAT Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Prof.^a Fabiane Roberta Freitas da Silva, D. Sc.
EEIMVR- UFF- Universidade Federal Fluminense



Prof.^a Ésoly Madeleine Bento dos Santos, D. Sc.
EEIMVR- UFF- Universidade Federal Fluminense



Prof.^a Juliana Kelmy Macário Barboza Daguano, D. Sc.
UFABC- Universidade Federal do ABC



Prof.^a Sinara Borborema, D. Sc.
UERJ-FAT Universidade Estadual do Rio de Janeiro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, aos amigos que me incentivaram, aos professores e educadores que trabalham por uma nação mais justa e consciente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar a oportunidade de contemplar a maravilhosa experiência de viver e principalmente por me socorrer nas horas mais difíceis.

Agradeço infinitamente à minha família. Em especial, à minha esposa Maria Bernardete Teixeira Fernandes, à minha filha Mariana Teodoro Fernandes, ao meu filho Bruno Teodoro Fernandes, à minha cunhada Ane Caroline Teixeira, ao meu irmão Marcelo Teodoro, às minhas irmãs Marinêz e Marcia Teodoro e aos meus amigos Anderson Vergílio, Carlos Magno, Leonardo Martins, Jorge Alberto, Patrícia e Pricíla Nilo, enfim, a todos pela paciência, incentivo e apoio.

A meu orientador, professor Dr. Claudinei dos Santos e ao meu coorientador professor Dr. José Adilson. Muito obrigado por toda dedicação, paciência e amizade.

Aos professores e funcionários do PPGEM-UFF que contribuíram para o desenvolvimento e conclusão desse projeto e ao Coordenador Prof. Dr. José Adilson de Castro.

Aos Amigos da CSN – Companhia Siderúrgica Nacional, que colaboram com esse estudo em nome do Engenheiro Evaldo Diniz mestrando da PPGEM-UFF.

Aos amigos da FNF – Fundação de Não Ferrosos, que me apoiaram durante os estudos, em nome de Francisco, Gerente Operacional, e ao meu amigo Ricardo Maroclo e sua família.

Aos amigos da TED Metais, em nome de Leonardo Tedeschi que colaboram com o fornecimento de matéria prima.

Aos amigos da RIMA Industrial SA, em nome de Paulo Henrique S. Aguiar que colaboraram com o fornecimento de matéria prima.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Por fim, a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a conclusão deste trabalho.

1.	INTRODUÇÃO	23
2.	RELEVÂNCIA DA TESE E OBJETIVOS	26
2.1.	Relevância do Presente Trabalho	26
2.2.	Objetivos Específicos	26
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1.	Cristalografia e Mineralogia do Magnésio	27
3.2.	Ligas de Magnésio	29
3.3.	Materiais Biomédicos	33
3.4.	Fatores que Influenciam na Biocorrosão.	34
3.5.	Corrosão no Magnésio	41
3.6.	Fusão de Ligas de Magnésio	46
3.7.	Tratamento Térmico em Ligas de Magnésio	49
3.7.1.	Tratamento Térmico de Precipitação por Solubilização	50
3.7.2.	Tratamento Térmico de Precipitação por Envelhecimento	50
3.8.	Tratamento Térmico em Ligas de Magnésio-Zinco por Solubilização	53
3.9.	Nanoindentação Instrumentada	57
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1.	Matéria Prima para Fusão da Liga de Magnésio	64
4.1.1.	Lingote de Magnésio	64
4.1.2.	Cálcio Metálico	65
4.1.3.	Zinco Metálico	65
4.2.	Sais para Cobertura do Banho Metálico da Fusão	65
4.3.	Fusão e Obtenção da Amostra	67
4.4.	Recozimento das Ligas Fundidas	69
4.5.	Ensaio de Caracterização das Amostras	70
4.5.1.	Microestrutural - Preparação das Amostras	70
4.5.2.	Microestrutural - Cálculo da Fração Volumétrica da Segunda Fase da Liga	71
4.5.3.	Microestrutural - Cálculo do Tamanho de Grão (ASTM E112-13)	71
4.5.4.	Microestrutural - Difração de Raios X	73

4.5.5. Microestrutural - Microscopia Eletrônica	73
4.5.6. Mecânica - Medição de Microdureza Dureza Vickers	74
4.5.7. Mecânica - Medição de Dureza no Ultramicrodurômetro	74
4.5.8. Corrosão - Perda de Massa e Evolução de Hidrogênio	76
4.5.9. Corrosão – Polarização e Potencial em Circuito Aberto	78
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1. Ligas Obtidas Pós Fusão (L2 e L4)	80
5.2. Caracterização Microestrutural das Ligas de Mg, L2, L2R, L4 e L4R.	82
5.3. Ensaio de Corrosão em SBF.	89
5.4. Ensaio Eletroquímico	100
5.4. Microdureza Vickers.	103
5.5. Nanoindentação das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R.	103
6. CONCLUSÕES	107
7. sugestões para trabalhos futuros	109
8. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	110
9. ANEXOS	118
9.1. Fluxograma de Processamento das Ligas Mg-Zn-Mn-Ca	119
9.2. Comparativo de Vários Autores das Taxas de Degradação em mm/ano, (Lu Y. 2014) (Wei L. 2020).	120
9.3.. Simulação Gráfica da Icorr da Curva do Ensaio Eletroquímico da Yu Lu para o Tratamento de 400 °C por 24 horas	121
9.4. Microdureza Vickers X Ultramicrodureza Vickers	122

FIGURA

Figura 1 - Célula unitária do magnésio (a), principais planos da direção [1210] (b), principais planos da direção [1100] (c) e principais direções, adaptado (Lu Y. 2014).	27
Figura 2 – Comparativo de resistência de resistência a tração de liga Mg-3Mn fundida e extrudada em diferentes temperaturas, adaptado (Yu Z. 2018).	31
Figura 3 - Resultados obtidos por Yu Lu em liga MZX30, A) taxa de degradação em função do tamanho de grão e fração volumétrica da segunda fase, B) taxa de degradação em função do tamanho da fração volumétrica da segunda fase e tratamento térmico, C) taxa de degradação em função do tamanho de grão e tratamento térmico, adaptado (Lu Y. 2014).	32
Figura 4 - Conclusões dos resultados obtidos por Yu Lu em liga MZX30, adaptado (Lu Y. 2014)	33
Figura 5 - Seção isotérmica do sistema Mg-Zn-Ca, a 335 °C, adaptado (Denkena B. 2007).	34
Figura 6 - Relação de dureza e tamanho de grão, aplicado a relação de Hall-Pech, adaptado (Seung H.C.P. 2003).	36
Figura 7 -Microestrutura das ligas fundidas de Mg-Mn-Zn e seus tamanhos de grãos no detalhe em azul. (a) Mg-1Mn-1Zn, (b) Mg-1Mn-2Zn, (c) Mg-1Mn-3Zn, adaptado (Zhang E. 2009).	38
Figura 8 - Propriedades mecânicas das ligas fundidas e extrudadas de Mg-Mn-Zn. Variando-se o teor de zinco, LE (limite de escoamento) e LRT (limite de resistência à tração); adaptado (Zhang E. 2009).	39
Figura 9 - Curvas de Tensão/Deformação de ligas de magnésio com adição de cálcio e zinco, resultado para três amostras: (a) HP Mg, (b) liga Mg-1Zn e (c) liga Mg-2Zn-0,2Ca, adaptado (Bian D. 2016).	40
Figura 10 - Perda de magnésio em função do tempo (a) e perdas de magnésio em função do tempo ^{1/2} e a equação de linearização dos resultados, adaptado (Chen Y. 2010).	43
Figura 11 - Curvas de polarização obtidas para ligas Mg-Zn, variando de 2 a 5% em peso nos teores de zinco em solução de (NaCl), adaptado (Song Y. 2012)	43
Figura 12 - Potencial em circuito aberto para a liga Mg-3,0Zn-0,2Ca variando-se tempo e temperatura dos tratamentos térmicos, adaptado (Lu Y. 2014).	45
Figura 13 - Polarização para a liga Mg-3,0Zn-0,2Ca variando-se tempo e temperatura dos tratamentos térmicos, adaptado (Lu Y. 2014).	45
Figura 14 - a) Forno centrífugo Titancast 700 VAC, b) câmara do forno centrífugo tomada pelo conjunto molde + cadinho, (c) desenho do molde utilizado e (d,e) fotos das cunhas produzidas em forno centrífugo, adaptado (Danez G. P. 2011).	47
Figura 15 - Aparato de fusão preparado por Yu Lu, 1) câmara de vácuo, 2 e 3) sistema de vácuo, 4) sistema de rotação do cadinho, adaptado (Lu Y. 2014)	48
Figura 16 - Esquema de Temperatura x Tempo para tratamentos térmicos de Solubilização e Precipitação, adaptado (Callister W. D. 2014).	49

Figura 17 - Variação de dureza em função de envelhecimento na temperatura de 100 °C para liga magnésio e zinco (Zx) e liga magnésio, zinco e cério (ZExx), adaptado (Lin J. 2014).....	51
Figura 18 - Morfologia dos precipitados de resultantes de solução sólida super saturada de Zn em Mg (a) e esquema de decomposição da SSSS (b), adaptado (Lu Y. 2014).....	52
Figura 19 - Microscopia óptica (a) Z3 (Mg-3Zn) Fundida e (b) Z3 (Mg-3Zn) solubilizada (310 °C por 24 hora), adaptado (Lu Y. 2014).....	53
Figura 20 - Microscopia Eletrônica de Varredura (a) Z3 (Mg-3Zn) Fundida, (b) Z3 (Mg-3Zn) solubilizada (310 °C por 24 hora) e (c) Morfologia da segunda fase, adaptado (Lu Y. 2014)	53
Figura 21 - Microscopia Eletrônica de Transmissão, Mg-2,4Zn envelhecida durante 100 horas a 160 °C (a), [31], Mg-4Zn envelhecida durante 168 horas a 100 °C (b) e (c), adaptado (Langelier B. 2015).....	54
Figura 22 – Difratogramas de raio-X, de ligas de Mg-Zn. Picos relativos as fases α -Mg, MgZn, MgZn ₂ e Zn (a) e Picos relativos as fases α -Mg e MgZn ₂ (b), adaptado (Yan Y. 2017) (Wang J. 2011).....	55
Figura 23 - MEV, liga MZX30 a) estado bruto de fusão, b) 310 °C por 24 horas, c) 360 °C por 24 horas, d) 400 °C por 24 horas, e) 420 °C por 24 horas, f) 420 °C por 48 horas, g) 450 °C por 24 horas, b) 450 °C por 48 horas, adaptado (Lu Y. 2014).....	56
Figura 24 - Esquema típico de um sistema de indentação instrumentada, adaptado (Taylor A. F. 2010).	57
Figura 25 - Curva força em função da profundidade de indentação resultante de um ensaio de nanoindentação instrumentada, (SHIMADZU 2009).....	58
Figura 26 - Indentação resultante de um ensaio de nanoindentação instrumentada, adaptado (SHIMADZU 2009).	62
Figura 27 – Fluxograma de Materiais e Métodos descrevendo as etapas e ensaios, Autor	63
Figura 28 – Zinco metálico em lâminas da empresa Fundição de Não Ferrosos (a) e espectrômetro Manual NITON (b), autor.....	65
Figura 29 -Carga metálica com cobertura salina (a) e Disposição da carga metálica em cadinho de carbetto de silício (b), autor.....	66
Figura 30 - Forno de fusão a indução de modelo Pillar MK8 300KW, FNF – Fundição de Não Ferrosos, transformador (a), sistema de exaustão conversor (c), autor.	67
Figura 31 - Curva de potência e temperatura em função do tempo na fusão, autor.....	67
Figura 32 – Posicionamento da carga dentro do forno (a), fusão protegida com os gases da carga salina (b), medição de temperatura (c), resfriamento ao ar da liga Mg-Zn-Ca na fusão (d), Carga em fusão com proteção da atmosfera de proteção (e), autor.	68
Figura 33 – Lingote com escória (a) e sem escória (b) da liga Mg-Zn-Ca e pronta para retirada de amostras, autor.	69
Figura 34 - Curva de tratamento térmico pós fusão em forno BRASIMET R 250 5, autor.	69

Figura 35 - cálculo da fração volumétrica da segunda fase na amostra Z2 com auxílio do software Image J, autor.	71
Figura 36 - Grade para cálculo de tamanho de grão através do Método de Intercepto ASTM E112, autor.	72
Figura 37 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV - ZEISS EVO-10) utilizado para as análises microestruturais descritas nesse trabalho, autor.	73
Figura 38 - Microdurômetro modelo HMV-2T utilizado na medição da dureza Vickers, autor.	74
Figura 39 - Ultramicrodurômetro Shimadzu DUH-211S com uso de indentador do tipo Vickers, autor.	75
Figura 40 - Aparato para ensaio de evolução de hidrogênio, um(a) funil de vidro (60 ml haste curta), (b) rolha de borracha de borracha de (20mm de diâmetro), (c) Becker (250 ml), (d) proveta milimetrada (50 ml), (e) recipiente de 50x20x7 cm de vidro para aquecimento da solução, (f) termostato digital W1209 com histerese de 2 °C, (g) aquecedor resistência de 500W e (h) amostra, autor.	77
Figura 41 - Aparato para ensaio de eletro químico (a) eletrodo referência, (b) eletrodo com amostra, (c) eletrodo de platina, d) proveta milimetrada (50 ml), e) recipiente de 50x20x7 cm de vidro para aquecimento da solução, f) termostato digital W1209 com histerese de 2 °C, g) aquecedor resistência de 500W, em amarelo solução de Kokubo e em azul água natural, autor.	79
Figura 42 -Imagens da microscopia ópticas, no microscópio NIKON LV150, obtidas com aumento de 50 vezes: (a) liga de magnésio, (b) L2 liga de com 2% de zinco, (c) L2R liga com 2% de zinco e recozida, (d) liga com 4% de zinco, liga com 4% de zinco e recozida, autor.	84
Figura 43 - Tamanho de grão da liga de magnésio e das ligas fundidas e tratadas termicamente, autor.	85
Figura 44 -Fração de fase secundária nas ligas fundidas e recozidas, autor.	86
Figura 45 - Microscopia eletrônica das ligas fundidas L2 e L4 (a) e (b) e das recozidas L2R e L4R, no MEV-ZEISS EVO-10, 20 kV/SE1/100 vezes, autor.	87
Figura 46 - Análise da segunda fase apresentadas com a fusão das ligas, autor.	87
Figura 47 - Digrama binário Mg-Zn, Adaptado (Lu Y. 2014).	89
Figura 48 - Perdas de magnésio (mg/cm ²) das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R em função do tempo (h), nas dez primeiras horas, autor.	90
Figura 49 - Perdas de magnésio (mg/cm ²) das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R em função do tempo (h), de 24 a 240 horas, autor.	91
Figura 50 - Evolução do hidrogênio durante o ensaio de imersão em solução de Kokubo durante 240 horas para as ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R, autor.	91
Figura 51 - Perdas de magnésio (mg/cm ²) das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R em função do tempo (h ^{1/2}) e a linearização dos resultados , autor.	92
Figura 52 - Morfologia das amostras Mg (a), L2 (b), L2R (c), L4 (d) e L4R (e) após ensaio de imersão em solução de Kokubo por 240 horas, autor.	95

Figura 53 -MEV da morfologia das amostras L4 (a) e L4R (b) após ensaio de imersão em solução de Kokubo por 240 horas, autor.	96
Figura 54 - EDS dos produtos de corrosão do ensaio de imersão em SBF da liga L4R, autor.....	97
Figura 55 - Difratoograma de raio X da liga L4R após teste de degradação os picos de $Mg(OH)_2$, da superfície após 240 horas em SBF, autor.	98
Figura 56 - Potencial em circuito aberto das ligas Mg, L2, L2R, L4, L4R em solução de kokubo para 3600 segundos a temperatura de 36,5 °C, autor.	100
Figura 57 - Curvas de Polarização das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R em solução de Kokubo a 36,5 °C, autor .	101
Figura 58 -Resultados de i_{corr} e tamanho de grão das ligas Mg, L2, L2r, L4 e L4R, (a) aplicação dos resultados a Equação (2) e (b) tamanho de grão e i_{corr} em função das ligas do estudo, autor.....	102
Figura 59 - Microdureza Vickers das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R, autor.	103
Figura 60 – Curvas de profundidade de penetração de carga de penetração das ligas (valore médios) Mg, L2, L2R, L4 e L4R em ensaio de Nanoindentação, autor.	103
Figura 61 - Relação entre tamanho de grão e Hit das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R, (a) com aplicação da lei de Hall-Petch e (b) gráfico de tamanho de grão/Hit em função da liga obtida, autor.	105

TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do Magnésio, adaptada (Danez G. P. 2011)	30
Tabela 2 - Propriedades materiais biomédicos, adaptada (Denkena B. 2007).....	33
Tabela 3 - Concentração de íons e pH no Plasma sanguíneo e outras soluções (mM) (Jalota S. 2008).	42
Tabela 4 - Resultados da polarização das ligas Mg-xZn, com análise de Tafel para E_{corr} (V) e i_{corr} . (Song Y. 2012).	44
Tabela 5 - Sais de proteção para fusão de ligas a base de magnésio (ASM International Handbook Committee 2010).....	46
Tabela 6 - Resultados tratamento, fração da segunda fase e tamanho de grão, Liga MZX30 (Lu Y. 2014).	57
Tabela 7 - Composição da ligas utilizadas na fusão das ligas objetos desse estudo, autor.	64
Tabela 8 - Carga metálica para fusão da liga Mg-Zn-Ca, autor.....	66
Tabela 9 - Carga salina para fusão da liga Mg-Zn-Ca (ASM International Handbook Committee 2010)	66
Tabela 10 - Ensaio de Caracterização após cada etapa de processamento, autor.....	70
Tabela 11 - Ataques químicos para preparação metalográfica, adaptado (Denkena B. 2007).	70
Tabela 12 - Quantidades de reagentes usados na formação da solução de Kokubo, autor.	76
Tabela 13 - Amostras analisadas e suas respectivas áreas expostas, autor.	78
Tabela 14 -Composições químicas das matérias primas e das ligas obtidas na fusão indutiva, autor	80
Tabela 15 - Cargas metálicas carregadas e obtidas para a Ligas L2 e seus rendimentos metálicos.	81
Tabela 16 - Cargas metálicas carregadas e obtidas para a Ligas L4 e seus rendimentos metálicos.	81
Tabela 17 -Tamanho de grão da liga de magnésio e das ligas obtidas e recozidas, autor.	84
Tabela 18 - Fração da segunda fase das ligas obtidas e das ligas recozidas, autor.	85
Tabela 19 - linearização do comportamento de perda de massa em função do tempo($h^{1/2}$)	93
Tabela 20 - Resultados dos ensaios eletroquímicos em solução de Kokubo a 36,5 °C, autor.	101
Tabela 21 - Deformações das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R em ensaio de Nanoindentação para carga de 253 mN.	104
Tabela 22 - Resultados da caraterização mecânica por Nanoindentação das ligas Mg, L2, L2R, L4, L4R, autor	104

Lista de Símbolos

Al	Alumínio
A_p	Área de contato
ASM	<i>American Society for Materials</i>
BaCl ₂	Cloreto de bário
Ca	Cálcio
Ca ₂ Cl	Cloreto de Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaF ₂	Fluoreto de cálcio
Ce	Cério
C_{it}	Fluência de endentação
Cl	Cloro
CM _C	Metálica carregada
CM _O	Carga metálica obtida
C _o	Composição inicial
CO ₂	Gás carbônico
Cu	Cobre
DHV-1	Dureza obtida no ponto de profundidade máxima (h_{max})
DHV-2	Dureza obtida profundidade de indentação associada a recuperação elástica (h_r)
DRX	Difração de Raios X
EBSS	Earle's balanced salt solution
HBSS	Hank's balanced salt solution
E_{corr}	Potencial de Corrosão
EDS	Espectroscopia por energia
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
E_i	módulo de Elasticidade do indentador
E_{it}	Valores similares ao módulo de Young
E_r	Energia recuperável
E_t	Energia total
ETH	Tensão de feixe de elétron

Fe	Ferro
FeO	Óxido de ferro
F_{\max}	Força máxima aplicada
g/cm^3	Grama por centímetro cúbico
Gd	Gadolínio
Gf	Grama força
GPa	Giga Pascal
Gs	<i>Grain size</i>
h_1	Profundidade (μm) da indentação no início de aplicação da força máxima
H_2	Gás hidrogênio
h_2	Ponto de estabilização da profundidade (μm) de indentação durante aplicação da força máxima
HC	Hexagonal Compacta
h_c	Profundidade de endentação
HCl	Ácido clorídrico
HCO^{3-}	Bicarbonato
HCP	Hexagonal compacta
h_e	Deformação Elástica
Hit	Dureza da endentação
h_{\max}	Profundidade máxima de endentação
H_p	Deformação Plástica
h_r	ponto de interseção da reta tangente a curva de descarregamento
h_t	Deformação Total
HV	Dureza Vickers
HV	Vickers
HV*	Dureza Vickers associada a dureza de Indentação Hit
Hz	Hertz
ICEEx	Instituto de Ciências Ex
I_{corr}	Corrente de corrosão
ICP	Inductively Coupled Plasma
K	Potássio

$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	Dipotássico fosfato de hidrogênio
KCl	Cloreto de Potássio
Kgf	Quilograma força
kW	Quilowatts
L	Litro
L2	Liga magnésio/zinco/manganês/cálcio com 2% de Zinco
L4	Liga magnésio/zinco/manganês/cálcio com 4% de Zinco
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico Varredura
Mg	Magnésio
Mg	Miligrama
$Mg(OH)_2$	Hidróxido de magnésio
MgO	Óxido de magnésio
mM	Milimol
mMol/L	Milimol por litro
Mn	Manganês
$mN/\mu m^2$	Milineutron
$MnCO_3$	Carbonato de manganês
MPa	Megapascal
mV	Milivolts
MZ3	Liga magnésio com 3% de zinco
MZX30	Liga magnésio/zinco 3% /cálcio < que 1%
N_2	Gás nitrogênio
Na_2SO_4	Sulfato de Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
$NaHCO_3$	Bicarbonato de Sódio
Ni	Níquel
OCP	<i>Open Circuit Potential</i>
P	Fósforo
PCEA	Pressão em Canais Equiaxiais

pH	Potencial de hidrogenação
PPGEM-UFF	Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense
Ppm	Parte por milhão
R	Rendimento metálico
S	Rigidez do contato entre o indentador e a amostra
SBF	<i>Simulated Body Fluid</i>
SE1	Sinal de elétrons secundários
SF ₆	Hexafluoreto de enxofre
SiC	Carboneto de silício
SO ₄ ²⁻	Sulfato
T	Temperatura
TG _{amostra}	Tamanho de grão da amostra
TG _{médio}	Tamanho de grão médio
TRIS	Hidroximetil aminometano
WD	Distância de trabalho
W _t	Trabalho mecânico total
Y	Ítrio
Z2	Liga magnésio zinco (2%)
ZE	Liga de Magnésio zinco e terras raras
Zn	Zinco
Zr	Zircônio
α-Mg	Magnésio metálico fase alfa
B	MgZn
β' ₁	Mg ₄ Zn ₇
β' ₂	MgZn ₂
η _{it}	Razão entre energia recuperável (E _r) e energia total (E _t)
μA/cm ²	Microampère por centímetro quadrado
μg / L	Micrograma por litro
Mm	Micrometro
Ni	coeficientes de Poisson do indentador

Ns	coeficientes de Poisson da amostra
σ_0	Tensão limite de escoamento inicial
σ_s	Tensão limite de escoamento
#	Mesh
%	Porcentagem
$((\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2)$	Tris – Hidroximetil aminometano
$(\text{CO}_3)^{2-}$	Carbonatos
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius

RESUMO

A aplicação das ligas a base de magnésio como biomaterial vem crescendo cada vez mais por elas possuírem características que as aproximam dos tecidos ósseos, como baixo módulo de elasticidade e baixa densidade, além de apresentarem, também, boas ductilidade e resistência mecânica e excelente biocompatibilidade. Neste trabalho, propõe-se a obtenção de ligas biocompatíveis do sistema Mg-Zn-Mn-Ca por fusão indutiva em fornos de alta potência com proteção de sais alcalinos. A fusão utilizou o forno Pillar MK* 300 kW, 1200Hz e deu origem às ligas que são objeto desse estudo, L2 (Mg-2Zn-0,2Mn-0,2Ca) e L4 (Mg-4Zn-0,2Mn-0,2Ca) que, tratadas por 24 hora à temperatura de 400 °C, deram origem às ligas L2R e L4R. As análises químicas foram realizadas utilizando a técnica de espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP – OES). As microscopias: eletrônica e óptica e os ensaios de raios X foram utilizados para a caracterização metalúrgica. Os ensaios de microdureza e os ensaios de Nanoindentação definiram as propriedades mecânicas. As propriedades corrosivas foram definidas com os ensaios de perda de massa, de evolução de hidrogênio, de potencial em circuito aberto e polarização em SBF (*Simulated Body Fluid*). Os resultados obtidos evoluíram da liga L2 para liga L4R da seguinte forma: o tamanho de grão reduziu de 203 para 83 μm , a dureza incrementou de 39 para 67 HV, a taxa de degradação reduziu de 8,9 para 5,05 mg/cm^2 em 240 horas em SBF. Conclui-se que as ligas apresentam uma boa resposta na evolução das propriedades corrosivas em condições que simulam as do corpo humano, evolução que também é notória nas propriedades mecânicas conforme o teor de zinco é incrementado e conforme são tratadas termicamente.

Palavras-chave: Fusão Indutiva, Liga de Magnésio, Nanoindentação, Zinco, Manganês, Cálcio.

ABSTRACT

The application of magnesium based alloys as a biomaterial has been growing more and more because they have characteristics that bring them closer to bone tissues, such as low modulus of elasticity and low density, in addition to presenting good ductility and mechanical resistance and excellent biocompatibility. In this work, it is proposed to obtain biocompatible alloys from the Mg-Zn-Mn-Ca system by inductive fusion in high power furnaces with alkaline salt protection. The fusion used the Pillar MK* 300 kW, 1200Hz furnace and gave rise to the alloys that are the object of this study, L2 (Mg-2Zn-0.2Mn-0.2Ca) and L4 (Mg-4Zn-0.2Mn-0.2Ca) which, treated for 24 hours at a temperature of 400 °C, gave rise to L2R and L4R alloys. Chemical analyses were performed using the optical emission spectroscopy technique with inductively coupled plasma (ICP - OES). Electron and optical microscopy and X-ray assays were used for metallurgical characterization. Microhardness tests and ultra microhardness tests defined the mechanical properties. The corrosive properties were defined with the tests of loss of mass, evolution of hydrogen, open circuit potential and polarization in SBF (Simulated Body Fluid). The results obtained evolved from L2 alloy to L4R alloy as follows: grain size reduced from 203 to 83 μm , hardness increased from 39 to 67 HV, degradation rate reduced from 8.9 to 5.05 mg/cm^2 in 240 hours in SBF. It is concluded that alloys present a good response in the evolution of corrosive properties in conditions that simulate those of the human body, an evolution that is also noticeable in the mechanical properties as the zinc content is increased and as they are thermally treated.

Keywords: Inductive Fusion, Magnesium Alloy, Nanoindentation, Zinc, Manganese, Calcium.

1. INTRODUÇÃO

Ligas à base de magnésio como um novo tipo de material biomédico têm atraído cada vez mais atenção devido às suas propriedades, como baixo módulo de Young, baixa densidade, boa ductilidade e resistência mecânica, excelente biocompatibilidade e biodegradabilidade (K. V.-L. Witte F. 2005) (Gu X.N. 2010).

Anualmente milhões de pessoas sofrem lesões ósseas causadas por acidentes ou doenças e por vezes os tratamentos demandam a intervenção com materiais externos como biomateriais para que a recuperação completa seja alcançada (Janbozorgi M. 2019). As ligas de magnésio (Mg) podem se encaixar nessas aplicações pois implantes de Mg podem se degradar em ambiente biológico após um certo tempo de uso funcional, de forma se adequar a recuperação do paciente (Li N. 2013) (Cha P.R. 2013).

Esses biomateriais possuem demanda crescente, existindo uma maior necessidade de estudos que se dediquem a investigar suas formulações e suas características mecânicas e biológicas. A importância da utilização de um material que possa ser absorvido pelo organismo se sustenta pelo fato de que, após a recuperação de fraturas, é importante reduzir ao máximo novas intervenções cirúrgicas, extremamente inconveniente ao paciente, além de ser oneroso aos sistemas de saúde. E ainda, por vezes, os implantes permanentes podem causar inflamações ou até mesmo rejeição (Denkena B. 2007).

Nesse contexto, as ligas de Mg-Zn-Ca são uma excelente opção pois ambos os elementos são essenciais ao corpo humano (Zhang S. 2010) (Song 2007), além disso, uma demanda diária de Mg no corpo humano é de cerca de 350 mg / dia (Nayak S. 2016). O Zn está associado às atividades de mais de 300 enzimas (Nayak S. 2016) e também estimula a formação óssea e inibe a reabsorção óssea (Yamaguchi M. 1987), Ca está envolvido um papel importante na sinalização celular e é o principal componente do osso (Walker J. 2014). Além disso, trabalhando como ligas Zn melhora o limite tolerante de impurezas (Cha P.R. 2013), a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas (Bi G. 2014) (Cai S. 2012).

Chai et al. (Cha P.R. 2013) encontraram para ligas Mg-3Ca-xZn (% em peso) que aumentando o teor de Zn para mais de 0,5% em peso, quase nenhuma corrosão ocorreu durante

testes de imersão de aproximadamente 300 horas. Os cliques hemostáticos projetados com a liga Mg-3Zn-0,2Ca (% em peso) foram ligados com sucesso a artéria carótida e nenhum vazamento de sangue ocorreu após a cirurgia. Portanto, durante a degradação desses cliques, sem inflamação dos tecidos ao redor dos cliques e também uma pequena quantidade de gás H₂ foi observada formação (Ding P. 2019).

Em um teste dinâmico para simular as condições fisiológicas enfrentadas por stents implantados nas artérias coronárias, uma liga de Mg-6Zn (% em peso) exibiu uma rápida degradação de corrosão de aproximadamente 250 µm onde a difusão de íon Mg²⁺ e outros íons dominavam o mecanismo de corrosão da (Chen Y. 2010). Além disso, o uso de Mn e Zn como elementos de ligas em ligas de Mg com teores de : 1,2Mn-1,0Zn (% em peso) implantada in vivo, uma rápida formação de novo osso ao redor implante de magnésio auxiliado pela rápida taxa de deposição de fosfato de cálcio foi observado (Xu L. 2006).

A fabricação de ligas de Mg exige vários cuidados especiais pois: o magnésio possui uma grande afinidade química com o oxigênio, portanto deve-se executar a fusão com uma proteção da superfície do banho que poderá ser de argônio (Lu Y. 2014), hexafluoreto de enxofre (SF₆) em mistura com gás carbônico (CO₂) ou gás nitrogênio (N₂) e ainda com uma cobertura em banho de sais (Danez G. P. 2011), em forno com aquecimento por resistência elétrica (Nowosielski R. 2013) ou por indução (Danez G. P. 2011). Pode-se utilizar cadinhos de grafite, ferro fundido ou aço estrutural para fusão da liga, com o cuidado da completa remoção dos óxidos do cadinho de aço.

A literatura apresenta diversos estudos de ligas a base de magnésio biocompatíveis. Os fenômenos que envolvem o comportamento dessas ligas relacionados com a fusão, tratamentos térmicos, processamentos mecânicos, biocorrosão e bioabsorção foram abordados por vários pesquisadores: Witte et. al. estudaram a corrosão em ligas de magnésio com adição de terras raras visando a melhoria de suas propriedades (K. V.-L. Witte F. 2005), Tong et. al. estudaram as variações nas microestruturas de ligas MZX processadas por PCEA: composição mássica contendo 6% de Mg e 0,32% de Ca recebeu uma atenção especial (C. H. Tong L. B. 2009) (Z. M. Tong L. B. 2010), e Gabriela Danez, fundiu ligas de magnésio amorfas (Danez G. P. 2011). Recentemente, J Li e Y. Huang estudaram propriedades mecânicas e microestruturas em ligas de magnésio com 3% de zircônio (Li J. 2014), e Olga Kulyasova estudou as propriedades mecânicas e as microestruturas em ligas Mg-1%Zn-0,13%Ca com grãos ultra refinados (Kulyasova O. 2014), Botta estudou os efeitos do zinco em ligas Mg-Zn-Ca amorfas (Matias T. B. 2016), Yuzhou estudou os efeitos da adição de Ca e Ce em ligas de Mg-Zn-Ca (Du Y. 2016) e Zhang estudou os efeitos do processo *high pressure torsion* (HPT) na corrosão em SBF

(*Simulated Body Fluid*) em ligas Mg-2%Zn-0,24%Ca (Zhang C.Z. 2016). Yu Lu estudou os efeitos de tratamentos térmicos em ligas MZ3 (Mg-3Zn) e MZX30 (Mg-3Zn-<1Ca), onde definiu o comportamento da degradação para essa ligas correlacionando com o tamanho de grão e fração volumétrica da segunda fase (Lu Y. 2014).

Apesar dos resultados promissores das ligas de Mg, uma taxa excessiva de evolução de hidrogênio e resíduos de desgaste ainda existem problemas encontrados em estudos in vivo (K. V.-L. Witte F. 2005) (Hänzi A. C. 2010). Modificações na superfície foram apontados como melhor maneira de corrigir esses problemas (Cui W. 2013) (Y. Z. Liu X. 2013) (Tian P. 2015); no entanto, poucos são os relatos de resultados em relação à capacidade de deformação da superfície, pois as pesquisas concentram-se na adição de revestimentos em ligas de Mg em vez de preparação de substrato. Neste trabalho incluímos uma análise de nanoindentação para análise dos efeitos do Zn contidos na capacidade de deformação da superfície e no comportamento de corrosão de duas ligas de Mg-Zn-Ca-Mn.

Esse trabalho de doutorado tem como objetivo a investigação das variações das propriedades biocorrosivas, de liga Mg-Zn-Ca-MN, correlacionadas com as microestruturas obtidas através de tratamentos térmicos e a variação do teor de zinco. Sendo assim, o objetivo desse trabalho é obter ligas metálicas a partir de metais elementares (Mg, Zn, Mn, Ca) desenvolvendo lingotes metálicos, realizar caracterização microestrutural (microscopia óptica e eletrônica), propriedades mecânicas (dureza Vickers e nanoindentação) e biocorrosão (ensaios eletroquímicos, perda de massa e evolução de hidrogênio) de forma a avaliar os efeitos da variação de zinco, nessas propriedades.

2. RELEVÂNCIA DA TESE E OBJETIVOS

2.1. Relevância do Presente Trabalho

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver ligas de magnésio do sistema Mg-Zn-Mn-Ca e avaliar as variações metalúrgicas, mecânicas e corrosivas em ambiente que simula as condições do corpo humano, em função das variações na composição química partindo de metais elementares na fusão indutiva em forno de alta potência e tratamento térmico de solubilização.

2.2. Objetivos Específicos

- Obtenção das ligas de magnésio com variação dos teores de Zn e suas caracterizações: microestrutural, mecânica e da biocorrosão no estado bruto de fusão;
- Recozimento das ligas e caracterizações: microestrutural, mecânica e da biocorrosão no estado recozido;
- Correlacionar as variações microestruturais, mecânicas com a biodegradação das ligas obtidas, em função dos tratamentos térmicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão aborda tópicos que contribuem com o embasamento teórico e suporte necessários para o direcionamento das etapas desenvolvidas nesse estudo. Aborda-se nesse item características cristalográficas do magnésio e de suas fases resultantes da adição de zinco, resultados obtidos por outros autores, características de ensaios metalográficos, mecânicos e de corrosão para avaliação dos resultados.

3.1. Cristalografia e Mineralogia do Magnésio

Magnésio (Mg) é um metal cuja estrutura cristalina à temperatura ambiente e pressão atmosférica é Hexagonal Compacta (HC). Seus parâmetros de rede são; “a” = 0,32092 nm, “c” = 0,52105 nm, com uma relação c/a igual a 1.6236. O valor da relação c/a real está muito próximo do teórico (1.633). Os principais planos e direções podem ser observados na Figura 1, (Lu Y. 2014).

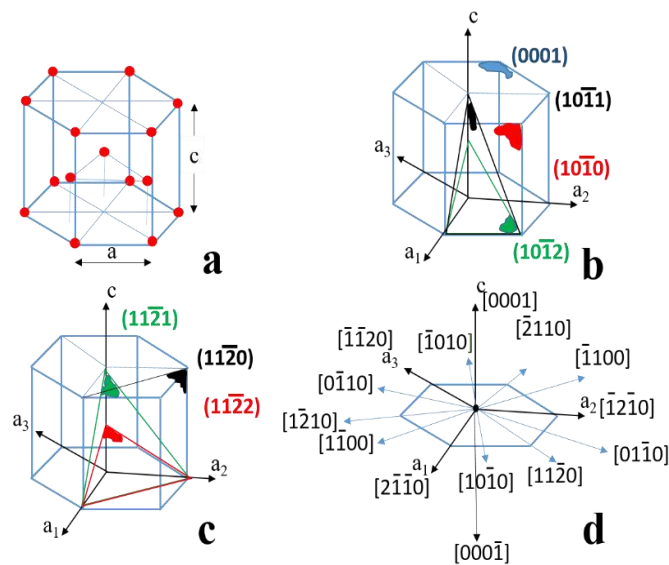


Figura 1 - Célula unitária do magnésio (a), principais planos da direção [1210] (b), principais planos da direção [1100] (c) e principais direções, adaptado (Lu Y. 2014).

O principal minério utilizado para sua extração a magnesita pertencente à família dos carbonatos do grupo da calcita, minerais que têm como unidade aniônica fundamental da estrutura o grupo $(\text{CO}_3)^{2-}$. A ligação desta unidade com os elementos catiônicos é essencialmente iônica (Palache C. 1963). O nome magnesita é uma alusão à sua composição. Contém 47,81% em peso de MgO e 52,19% em peso de CO_2 . Em termos elementares, a composição é a seguinte: 28,83% em peso de magnésio; 14,25% carbono; 56,93% em peso de oxigênio. O peso molecular da fórmula MgCO_3 é 84,31 gramas. O ferro pode substituir o magnésio em grande extensão, porém magnesitas naturais, como regra, são pobres neste elemento. Magnesita com cerca de 9% de FeO em peso é denominada breunnerita; quando ainda mais rica em ferro, transacional para siderita, é a pistomesita. Pequenas quantidades de Ca e Mn são também encontradas, porém, miscibilidade com CaCO_3 e MnCO_3 é limitada (Kostov 1968).

A magnesita submetida a tratamentos térmicos entre 1800 °C a 2100 °C resulta no produto que se denomina comercialmente “magnesita calcinada à morte (dead burned magnesite) ou, mais corretamente, sínter magnésiano ou magnésia sinterizada, Equação (1). Teoricamente a reação que ocorre nos fornos é:



O material assim obtido é isento de CO_2 , não é reativo e o peso específico é bem elevado devido à densificação que ocorre durante o processo, com a eliminação do CO_2 . A magnesita é considerada, em geral, de interesse econômico quando o teor mínimo de MgO na base calcinada atinge o patamar de 85%, além, naturalmente, de outras exigências relativas a sílica, óxido de ferro, cal e alumina, cuja soma não deve exceder, na sua totalidade, a faixa dos 10%, para os produtos menos nobres. É, na sua quase totalidade, destinada à obtenção dos seguintes produtos:

Sínter Magnésiano (ou magnésia calcinada à morte) - resulta do processo de calcinação e sinterização da magnesita, sob condições elevadas de temperatura, em geral da ordem de 1800 °C a 2000 °C. Trata-se de um produto de alta pureza, em geral acima de 90% de MgO, largamente usado na fabricação de produtos refratários básicos que são utilizados no revestimento das paredes internas e abóbadas de caldeiras, de fornos elétricos, fornos de soleira aberta, fornos rotativos, conversores a oxigênio, etc., das indústrias do aço, do cimento e do vidro. Magnésia Eletro fundida - é obtida em fornos elétricos a arco voltaico, em temperaturas entre 2800 °C a 3000 °C. A massa específica mostra-se próxima da teórica para o periclásio,

isto é, cerca de $3,7 \text{ g/cm}^3$, portanto, a porosidade aparente é próxima de zero. O grau de pureza é sempre acima de 95% de MgO, às vezes atingindo 99%.

Magnésia Cáustica (ou magnésia reativa) - assim como o sínter magnesiano, resulta do processo de calcinação da magnesita em fornos convencionais a temperaturas de 800 °C a 1000 °C, com teor de MgO variando de 85% a mais de 90%. Esse derivado de magnesita tem sua maior aplicação nos seguintes campos: fabricação do cimento sorel; na agricultura como fertilizante e na agropecuária como nutriente; como absorvente e catalisador; como isolante térmico, na indústria do petróleo; como agente clareante e como substituto da bentonita na lama de perfuração e na indústria do papel; na fabricação da borracha sintética, como agente vulcanizante e catalisador.

O magnésio metálico é outro produto da magnesita, de grande importância na obtenção de ligas aluminosas e de magnésio, com vasto campo de aplicação na indústria aeroespacial, maquinaria e ferramentas em geral. Compostos de magnésio, como cloretos, iodetos, fosfatos, sulfatos, óxidos, carbonatos, etc., têm uma vasta linha de aplicações nas indústrias química, têxtil, cerâmica, de cosméticos, farmacêutica e metalúrgica.

3.2. Ligas de Magnésio

Ligas a base de magnésio cada vez mais tem recebido atenção do meio acadêmico devido as suas propriedades como baixa densidade (S. G. Gu X. 2005), elevada resistência mecânica, excelente biocompatibilidade e biocorrosão (Z. Y. Gu X. 2010). Essas características as tornam atrativas a aplicações em setores automobilísticos, aeronáuticos e biomédicos e em especial como biomaterial devido as suas propriedades, pois, entre os metais o magnésio é o que mais se assemelha aos tecidos ósseos conforme as Tabelas 1 (Danez G. P. 2011) (Denkena B. 2007).

E como ponto negativo se destaca a baixa resistência a corrosão devido a sua natureza alcalina-terrosa e estrutura hexagonal (Li Z. 2008) . Além disso, a liberação de nitrogênio em presença de ambiente salino e um inconveniente para sua aplicação em implantes, já que se alojam no tecido formado na superfície do implante.

A adição de elementos como zinco (Zn), cálcio (Ca), manganês (Mn) ao magnésio contribui para a melhoria das propriedades mecânicas, de biocompatibilidade e bioabsorção exigidas. O magnésio e o cálcio são elementos majoritários e essenciais ao organismo e suas

adições contribuem para o aumento da resistência da liga (Helsen J.A. 1998) (B. A. Lu Y. 2014 a) .

O cálcio é um elemento importante para o tecido ósseo humano, pois os íons por ele liberados trazem benefícios para a cicatrização. O cálcio pode fortalecer o magnésio tanto por solução quanto por precipitação, podendo refinar o tamanho de grão até certo ponto e contribuir para o reforço de contorno do grão, embora as ligas de Mg-Ca sejam classificadas como frágeis, à temperatura ambiente, quando a adição de Ca excede 5% em peso. Além disso, o Cálcio tem uma baixa densidade ($1,55 \text{ g/cm}^3$), semelhante à do osso (Li Z. 2008) (Cha P.R. 2013).

Tabela 1 - Propriedades do Magnésio, adaptada (Danez G. P. 2011) .

Propriedade	Temperatura de Referência (°C)	Valor (unidade)
Densidade	20	1,739 (g/cm^3)
Módulo de Young	25	45 (GPa)
Temperatura de Fusão	—	650 (°C)
Temperatura de Vaporização	—	1090 (°C)
Temperatura de Recristalização	—	150 (°C)
Dureza Brinell	25	260 (MPa)

O zinco é reconhecido como um dos elementos essenciais e mais abundantes no corpo humano e, portanto, é seguro para aplicações biomédicas. O zinco pode melhorar tanto a resistência à corrosão quanto as propriedades mecânicas do magnésio (Persaud-Sharma P. 2012). Trabalhos anteriores relatam que o zinco é benéfico para o aumento dos limites de tolerância de impurezas e ajuda a superar o efeito prejudicial de corrosão de ferro e níquel, que agem como impurezas (Cha P.R. 2013). A adição de 1% em peso de Zn no Mg pode melhorar o limite de tolerância (nível de impureza) de Ni (Persaud-Sharma P. 2012). É relatado que 3% em peso de Zn aumenta o limite de tolerância de Fe a 30 ppm e, aparentemente, diminui a taxa de corrosão para concentrações de ferro até 180 ppm em ligas de Mg-Al-Mn (Persaud-Sharma P. 2012). A máxima solubilidade do zinco em magnésio é de 6,2% em peso (Denkena B. 2007).

Zhengwen et al., (Yu Z. 2018), estudaram a microestrutura, textura e propriedades mecânicas de ligas de Mg-3Mn fabricadas pelo processo de extrusão com temperaturas de extrusão de 250 °C e 300 °C e observaram que o Mn é excelente refinador de grãos. Quando as

ligas são submetidas ao processo de extrusão, em temperaturas variadas, as propriedades mecânicas melhoram significativamente, conforme pode ser observado na Figura 2. O alongamento melhora com o aumento da temperatura do processo de extrusão quanto maior mais plasticidade e a resistência a tração decresce com o aumento da temperatura de extrusão, assim sendo o Mn é um elemento utilizado nas ligas de magnésio. O manganês é um elemento essencial ($<0,8 \mu\text{g/L}$ no soro sanguíneo) e é primordial para manter equilibrado o metabolismo e possui participação ativa em vários sistemas enzimáticos (Helsen J.A. 1998) (Baruthio F. 1988) (Aschner M. 2007). No entanto, uma alta concentração de Mn pode causar toxicidade ao sistema neurológico (Bock N.A. 2008).

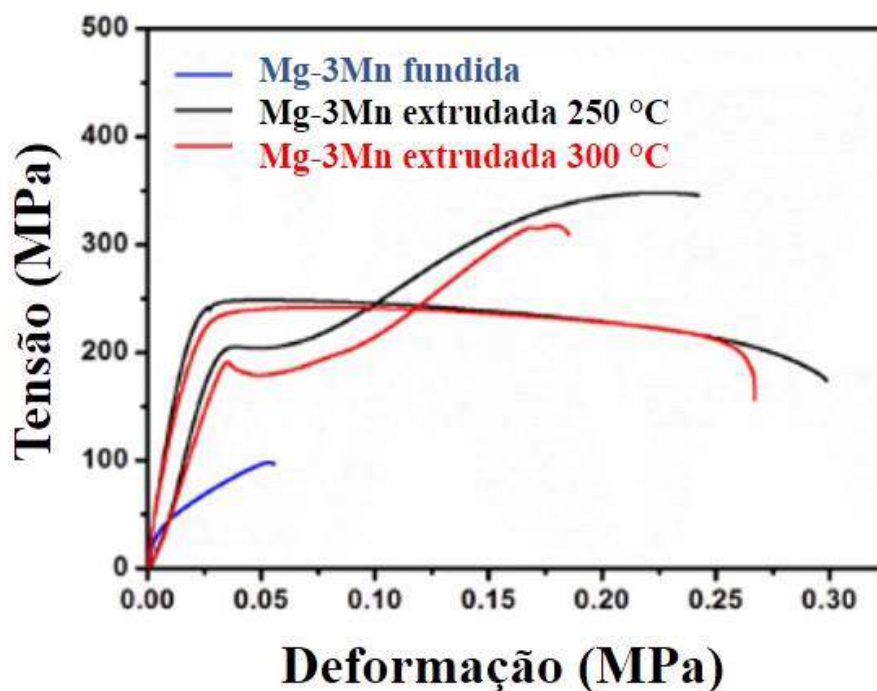


Figura 2 – Comparativo de resistência de resistência a tração de liga Mg-3Mn fundida e extrudada em diferentes temperaturas, adaptado (Yu Z. 2018).

Yu Lu obteve resultados analisando uma liga MZX30 com uma rota de processamento que envolvia a fusão e tratamentos térmicos de solubilização, variando se o tempo e a temperatura de processamento onde seus resultados podem ser observados, na Figura 3 , e concluído que, na Figura 4, onde existe um ponto de mínima degradação da liga com um tamanho de grão ideal e uma fração volumétrica da segunda fase ideal (Lu Y. 2014).

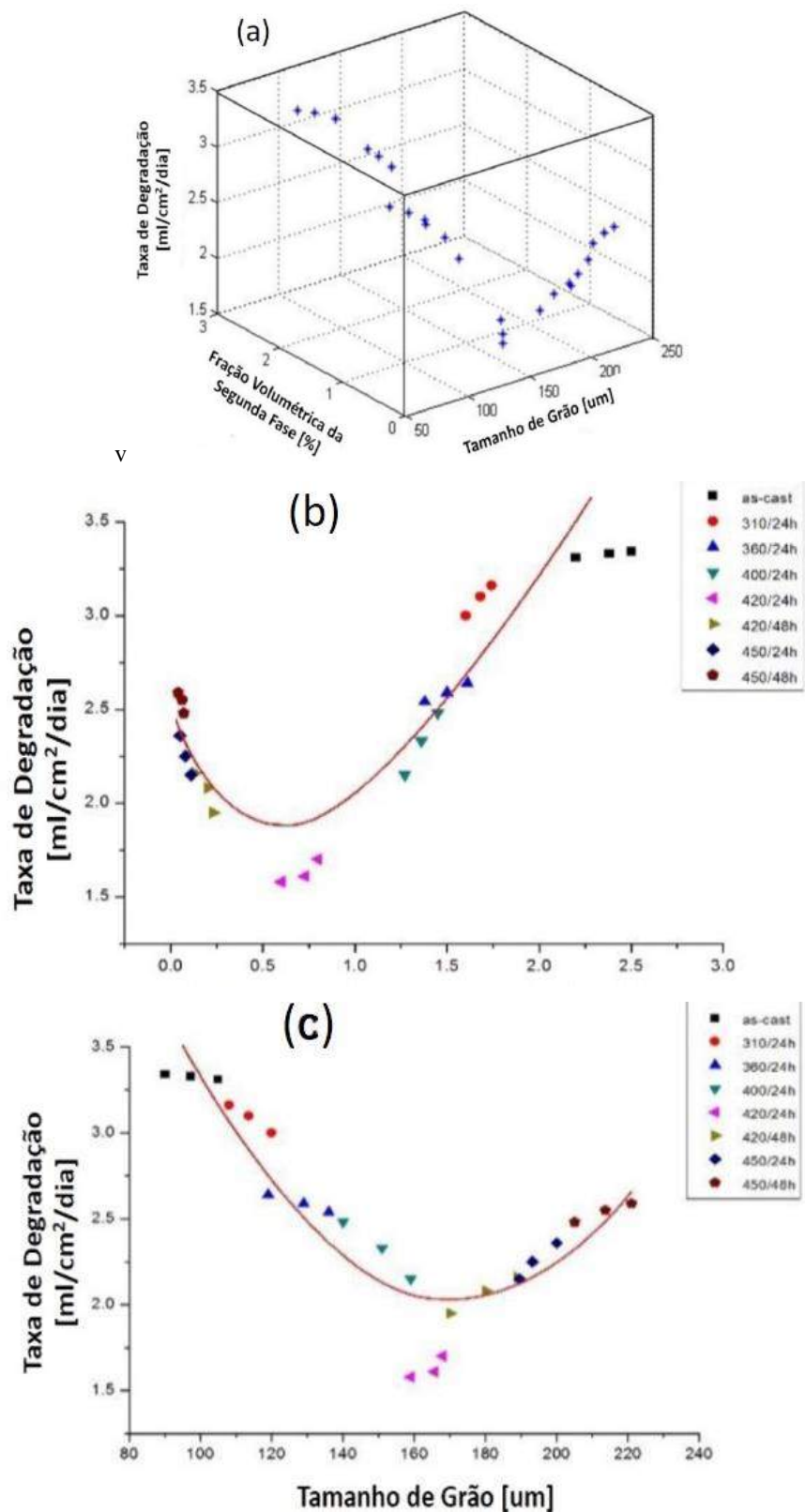


Figura 3 - Resultados obtidos por Yu Lu em liga MZX30, A) taxa de degradação em função do tamanho de grão e fração volumétrica da segunda fase, B) taxa de degradação em função do tamanho da fração volumétrica da segunda fase e tratamento térmico, C) taxa de degradação em função do tamanho de grão e tratamento térmico, adaptado (Lu Y. 2014).

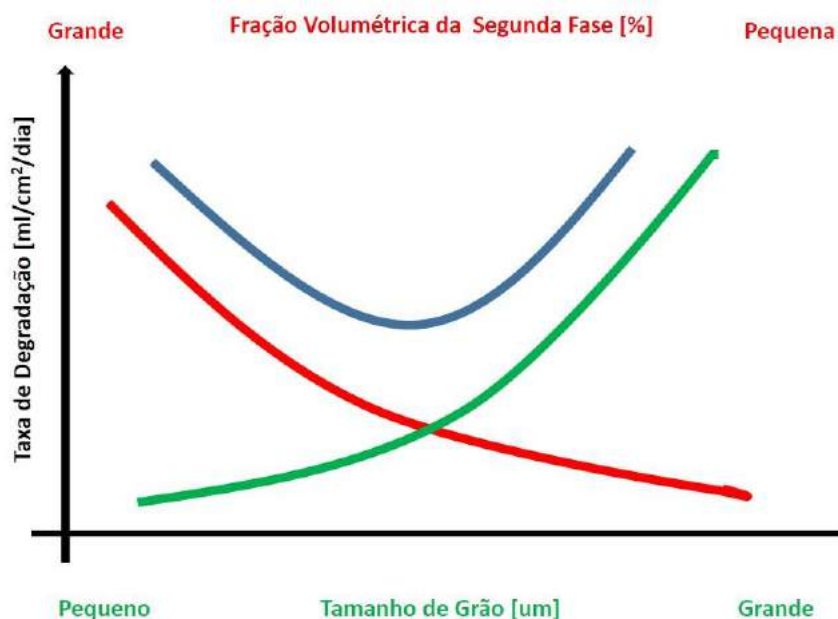


Figura 4 - Conclusões dos resultados obtidos por Yu Lu em liga MZX30, adaptado (Lu Y. 2014)

3.3. Materiais Biomédicos

As propriedades mecânicas de materiais biomédicos podem ser observadas na avaliação do módulo de elasticidade, densidade e resistência à tração, que devem se aproximar das características dos ossos, conforme Tabela 2, (Danez G. P. 2011).

Tabela 2 - Propriedades materiais biomédicos, adaptada (Denkena B. 2007)

Biomaterial	Densidade (g/cm ³)	Módulo de Young (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento Total (%)
Osso Compacto	1,8 - 2,1	3 – 20	35 - 283	1,0 - 2,10
Osso Poroso	1,0 - 1,4	---	1,5 - 38	---
Mg (ligas)	1,7 - 2,0	41 – 45	140 - 400	1,0 - 20,0
TiAl6V4	4,4 - 4,5	110 – 117	830 - 1025	10,0 - 15,0
Inox 316L	7,9 – 8,1	205 – 210	480 - 620	30,0 - 40,0
Co-Cr (Ligas)	8,3 - 9,2	230	450 - 1000	---

Em particular, para a recuperação dos ossos, o módulo de elasticidade deve ser o mais próximo possível do osso para evitar a anulação do *Stress Shielding* (Lu Y. 2014), mecanismo de ativação da reposição de massa óssea ativado por cargas nos ossos, que acontece quando o

implante absorve as cargas que deveriam atuar nos ossos na região a ser recuperada. Os ossos são tecidos vivos e são estimulados à remodelação através das cargas que sofrem no dia a dia. Quando a carga sobre um osso diminui, ele se torna mais fraco e menos denso pois não há nenhum estímulo para a remodelação, necessária para manter a massa óssea.

3.4 . Fatores que Influenciam na Biocorrosão.

A variação da composição química das fases, bem com sua morfologia, sua distribuição na matriz, proporcionam um universo de possibilidades a serem estudadas de forma a atenderem as especificações ideais relacionadas as taxas de corrosão (Kulyasova O. 2014). A Figura 5 apresenta para 335°C a secção do diagrama de fases de Mg-Zn-Ca (Denkena B. 2007) onde duas fases ternárias, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_{13}$ (ω) e $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ (β), estão em equilíbrio com magnésio em solução sólida. Quatro fases binárias existem neste sistema, Mg_7Zn_3 , MgZn , Mg_2Zn_3 e Mg_2Ca .

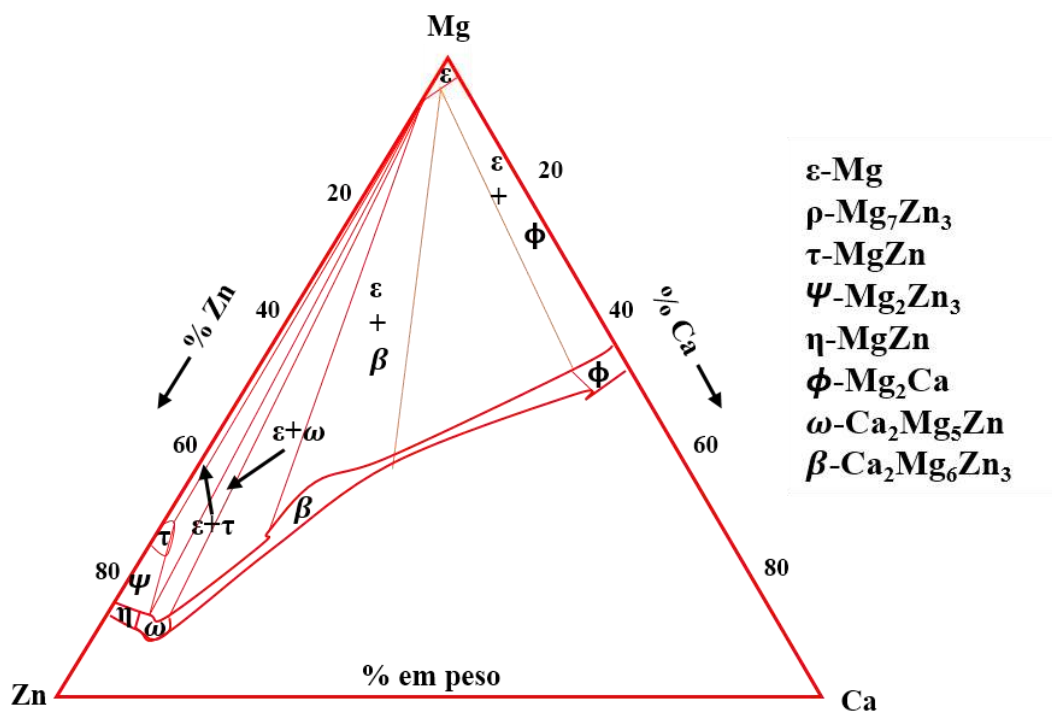


Figura 5 - Seção isotérmica do sistema Mg-Zn-Ca, a 335 °C, adaptado (Denkena B. 2007).

A variação da fração volumétrica das fases, bem como suas morfologias, pode influenciar nas propriedades mecânicas e de biocorrosão, como foi observado em tratamentos térmicos na liga Mg-3Zn-0,3Ca, recozida em temperaturas que variaram de 310 a 450°C em tempos que variaram de 24 a 48 horas, seguidos de resfriamento em água (Lei X. 2011)

O tamanho de grão possui influência no desempenho das ligas à base de magnésio, influenciando nas propriedades mecânicas e na taxa de corrosão. Ralston apresentou a relação entre taxa de corrosão e tamanho de grão (Ralston K.D. 2010). Alguns estudos indicaram que amostras com menor tamanho de grão teriam uma menor taxa de corrosão. No entanto, (Ralston K.D. 2010) (Feng Y. 2019) revisou todos os tipos de comportamentos de corrosão de metais, incluindo ligas de Mg, e propôs a relação entre taxa de corrosão e tamanho de grão descrita na Equação (2), análoga à relação de Hall-Petch entre o limite de escoamento e tamanho de grão.

$$i_{\text{corr}} = A + B \cdot G_s^{-0,5} \quad (2)$$

Onde, A é constante relacionada ao efeito dos eletrólitos para mesmo material, B é constante relacionada ao efeito do material e suas impurezas, G_s o tamanho de grão e i_{corr} a taxa de corrosão. Sugeriram que a taxa de corrosão estaria relacionada ao comprimento do tamanho grão, que foi baseado na hipótese de condução e reatividade do tamanho de grão. A densidade de contorno de grãos determina a taxa de condução do filme de óxido na superfície. Se a passivação acontecer, o grão menor terá melhor resistência à corrosão, ou seja, B representa um valor negativo. Quando a taxa de dissolução é superior a $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ na ausência de filme de óxido, B é um valor positivo. Portanto, o efeito do tamanho do grão na corrosão das ligas de Mg depende se a passivação ocorre, essa mesma relação é proposta para comparar a taxa de corrosão das diferentes ligas com diferentes tamanhos médios de grãos, no entanto, também pode ser usado para revelar o comportamento de corrosão com diferentes tamanhos de grãos na única superfície de corrosão, porque a taxa de corrosão é essencialmente relacionada densidade de contorno de grão. A densidade de contorno de grãos na região de grãos pequenos é maior que a de grãos grandes. Portanto, pode explicar por que grãos pequenos são mais propensos a corrosão no início do fenômeno. Feng et al. estudaram por que os grãos pequenos são mais propensos à corrosão no início da corrosão em uma solução aquosa de NaCl a 5% saturada com $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Os materiais corroem principalmente nos defeitos cristalinos da superfície e os filmes de óxido também são propensos a nuclear nesses defeitos facilmente devido a à alta energia da região com defeitos cristalinos. Os contornos de grãos podem atuar como os eletrodos locais e a camada de MgO é instável e propensa a trincas no meio corrosivo, o que não poderia impedir a penetração de íons cloreto e molécula de água nos metais. A proporção de Pilling-Bedworth para magnésio é de 0,81, o que significa a incompatibilidade de volume livre entre a matriz Mg e a camada de MgO devido à diferença de volumes molares. A tensão de tração aparecerá na

camada de MgO por causa da estrutura descontínua entre a camada de Mg matriz e MgO. Quando o filme de óxido frágil e aderente ao meio corrosivo agressivo, a tensão de tração acelera o trincamento da camada de MgO. Mais contornos de grãos significam que mais regiões geram tensão de tração. Portanto, foi observado a liga Mg-6Gd-2Y-0.2Zr extrudada corroe facilmente na região que consiste em grãos pequenos no início da corrosão e há quase não há corrosão há corrosão em tamanho de maiores (Feng Y. 2019).

O tamanho de grão também possui uma força nas propriedades mecânicas da ligas de magnésio conforme Park et al. (Seung H.C.P. 2003), que estudaram evolução microestrutural de uma liga AZ91D de magnésio (Mg) e como refinamento de grãos foi eficaz no aumento da dureza previsto pela equação de Hall-Petch, Equação (3), relaciona os resultados encontrados com a equação de Hall-Petch e concluíram que pode-se aplicar essa relação para descrever o comportamento de dureza/tamanho, Equação (4), de grão conforme se observa na Figura 6.

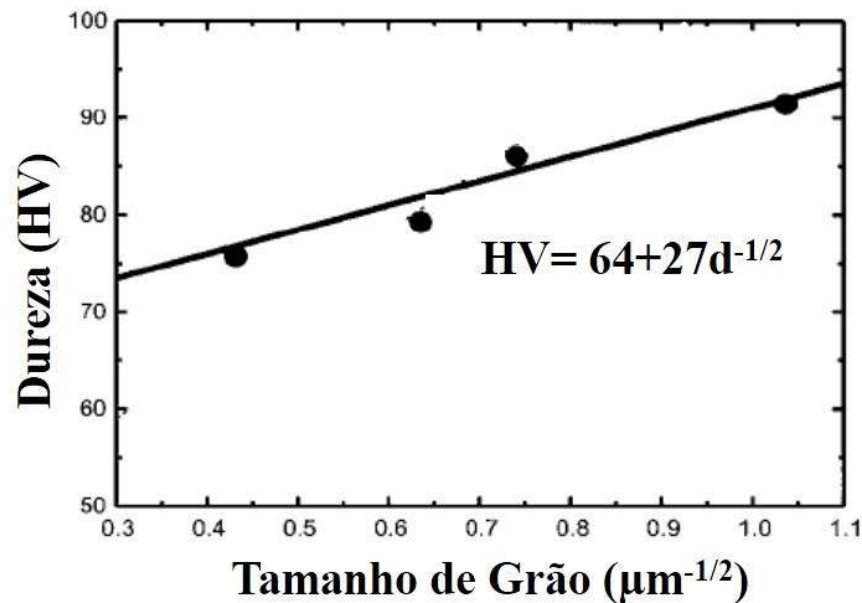


Figura 6 - Relação de dureza e tamanho de grão, aplicado a relação de Hall-Pech, adaptado (Seung H.C.P. 2003).

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2} \quad (3)$$

$$HV = 64 + 27 \cdot d^{-1/2} \quad (4)$$

Onde σ_s é a tensão limite de escoamento (MPa), σ_0 a tensão limite de escoamento inicial (MPa) e k ($\mu\text{m}^{1/2}$) são constantes e d (μm) é o tamanho do grão e assim obtiveram a Equação (4), onde HV é a dureza Vickers (Seung H.C.P. 2003).

As propriedades mecânicas sofrem influência do tamanho de grão e do tipo de processamento, uma redução drástica do tamanho de grão modifica significativamente o limite de escoamento, o limite de resistência, a tração e alongamento (Lin J. 2014). Em processamento de uma liga Mg-Zn-Ca nos processos de Extrusão e PCEA, o tamanho de grão variou de 0,8 a 4,0 μm , o limite de escoamento variou de 131 a 250 MPa, o limite de resistência variou de 228 a 332 MPa e o alongamento total de 12,6 a 21,9 % (C. H. Tong L. B. 2009) (Z. M. Tong L. B. 2010) , (Tong L.B. 2010).

Tratamentos térmicos de recozimento em temperaturas acima da recristalização em tempos prolongados são utilizados para recuperação da ductilidade após tratamentos termomecânicos, com aumento do alongamento total e redução da dureza (Lei X. 2011)

A avaliação da biocompatibilidade e aceitação de um implante artificial pelos tecidos ao redor ou pelo corpo em geral pode ser *in vivo* ou *in vitro*. A biodegradabilidade é avaliada através da investigação do processo de corrosão das ligas. Na aplicação de implantes ósseos existe uma necessidade de uma corrosão controlada pois o implante deve manter suas características por até 12 semanas, que é o tempo da regeneração do tecido, e, a partir daí se biodegradar (K. V.-L. Witte F. 2005) (H. N. Witte F. 2008) .

Zhang, et al (Zhang E. 2009) estudaram a microestrutura da liga de Mg – Zn – Mn fundida na Figura 7 que mostra claramente que a adição do elemento Zn pode refinar significativamente o tamanho do grão das ligas de magnésio, de acordo com o princípio constitucional de super-resfriamento, o enriquecimento do elemento da solução na frente do crescimento de grãos restringirá o crescimento de grãos, uma vez que a difusão do soluto ocorre lentamente durante o processo de crescimento de grãos, diminuindo assim o tamanho dos grãos. E ainda, concluíram em seus estudos que ligas estudadas apresentam melhoras nas propriedades mecânicas, com o aumento do teor de Zn nas ligas Mg-Zn-Mn, de acordo com a Figura 8 a resistência aumentou levemente, mas uma grande queda no alongamento foi observada em 3% em peso de Zn. Tratamentos como a extrusão contribuiu principalmente para a alta resistência e bom alongamento.

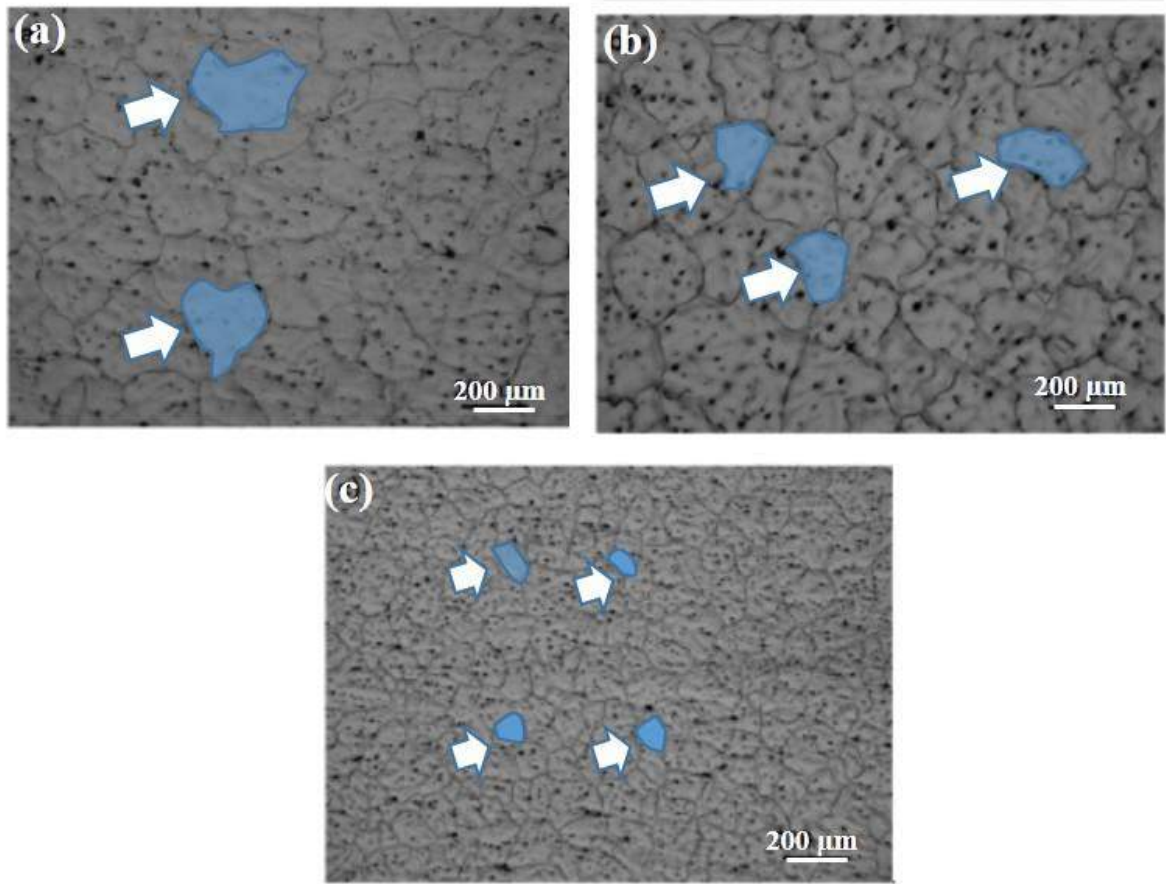
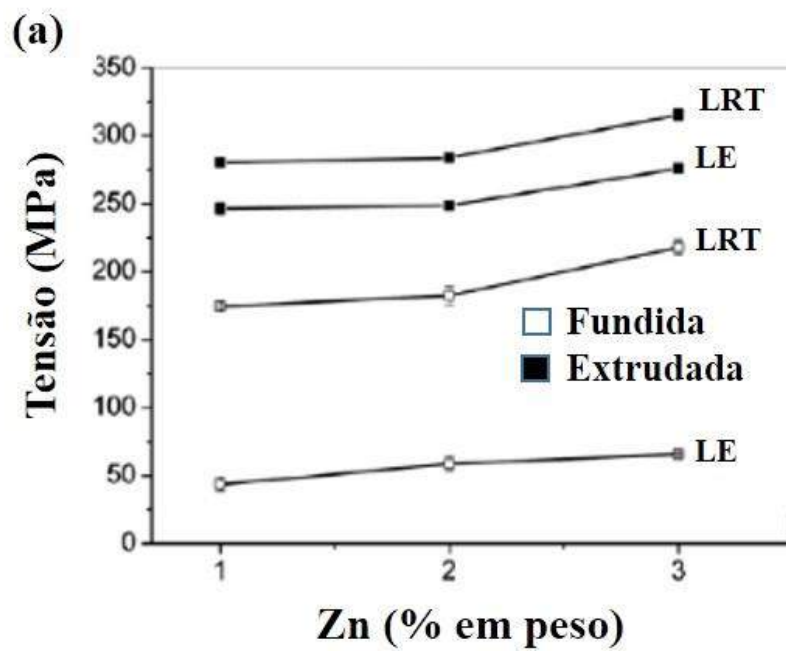


Figura 7 -Microestrutura das ligas fundidas de Mg-Mn-Zn e seus tamanhos de grãos no detalhe em azul. (a) Mg-1Mn-1Zn, (b) Mg-1Mn-2Zn, (c) Mg-1Mn-3Zn, adaptado (Zhang E. 2009).



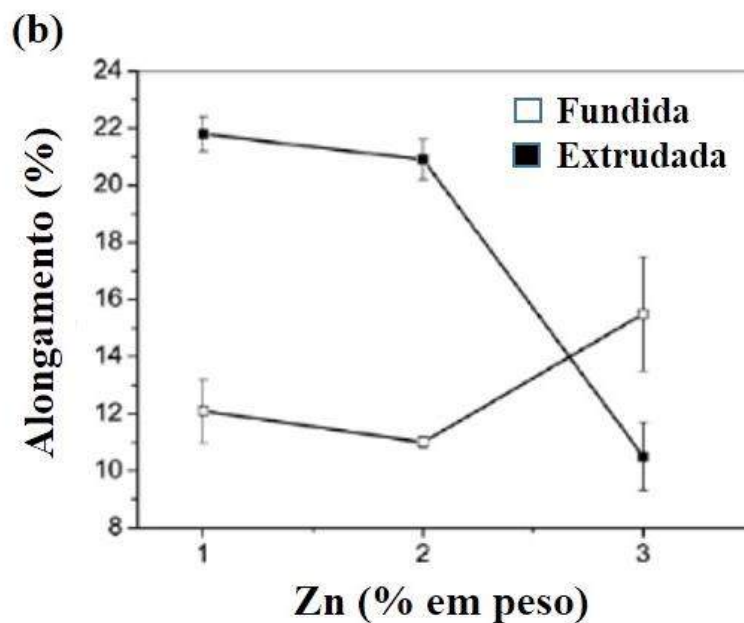


Figura 8 - Propriedades mecânicas das ligas fundidas e extrudadas de Mg-Mn-Zn. Variando-se o teor de zinco, LE (limite de escoamento) e LRT (limite de resistência à tração); adaptado (Zhang E. 2009).

Bian et al., (Bian D. 2016), em estudos na adição de Ca e Zn em ligas de Mg relatara, que a liga Mg-1Ca pode aumentar significativamente as propriedades mecânicas Figura 9 e a resistência à corrosão do Mg com a adição de 1% em peso de Ca. Os precipitados podem ser formados na liga Mg – Ca, mesmo em baixa adição de Ca, porque quase não há solubilidade de Ca em Mg na temperatura ambiente. Na liga Mg-1Ca, verificou-se que a fase Mg_2Ca estava distribuída uniformemente na matriz. A resistência à tração melhora na liga de Mg-1Ca, sendo atribuída principalmente ao fortalecimento das precipitações da fase de Mg_2Ca . A dissolução do Zn não diminuiu a solubilidade do Ca em Mg, enquanto a solubilidade do Zn na matriz Mg aumenta com a dissolução do Ca. Com adição limitada de Zn e Ca em nossa liga Mg – 2Zn – 0.2Ca, foram encontradas fases bastante limitadas de $Ca_3Mg_6-Zn_5$. A força do Mg-2Zn-0.2Ca é semelhante à do Mg, não mostrando fortalecimento evidente. As origens da baixa ductilidade no magnésio são devidas à característica inerente da estrutura hexagonal compacta (HCP), que necessita de sistemas de deslizamentos ativos à temperatura ambiente. Parece que esta situação pode ser melhorada com a adição de Zn e Ca, que podem estar relacionados ao seu efeito de enfraquecimento da textura da liga.

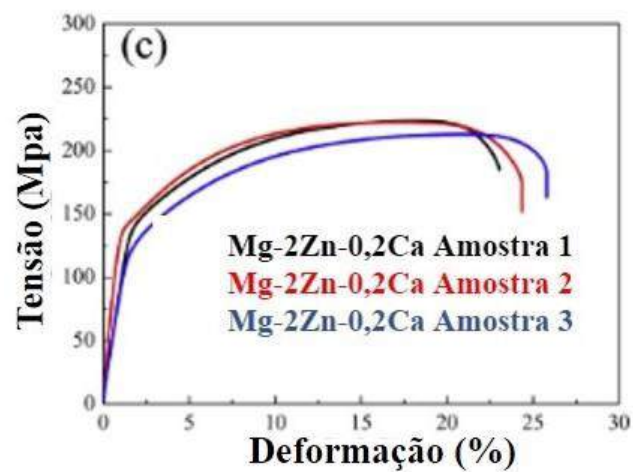
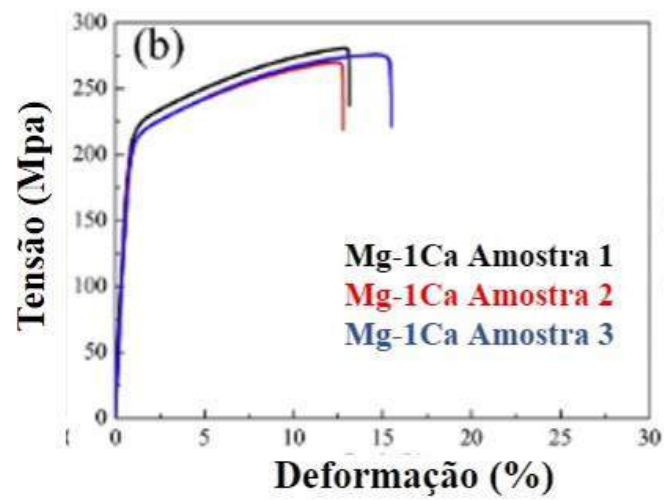
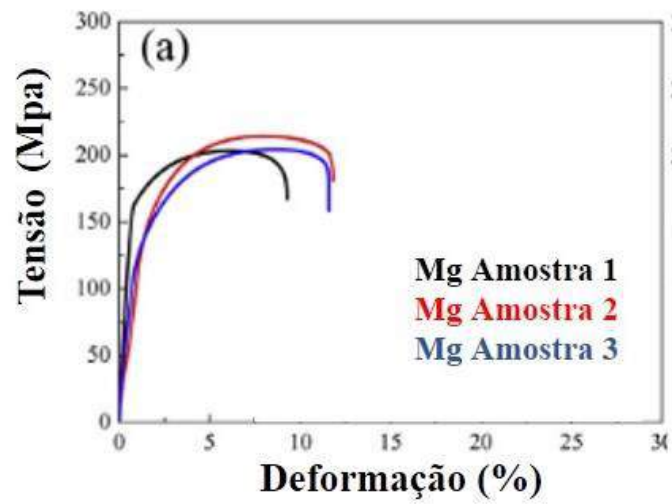
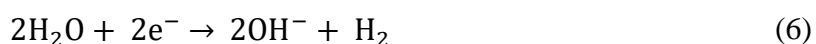


Figura 9 - Curvas de Tensão/Deformação de ligas de magnésio com adição de cálcio e zinco, resultado para três amostras: (a) HP Mg, (b) liga Mg-1Zn e (c) liga Mg-2Zn-0,2Ca, adaptado (Bian D. 2016).

3.5. Corrosão no Magnésio

A corrosão do magnésio e suas ligas em solução aquosa usualmente se desenvolve a partir das seguintes reações:



O $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em $\text{pH} < 11,5$ torna-se um hidróxido solúvel. O pH dos líquidos corporais é de aproximadamente 7,3 (Lu Y. 2014). Outro fator de dissolução do hidróxido, íons de cloro presentes na solução tendem a formar o MgCl_2 altamente solúvel. Concentrações de cloro acima de 30 mMol/l aceleram a conversão do hidróxido de magnésio em MgCl_2 no corpo. A concentração de íons de cloro é de 150 mMol/L (Li N. 2013).

A taxa de degradação, calculada conforme a Equação (8), e a evolução de hidrogênio, são parâmetros importantes para a avaliação da biodegradabilidade obtidos através de testes realizados *in vitro* (B. A. Lu Y. 2014 a). Nos ensaios *in vitro*, amostras são imersas em soluções (Piedade C. 2014), obtendo-se resultados mais rápidos e menos onerosos, se comparados aos ensaios *in vivo*, sem entrarmos em discussões sobre ética de utilização de animais para execução de ensaios. O método SBF (*Simulated Body Fluid*) utiliza uma solução aquosa, composta por íons semelhantes aos dos fluidos corporais e pH controlado onde o corpo de prova é imerso para avaliação de sua biodegradabilidade, ou mesmo por solução salina de NaCl (Li Z. 2008). A Tabela 3 apresenta algumas soluções usadas para simulação *in vitro* (Jalota S. 2008). Entre as soluções descritas destaca-se a solução de Kokubo, a que mais se assemelha ao plasma do sangue humano.

$$\text{Taxa de Degradação} \left(\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{dia}} \right) = \frac{\text{Perda de Peso}}{\text{Superfície Original} \times \text{Tempo de Exposição}} \quad (8)$$

Tabela 3 - Concentração de íons e pH no Plasma sanguíneo e outras soluções (mM) (Jalota S. 2008).

Íon	Plasma	Ringer	EBSS	HBSS	Kokubo's SBF
Na ⁺	142,00	130,00	143,3	138,00	142,00
K ⁺	5,00	4,00	5,37	6,14	5,00
Ca ²⁺	2,50	1,40	1,80	1,26	2,50
Mg ²⁺	1,50	---	0,81	0,81	1,50
Cl ⁻	103,00	109,00	125,30	144,80	147,80
HCO ³⁻	27,00	---	26,2	4,20	4,20
HPO ₄ ³⁻	1,00	---	1,00	0,78	1,00
SO ₄ ²⁻	0,50	---	0,81	0,81	0,50
Ca/P	2,50	---	1,80	1,62	2,50
Buffer	---	---	---	---	Tris
pH	7,4	6,5	6,7 – 6,9	6,7 – 6,9	7,4

Chen et al., estudou os mecanismos de corrosão em ligas Mg-Zn e concluiu que a corrosão é comandada por íons de Mg⁺² por análises dos produtos da corrosão, das análises dos valores das perdas de magnésio em função do tempo que pode ser observado na Figura 10 (a) e principalmente pela análise dos valores das perdas em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$), Figura 10 (b), e que nesse caso o comportamento pode ser escrito através da Equação (9), de comportamento linear que descreve a difusão dos íons de magnésio durante a corrosão (Chen Y. 2010).

$$y = 0,819 + 0,680x \quad (9)$$

Onde, “y” se refere a perda de magnésio e “x” a $t^{1/2}$ (tempo elevado a potência de 0,5)

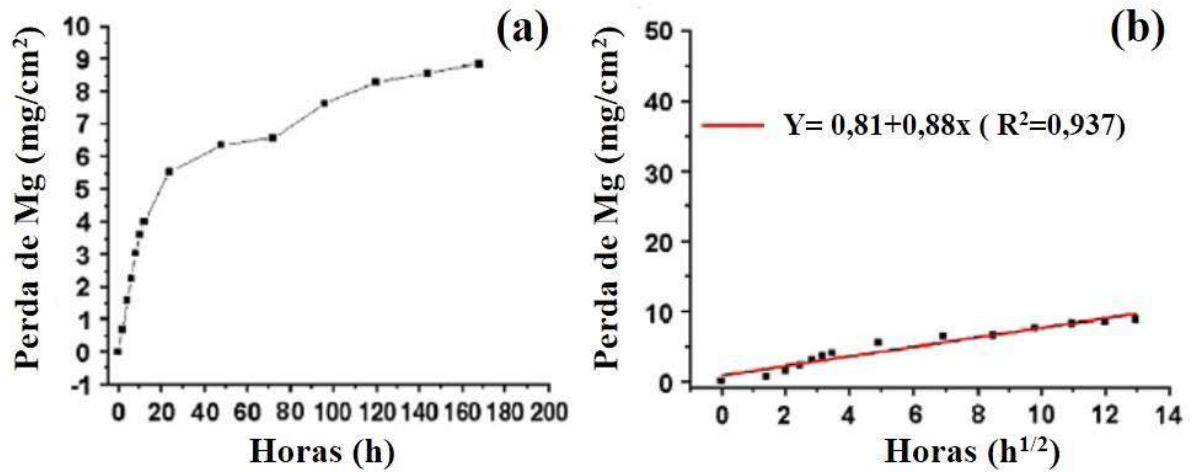


Figura 10 - Perda de magnésio em função do tempo (a) e perdas de magnésio em função do tempo^{1/2} e a equação de linearização dos resultados, adaptado (Chen Y. 2010).

Song et al. Estudaram a corrosão em quatro ligas de Mg-Zn, variando se a composição do zinco de 2 a 5% em peso, através de suas curvas de polarização em solução de NaCl a 3,5%, como observa-se na Figura 11.

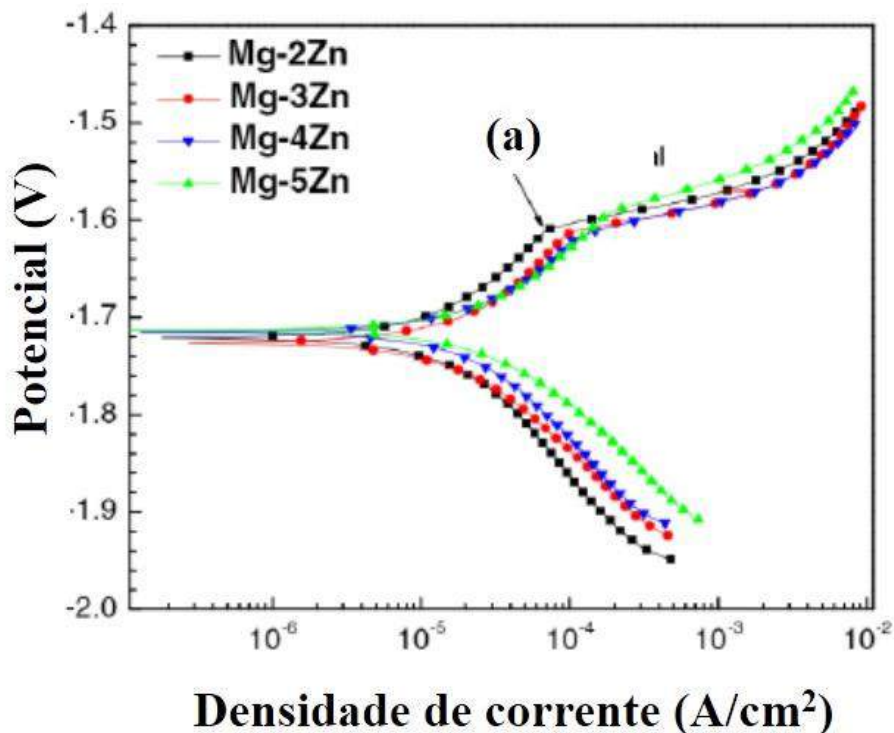


Figura 11 - Curvas de polarização obtidas para ligas Mg-Zn, variando de 2 a 5% em peso nos teores de zinco em solução de (NaCl), adaptado (Song Y. 2012)

Os lados catódicos são controlados pela reação de evolução do hidrogênio e os lados anódicos são visíveis com tendência de passivação abaixo do potencial de ruptura, conforme marcado nas curvas (a). A existência de tendência de passivação nos lados anódicos implica na presença de filmes de óxido na superfície das ligas Mg-Zn, além disso, as densidades de corrente anódica com o mesmo potencial, diminuem na ordem de Mg – 5Zn > Mg – 4Zn > Mg – 3Zn > Mg – 2Zn, indicando a diminuição da taxa de dissolução anódica na mesma ordem. No caso dos lados catódicos, verificou-se que as densidades da corrente catódica diminuem na ordem de Mg – 5Zn > Mg – 4Zn > Mg – 3Zn > Mg – 2Zn, implicando na diminuição da taxa de avaliação de hidrogênio na mesma ordem. Indica que a liga Mg – 5Zn apresenta a maior taxa de dissolução anódica e taxa de evolução de hidrogênio catódico (Song Y. 2012).

As curvas de polarização são ajustadas usando o software CorrView no modelo da Tafel (tradicional). Os segmentos de linha reta nas regiões de polarização anódica e catódica das quatro curvas foram escolhidos, respectivamente, segundo método de Tafel que realizado para obter os valores das inclinações de Tafel, i_{corr} e E_{corr} . Os resultados do ajuste são mostrados na Figura 11. Pode-se observar que os valores aumentam na ordem de Mg – 2Zn < Mg – 3Zn < Mg – 4Zn < Mg – 5Zn. Assim, os resultados das curvas de polarização indicam que a resistência à corrosão das quatro ligas diminui na ordem de Mg – 2Zn > Mg – 3Zn > Mg – 4Zn > Mg – 5Zn e a liga Mg – 2Zn mostra a melhor resistência à corrosão enquanto a liga Mg – 5Zn é a pior.

Tabela 4 - Resultados da polarização das ligas Mg-xZn, com análise de Tafel para E_{corr} (V) e i_{corr} , (Song Y. 2012).

Liga	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Mg-2Zn	-1,720	10,0
Mg-3Zn	-1,728	13,7
Mg-4Zn	-1,715	17,7
Mg-5Zn	-1,712	19,8

Yu Lu, estudou a evolução do potencial em circuito aberto para Mg-3,0Zn-0,2Ca exposta à solução de SBF por 3600 s variando-se o tempo a temperatura do tratamento térmico. A Figura 12 exhibe as curvas resultantes onde amostra tratada de 420 °C / 24 h tem uma mais positivo e a amostra fundida sem tratamento apresentou um comportamento mais negativo um indicador de baixa resistência a corrosão, concluindo que os tratamentos térmicos afetam positivamente a resistência a corrosão (Lu Y. 2014) .

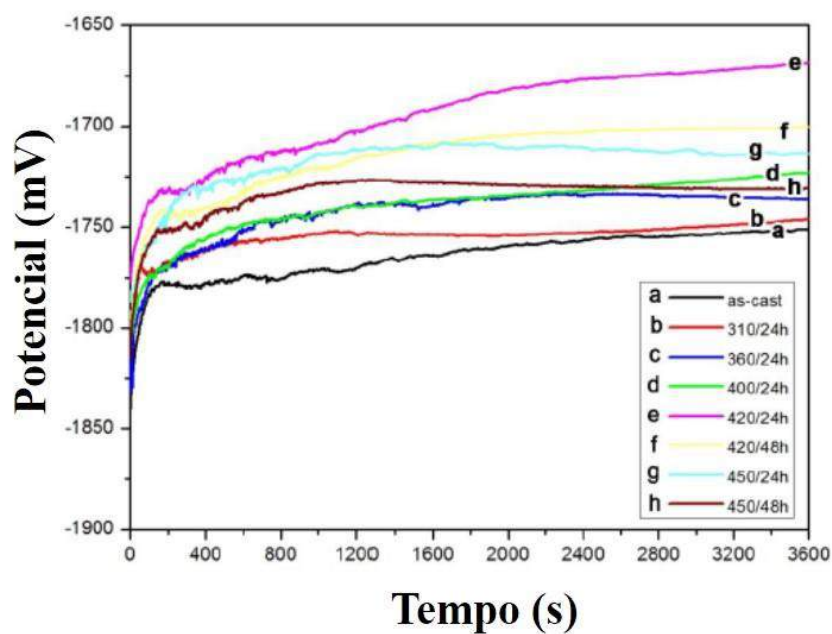


Figura 12 - Potencial em circuito aberto para a liga Mg-3,0Zn-0,2Ca variando-se tempo e temperatura dos tratamentos térmicos, adaptado (Lu Y. 2014).

A Figura 13 apresenta a curva de polarização nas mesmas condições revelou que a amostra fundida teve um valor mais negativo de E_{corr} (-1751,4 mV) e uma densidade de corrente catódica mais alta.

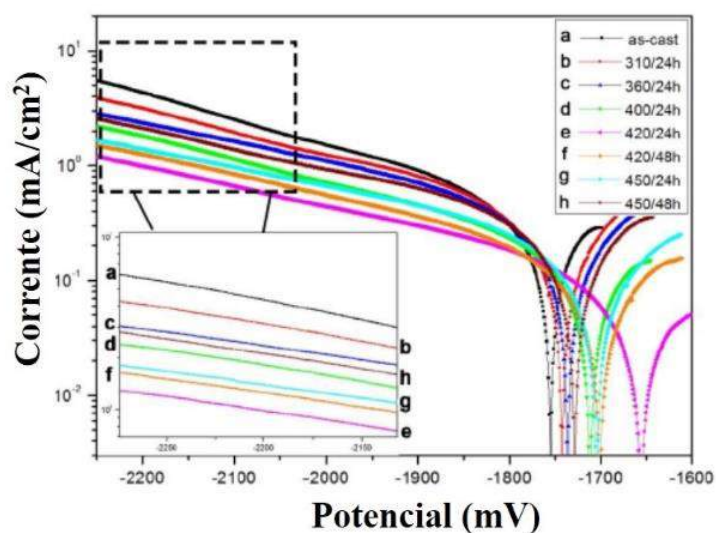


Figura 13 - Polarização para a liga Mg-3,0Zn-0,2Ca variando-se tempo e temperatura dos tratamentos térmicos, adaptado (Lu Y. 2014).

As correntes catódicas das curvas de polarização são menores para todas as amostras tratadas em comparação com a amostra fundida. O E_{CORR} mais alto foi alcançado em 420 °C / 24 h de amostra tratada (-1668,6 mV) e também obteve a menor densidade de corrente catódica, o que sugere que a resistência à reação catódica é melhorada em amostras tratadas termicamente. A curva de polarização catódica é assumida representar a evolução do hidrogênio a partir do magnésio: uma corrente de polarização mais baixa indica uma menor taxa de evolução de hidrogênio. O produto (α -Mg + $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$) atua como um cátodo durante a corrosão micro galvânica. Mais segundas fases causam mais corrosão severa. Isso é consistente com o fato de que a amostra fundida com o a maior fração volumétrica da segunda fase mostra a maior taxa de evolução de hidrogênio. O tratamento da solução leva a uma redução da quantidade de segunda fase e reduz a taxa de corrosão.

3.6. Fusão de Ligas de Magnésio

O magnésio e suas ligas possuem alta afinidade com o oxigênio, sendo um fator preponderante para perda de massa durante a fusão. A camada de MgO é frágil e não protege o banho quanto na fusão, por exemplo do alumínio, por esse fator sempre na fusão das ligas de magnésio se faz necessário a proteção (Danez G. P. 2011). Uma proteção bastante utilizada na fusão de magnésio é a fusão com sais conforme Tabela 5. Esses sais formam um filme fino e impermeável na superfície do banho protegendo-o do contato direto com a atmosfera. Como desvantagens pode-se destacar a formação de inclusões de fluxo e a corrosão dos equipamentos com os gases gerados.

Tabela 5 - Sais de proteção para fusão de ligas a base de magnésio (ASM International Handbook Committee 2010).

SAL	MgCl ₂	Kcal	BaCl ₂	CaF ₂
Massa (%)	49	27	20	4

Outra proteção sem fluxo é a utilização de gases inertes como SF₆ um gás não tóxico, inodoro e seguro, esse reage com magnésio formando uma camada de MgF₆ na superfície gerando uma proteção eficiente e também por ser cinco vezes mais denso que o ar uma pequena quantidade é necessária. Também pode-se utilizar esse gás em conjunto com gases inertes e mais baratos como CO₂ e N₂. Como ponto negativo deste gás pode-se destacar a reatividade

dos gases formados com equipamentos metálicos (ASM International Handbook Committee 2010).

As ligas podem ser fundidas em cadinho de ferro previamente lixados antes da fusão eliminando quaisquer resíduos de óxido de ferro que possam causar explosões em contato com o banho. A carga também deve estar limpa, livre de resíduos oleosos, seca, e livre de óxidos, areia ou outro produto de corrosão. A relação entre carga e superfície exposta deverá ser a menor possível, a fusão deverá ser rápida, em temperaturas próximas a 800 °C e não é recomendado fusão por indução por alta frequência pois a agitação pode romper a camada protetora (ASM International Handbook Committee 2010).

Danez, fundiu ligas de magnésio no estado amorfo em forno centrífuga TITANCAST 700 VAC, com atmosfera de argônio a partir de uma pré-liga obtida em fusão indutiva com proteção de argônio conforme Figura 14, (Danez G. P. 2011).

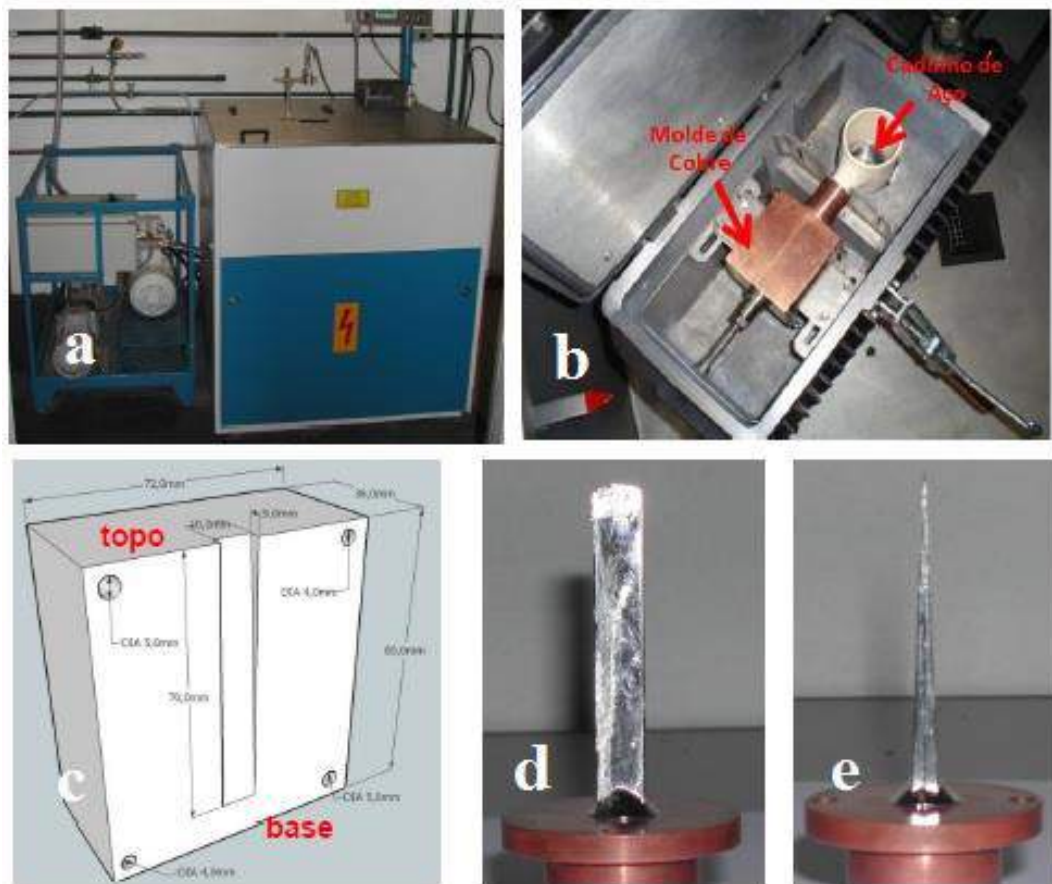


Figura 14 - a) Forno centrífugo Titancast 700 VAC, b) câmara do forno centrífugo tomada pelo conjunto molde + cadinho, (c) desenho do molde utilizado e (d,e) fotos das cunhas produzidas em forno centrífugo, adaptado (Danez G. P. 2011).

Yu Lu, 2014, fundiu ligas de Mg-Zn e Mg-Zn-Ca em processo de indução a vácuo em aparato desenvolvido em sua tese de doutorado com a finalidade de caracterizar os processos de biocorrosão nas citadas ligas (Lu Y. 2014). Conforme pode-se observar na Figura 15, o cadinho de fusão, sistema de rotação do cadinho, indutor e molde se posicionam no interior da câmara de vácuo (detalhe 1 da Figura 15), detalhes 2 e 3 bombas do sistema de vácuo e 4 sistema de rotação do cadinho.

L.B. Tong et al., 2009, produziu liga de Mg-Zn-Ca em forno a resistência elétrica submetida a atmosfera protetiva de CO₂ e SF₆, em seus estudos de caracterização dos efeitos de processamentos termomecânicos nessa liga (C. H. Tong L. B. 2009).



Figura 15 - Aparato de fusão preparado por Yu Lu, 1) câmara de vácuo, 2 e 3) sistema de vácuo, 4) sistema de rotação do cadinho, adaptado (Lu Y. 2014)

3.7. Tratamento Térmico em Ligas de Magnésio

Algumas ligas metálicas podem ter a resistência mecânica e a dureza melhoradas após o tratamento térmico de endurecimento por precipitação, que ocorre pela formação de partículas muito pequenas e bastante dispersas de uma segunda fase dentro da matriz. A formação dessas partículas deve ser obtida mediante tratamentos térmicos apropriados. É chamado endurecimento por precipitação porque as minúsculas partículas de uma nova fase se denominam precipitados.

Outro procedimento chamado endurecimento por envelhecimento também é usado, pois a resistência mecânica se desenvolve com o tempo, ou a medida que a liga se envelhece.

As ligas endurecíveis por precipitação contêm dois ou mais elementos de liga e a explicação sobre o procedimento do tratamento pode ser simplificada fazendo-se referência a um sistema binário. O diagrama de fases deve ter o formato como é apresentado na Figura 16.

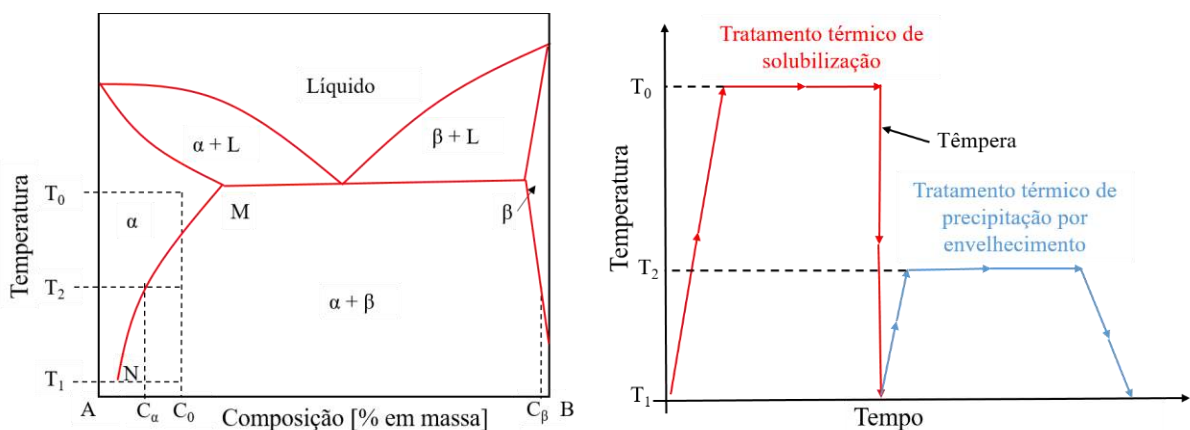


Figura 16 - Esquema de Temperatura x Tempo para tratamentos térmicos de Solubilização e Precipitação, adaptado (Callister W. D. 2014).

Para haver endurecimento por precipitação, os diagramas de fases dos sistemas de liga devem exibir uma boa solubilidade máxima de um componente no outro da ordem de vários pontos percentuais e haver um limite de solubilidade que diminua rapidamente com a concentração do componente principal em função da redução na temperatura. Na Figura 16, a solubilidade máxima corresponde à composição no ponto M. O limite de solubilidade das fases α e α + β segue diminuindo até atingir um teor muito baixo do elemento B em A que é indicado pelo ponto N. A composição química das ligas endurecíveis por precipitação deve ser inferior à solubilidade máxima. Essas condições são necessárias, mas não suficientes para que ocorra o

endurecimento por precipitação em um sistema de ligas onde são necessárias outras exigências (Callister W. D. 2014).

3.7.1. Tratamento Térmico de Precipitação por Solubilização

O tratamento térmico de precipitação por solubilização ocorre casos onde os átomos do soluto são dissolvidos formando uma solução sólida monofásica. A Figura 16 mostra uma liga com composição C_0 . O procedimento consiste em se tratar a liga dentro do campo da fase α como, por exemplo, no ponto da temperatura T_0 e aguardar até que toda a fase β seja completamente dissolvida, fazendo com que neste ponto permaneça apenas a fase α com composição C_0 . Em seguida, realiza-se um resfriamento rápido até a temperatura T_1 , que para algumas ligas, pode ser a temperatura ambiente, procedimento no qual se previne a difusão e a formação da fase β . Assim, impõe-se uma situação de ausência de equilíbrio, onde ocorre a permanência apenas solução sólida na fase α , supersaturada com átomos de B. Após o tratamento térmico de solubilização a liga se torna relativamente dúctil e pouco resistente (Callister W. D. 2014).

3.7.2. Tratamento Térmico de Precipitação por Envelhecimento

O tratamento térmico de precipitação ocorre quando a solução sólida α supersaturada é aquecida a uma temperatura T_2 , que é uma temperatura intermediária e se coloca dentro do campo bifásico $\alpha + \beta$. Aqui as taxas de difusão são consideráveis. A fase β se precipita, começando a formar finas partículas dispersas com composição C_β . Esta taxa de resfriamento normalmente não é considerada importante. Muitas vezes este tratamento é conhecido como processo de envelhecimento. A natureza das partículas da fase β e a subsequente resistência e dureza do material, dependem tanto de T_2 quanto do tempo de envelhecimento nesta temperatura. O envelhecimento pode ocorrer espontaneamente à temperatura ambiente durante longo período de tempo, para algumas ligas (Callister W. D. 2014)

Após solubilização, submete-se a liga Mg-Zn a um tratamento de envelhecimento em temperaturas abaixo do limite de dissolução da fase eutética α -Mg – MgZn, com objetivo de aumentar a dureza através da formação de precipitados. Esse acréscimo de dureza foi observado (Lin J. 2014) e ilustrado na Figura 17, onde a porcentagem de zinco foi de 2% (Z2) e de 4%

(Z4) e apresentaram variações das durezas em função do tempo de permanência a temperatura de 100 °C.

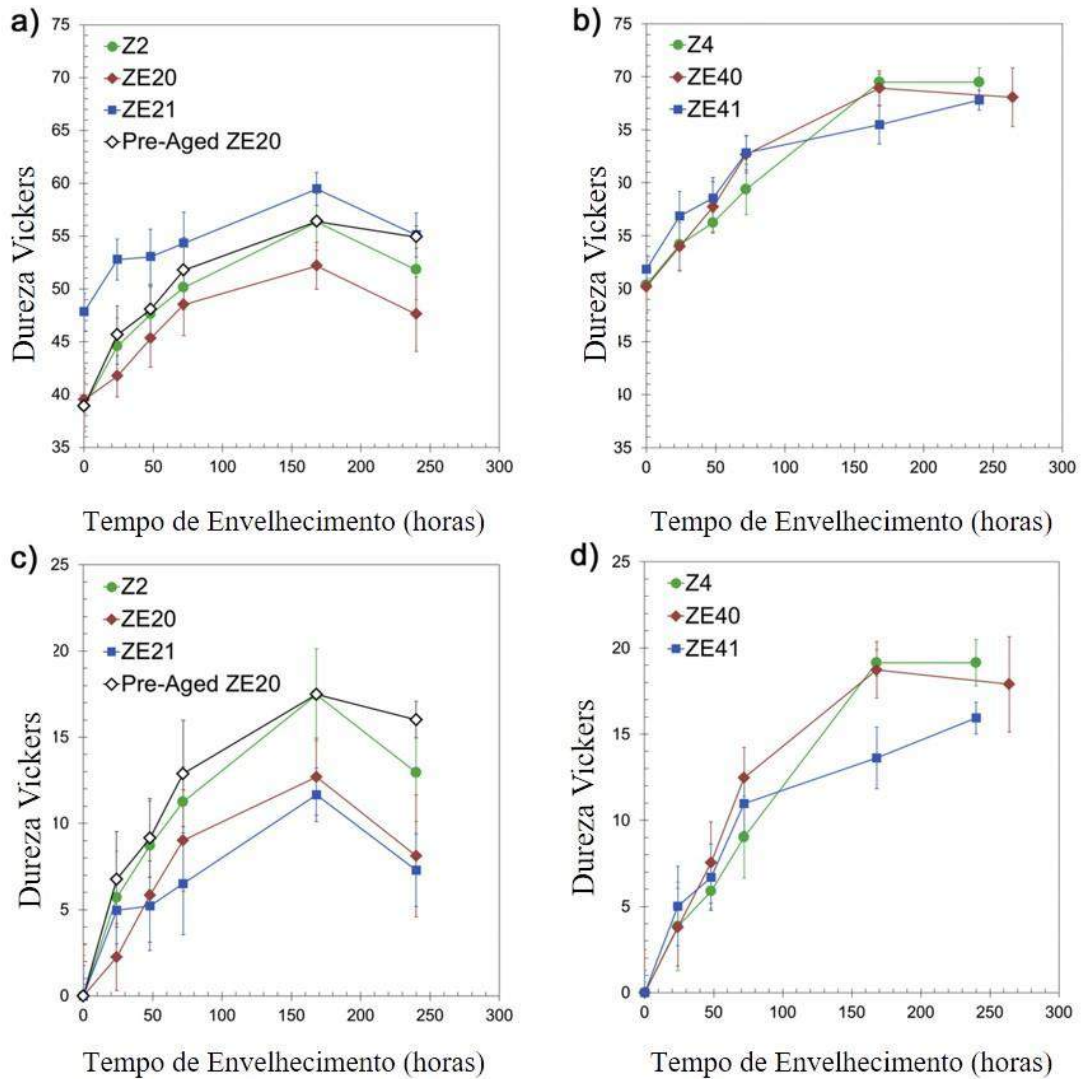


Figura 17 - Variação de dureza em função de envelhecimento na temperatura de 100 °C para liga magnésio e zinco (Zx) e liga magnésio, zinco e cério (ZE_{xx}), adaptado (Lin J. 2014)

A estrutura cristalina da MgZn (β) é romboédrica com “a” igual a 2,569 nm e “c” igual a 1,8104 nm (Lu Y. 2014), Figura 18 (a). A decomposição da solução sólida supersaturada de magnésio (SSSS) ocorre de acordo com a Figura 18 (b), a fase β'_1 (Mg₄Zn₇) com morfologia em forma de hastes (ou forma de blocos) em direção longitudinal [0001] da matriz, tem estrutura cristalina monoclinica de base centrada com “a” igual a 2,596 nm, “b” igual a 1,428nm, “c” igual a 0,514 e $\gamma=102.5^\circ$ [17]. β'_2 (MgZn₂) aparecem como chapas grossas paralelas ao plano basal tem estrutura cristalina hexagonal compacta com “a” igual a 0,523 nm e “c” igual a 0,858 nm (Li J. 2014) e (C. H. Tong L. B. 2009). A estrutura da MgZn (β) é

romboédrica com “a” igual a 2,569 nm e “c” igual a 1,8104 nm (B. A. Lu Y. 2014 a), Figura 18 (a).

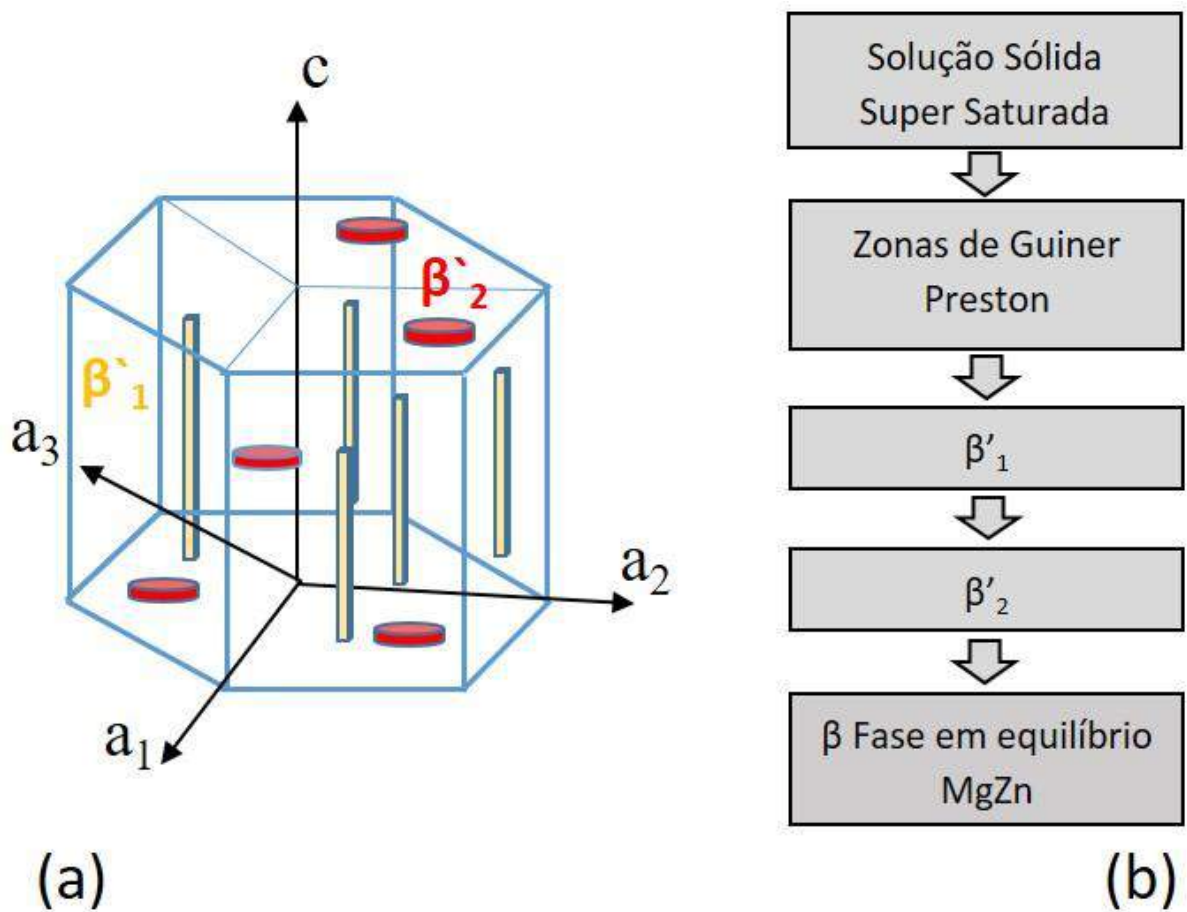


Figura 18 - Morfologia dos precipitados de resultantes de solução sólida super saturada de Zn em Mg (a) e esquema de decomposição da SSSS (b), adaptado (Lu Y. 2014).

A decomposição da Solução Solida Super Saturada (SSSS) de Zn em Mg produzida por envelhecimento incrementa a dureza. O endurecimento ocorre principalmente pelo aumento de energia devido a perturbação atômica causado pelas partículas e a passagem das discordâncias. O precipitado primário β'_1 é responsável por promover um endurecimento inicial. Conforme aumenta a densidade de β'_1 existe um incremento da dureza. Com início do decréscimo da dureza inicia-se a transformação do β'_1 em β'_2 , um precipitado em forma de haste para um precipitado em forma de placas. Os precipitados β'_2 causam menos interferências a passagem das discordâncias, sendo assim, restringindo menos os seus movimentos (Lu Y. 2014).

3.8. Tratamento Térmico em Ligas de Magnésio-Zinco por Solubilização

A solubilização ocorre em temperaturas próximas a 310 °C baseadas no diagrama binário Mg-Zn e de acordo com a literatura (Zhang S. 2010) (Clark J. B. 1965). Nessa temperatura a segunda é totalmente dissolvida na matriz, sem dissolução do contorno de grão. Essa dissolução da segunda fase pode ser observada na Figura 19, onde a) apresenta a microestrutura da liga Z3 (Mg-3Zn) fundida e b) Microestrutura da liga Z3 (Mg-3Zn) após tratamento de solubilização á 310 °C por 24 horas e resfriada em água. O tamanho de grão aumentou de $141 \pm 8 \mu\text{m}$ para $232 \pm 12 \mu\text{m}$ e a estrutura dendrítica desapareceu (Lu Y. 2014).

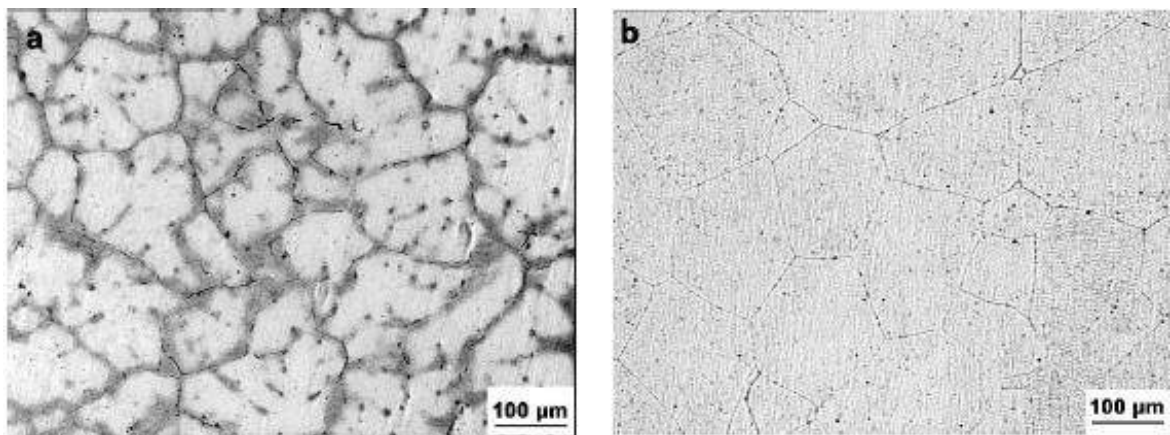


Figura 19 - Microscopia óptica (a) Z3 (Mg-3Zn) Fundida e (b) Z3 (Mg-3Zn) solubilizada (310 °C por 24 hora), adaptado (Lu Y. 2014)

A dissolução da segunda fase pode ser observada melhor na Figura 20, a segunda fase MgZn (a) foi totalmente dissolvida dentro da matriz de magnésio (b) após solubilização (310 °C/24 horas) em microscopia eletrônica de varredura.

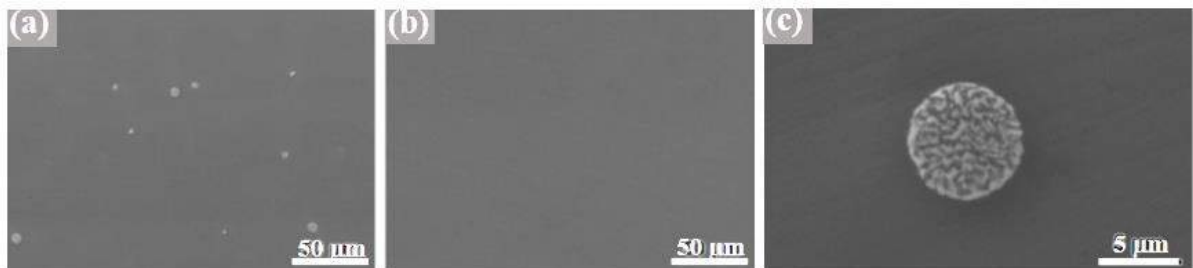


Figura 20 - Microscopia Eletrônica de Varredura (a) Z3 (Mg-3Zn) Fundida, (b) Z3 (Mg-3Zn) solubilizada (310 °C por 24 hora) e (c) Morfologia da segunda fase, adaptado (Lu Y. 2014)

Foi identificado também que a segunda fase possui um diâmetro médio de 5 μm , apresentando uma morfologia lamelar (c), em forma de rede onde partes claras e escuras alternadas. A parte clara foi identificada como $\alpha\text{-Mg}$ e a escura MgZn , confirmado por EDX e microscopia de transmissão (Lu Y. 2014).

Mendis et al., identificaram os precipitados em uma liga Mg-2,4Zn envelhecida a uma temperatura de 160 $^{\circ}\text{C}$ durante 100 horas, com auxílio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) que pode ser observado na Figura 21(a), que apresenta uma morfologia em forma de hastes com crescimento paralelo a direção [0001], caracterizando o microconstituente β'_1 (Mg_4Zn_7). E ainda, pequenas quantidades de um microconstituente em forma de placas paralelas ao plano basal, β'_2 (MgZn_2) (Mendis C.L. 2007) .

Langelier e Esmacili, Em uma liga Mg-4Zn envelhecida a 100 $^{\circ}\text{C}$ durante 168 hora e resfriada em água, com auxílio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), observaram a presença de precipitados em forma de placas paralelas ao plano basal, β'_2 (MgZn_2) Figura 21 (b) e um segundo de morfologia em forma de hastes com crescimento paralelo a direção [0001], β'_1 (Mg_4Zn_7), Figura 21(c), (Langelier B. 2015).

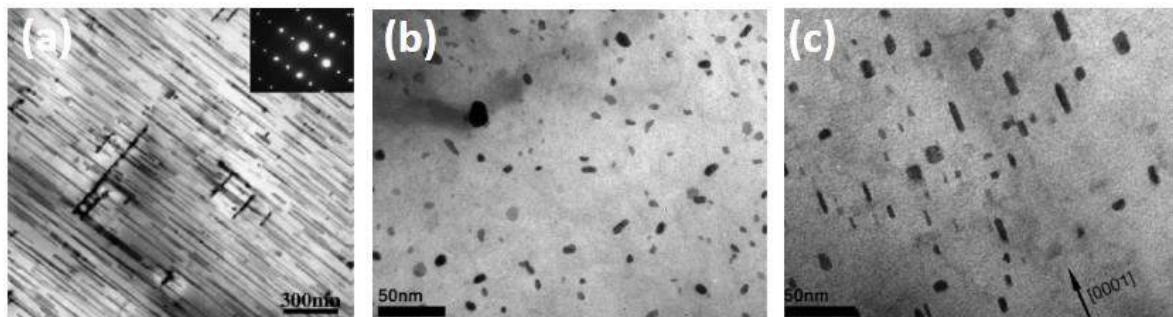


Figura 21 - Microscopia Eletrônica de Transmissão, Mg-2,4Zn envelhecida durante 100 horas a 160 $^{\circ}\text{C}$ (a), [31] , Mg-4Zn envelhecida durante 168 horas a 100 $^{\circ}\text{C}$ (b) e (c), adaptado (Langelier B. 2015).

Yan et al. identificaram fases em liga Mg-Zn extrudada, variando-se tratamentos térmicos e composições químicas, através de difração de raio x usando radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda igual a 1,5406 \AA , onde foram identificadas $\alpha\text{-Mg}$ e MgZn , MgZn_2 e Zn conforme Figura 22 (a) (Yan Y. 2017).

Wang et al. , identificaram a presença das fases $\alpha\text{-Mg}$ e MgZn_2 , conforme (b), em liga Mg-Zn com 6% de Zinco e 0,49% de Zircônio também utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda igual a 1,5406 \AA (Wang J. 2011).

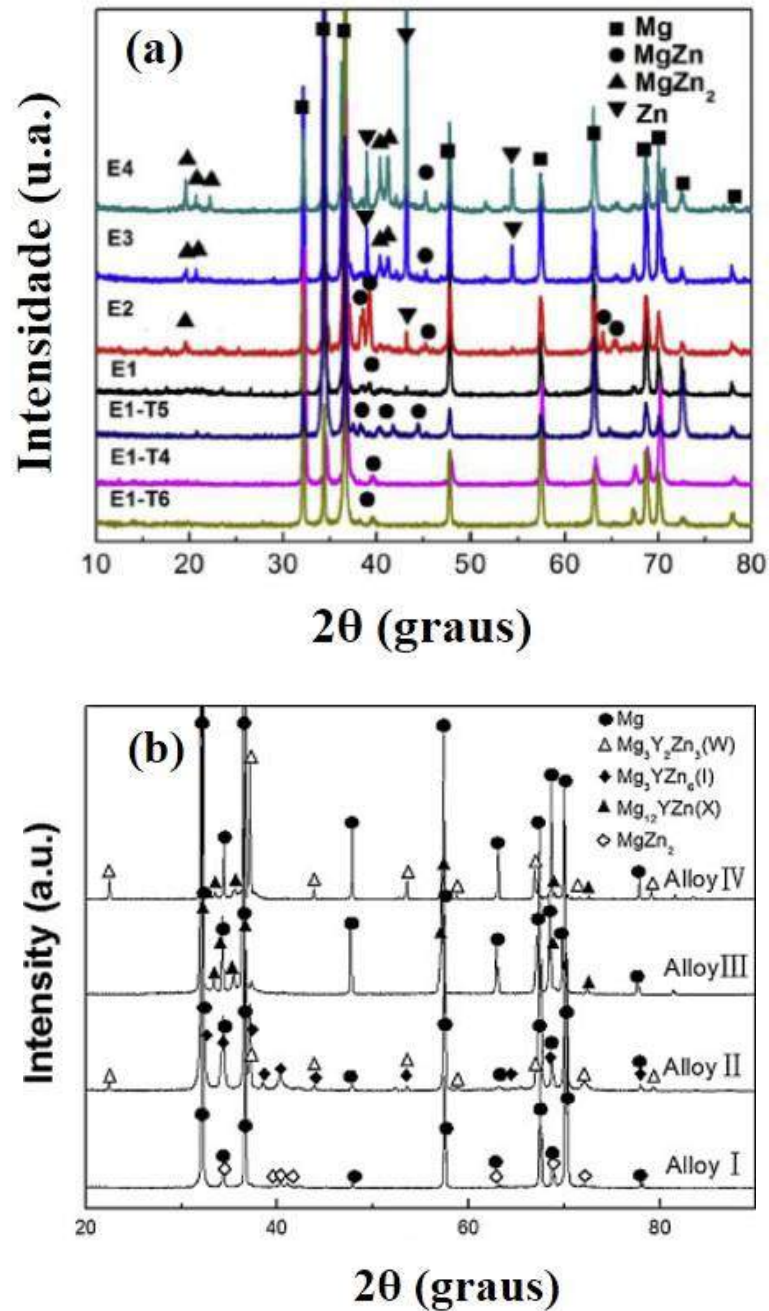


Figura 22 – Difratogramas de raio-X, de ligas de Mg-Zn. Picos relativos as fases α -Mg, MgZn, MgZn₂ e Zn (a) e Picos relativos as fases α -Mg e MgZn₂ (b), adaptado (Yan Y. 2017) (Wang J. 2011).

Yu Lu, em sua Tese de doutorado, observou a variação das frações volumétricas em uma liga MZX30 Solubilizada a temperaturas que variaram de 310 a 450 °C em períodos de 24 e 48 horas e resfriadas em água, conforme Figura 23. Houve uma redução na fração da segunda fase de 2,4 a 0,06%, um incremento do tamanho de grão de 97 a 214 um, Tabela 6 (Lu Y. 2014).

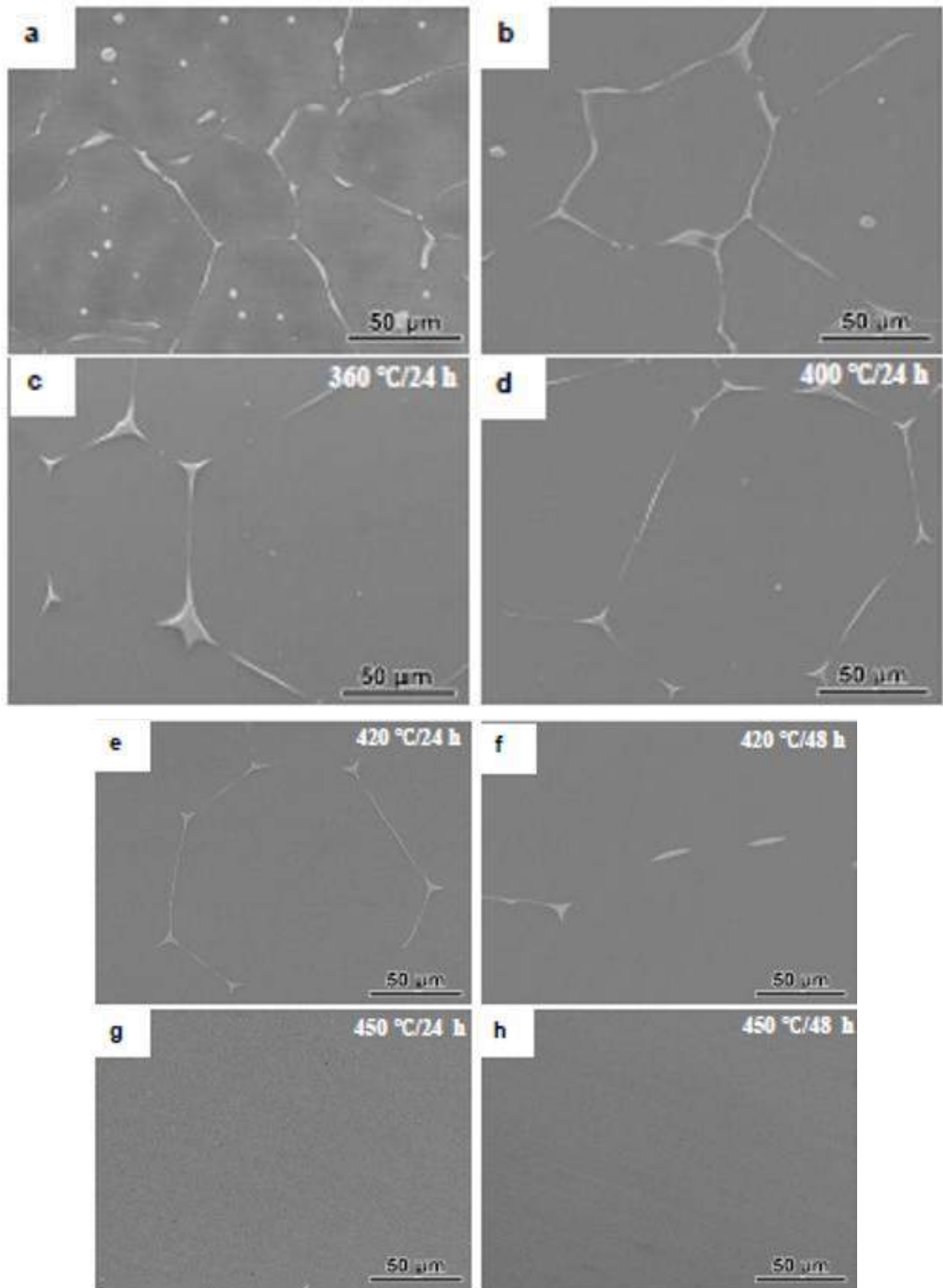


Figura 23 - MEV, liga MZX30 a) estado bruto de fusão, b) 310 °C por 24 horas, c) 360 °C por 24 horas, d) 400 °C por 24 horas, e) 420 °C por 24 horas, f) 420 °C por 48 horas, g) 450 °C por 24 horas, h) 450 °C por 48 horas , adaptado (Lu Y. 2014)

Tabela 6 - Resultados tratamento, fração da segunda fase e tamanho de grão, Liga MZX30 (Lu Y. 2014).

Condição	Fração da segunda Fase (%)	Tamanho de Grão (μm)
Fundida	2,4	97
310 °C/ 24 h	1,7	114
360 °C/ 24 h	1,5	129
400 °C/ 24 h	1,3	151
420 °C/ 24 h	0,7	166
420 °C/ 48 h	0,2	180
450 °C/ 24 h	0,8	193
450 °C/ 48 h	0,06	214

3.9. Nanoindentação Instrumentada

A designação do ensaio é definida em função da faixa de carga utilizada pode ter uma variação no nome da medida executada, como microdurômetro instrumentado (1 kgf a 0,01 kgf), ultramicrodurômetro instrumentado (200 gf a 0,02 gf) ou nanoindentador instrumentado (para cargas inferiores, de 50 gf a 0,001 gf). equipamento Figura 24, que possui um sistema de coluna rígida para o indentador, sistema de aplicação de força e um sensor que monitora o deslocamento.

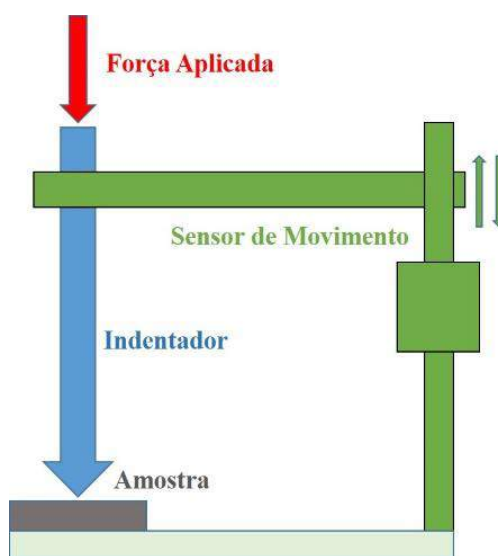


Figura 24 - Esquema típico de um sistema de indentação instrumentada, adaptado (Taylor A. F. 2010).

Tem como objetivo é monitorar as cargas aplicadas e os comprimentos dos deslocamentos de um penetrador, uma vez que este é acionado para dentro e para fora de um material, na aplicação e remoção da carga, respectivamente. O ensaio de indentação instrumentada é realizado em um

O ensaio é realizado com a utilização de um sistema de indentação instrumentada onde a carga aplicada e o deslocamento do indentador são monitorados durante o processo. A carga aplicada transformada em força e o curso do indentador em profundidade de indentação a partir do momento a ponta do indentador toca a superfície da amostra com registro de uma força mínima. Os resultados do carregamento e descarregamento, no caso da seleção deste tipo ensaio, são registrados na forma de uma curva força em função da profundidade, Figura 25.

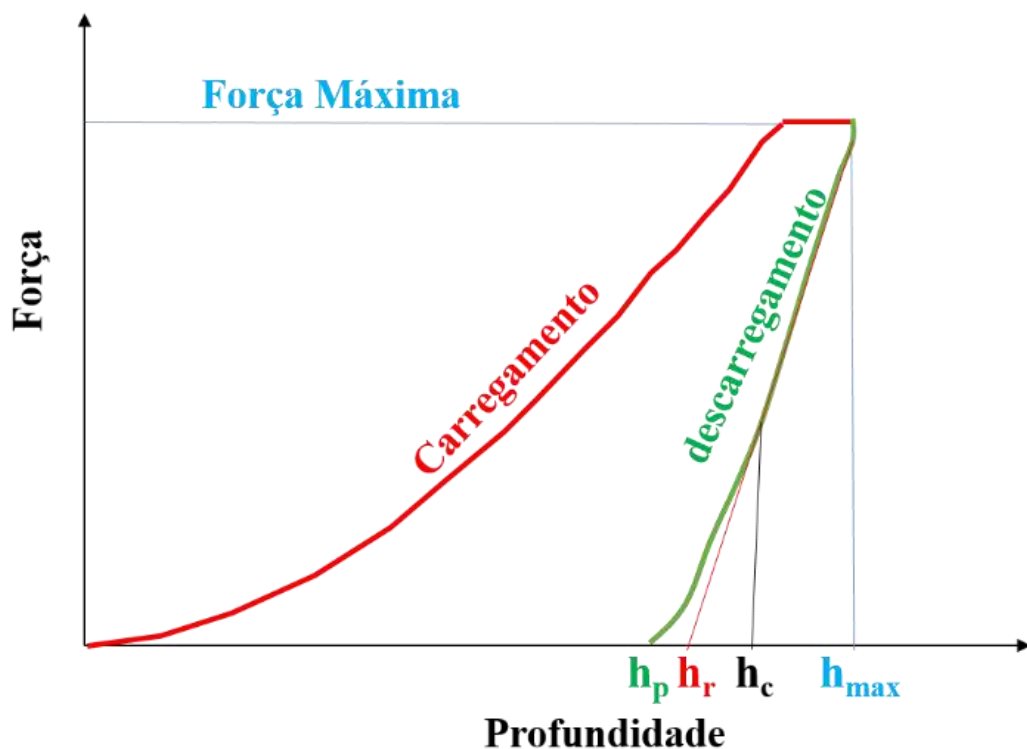


Figura 25 - Curva força em função da profundidade de indentação resultante de um ensaio de nanoindentação instrumentada, (SHIMADZU 2009)

Com base nos dados obtidos com a curva de nanoindentação instrumentada são calculados os parâmetros de caracterização do material (SHIMADZU 2009). A dureza de indentação HV^* ($mN/\mu m^2$), é associada a um valor na escala Vickers através da dureza da indentação (Hit) por meio da Equação (10). A impressão gerada durante a indentação amostra é uma função da geometria do indentador e da resistência da amostra a tensão cisalhante gerada pela carga aplicada com auxílio do contato da superfície do indentador com a superfície da

amostra. A máxima tensão cisalhante elástica se dá na ponta do indentador em contato com a amostra e a partir daí por aplicação da carga se verifica a propagação de uma região plástica que é inclusive superior a região da indentação, ponto no qual se define o HV*.

$$H^* = 0,0924 H_{it} \quad (10)$$

A H_{it} ($\text{mN}/\mu\text{m}^2$) é uma medida da resistência a deformação permanente, a qual tem associação com a tensão limite de escoamento, ou seja, nível de força e profundidade de indentação no qual a deformação gerada pela penetração ultrapassa os níveis de deformação associada a somente a deformação elástica e inicia-se a deformação plástica contida somente área de contato (A_p) com o indentador, conforme Figura 26. É calculada através da Equação (11):

$$H_{it} = \frac{F_{\max}}{A_p} \quad (11)$$

Onde F_{\max} é a força máxima aplicada, A_p é superfície de contato do indentador com a amostra, e pode ser calculado segundo a Equação (12).

$$A_p = 24,5 \times h_c^2 \quad (12)$$

Onde, h_c (μm) consiste na profundidade de indentação vinculada à superfície delimitada pela área de contato do indentador com a amostra, e pode ser calculado através da Equação (13). Para uma profundidade de contato h_c , A_p consiste da área de contato do indentador com a amostra. A equação de contato assume que a área de contato do indentador com a amostra se encontra abaixo da superfície da amostra, porém, de acordo com o comportamento do material, pode-se verificar um acúmulo de material na borda da indentação. Quando isso ocorre, mais material se encontra suportando a carga do que o assumido pela equação de contato. Como resultado, a dureza do material apresenta um valor superior ao valor real.

$$h_c = h_{\max} - 0,75 (h_{\max} - h_r) \quad (13)$$

Onde, h_{\max} é a profundidade máxima de indentação (μm) e h_r é o ponto de interseção da reta tangente a curva de descarregamento, Figura 26, a partir da força máxima com o eixo horizontal vinculado a profundidade de indentação (μm).

O C_{it} denominado fluência de indentação pode ser obtido através da Equação (14), que é definido como a variação na profundidade da indentação no patamar de aplicação da força máxima durante o ensaio.

$$C_{it} = \left(\frac{h_2 - h_1}{h_1} \right) 100\% \quad (14)$$

Onde, h_1 é a profundidade (μm) da indentação no início de aplicação da força máxima no tempo de permanência no patamar igual a 0 segundos e h_2 é ponto de estabilização da profundidade (μm) de indentação durante aplicação da força máxima a um tempo de permanência no patamar para o tempo máximo de permanência.

O η_{it} , razão entre energia recuperável (E_r) e energia total (E_t) conforme Equação (15). A área sob a curva de carregamento resultante de um ensaio de nanoindentação representa energia total (E_t) ou trabalho total (W_t) necessário para promover a deformação total (elástica e plástica) a fim de produzir a indentação vinculada a Força máxima (F_{\max}) e profundidade máxima de indentação). A área entre as curvas de carregamento e descarregamento representa a energia recuperável (E_r) ou trabalho elástico (W_r).

$$\eta_{it} = \left(\frac{E_r}{E_t} \right) 100\% \quad (15)$$

Onde E_r é a energia recuperável, ou trabalho mecânico recuperável (W_r), com deformação reversível associada a recuperação elástica e/ou reversão da transformação de fase por efeito da remoção da carga de indentação, parcela elástica da deformação. E_t energia total ou trabalho mecânico total (W_t) durante a indentação relativa a deformação total (parcelas elástica e plástica).

Os parâmetros DHV-1 e DHV-2, durezas dinâmicas, Equação (16) e Equação (17), obtidas durante o processo de indentação. A dureza DHV-1 se refere a dureza obtida no ponto de profundidade máxima (h_{\max}) de indentação em função da força máxima aplicada e correspondente as parcelas plástica e elástica de deformação. A dureza DHV-2 se refere a profundidade de indentação associada a recuperação elástica (h_r) em função da força máxima (F_{\max}) aplicada, ou seja, corresponde somente a parcela plástica de deformação. Como citado anteriormente, o valor de h_r é obtido a partir da interseção da reta tangente a curva de descarregamento, a partir da F_{\max} , com o eixo horizontal da profundidade de indentação, Figura 26.

$$DHV1 = \frac{a F_{\max}}{h_{\max}^2} \quad (16)$$

$$DHV2 = \frac{a F_{\max}}{h_r^2} \quad (17)$$

Onde, a é a constante no valor de 3,8584 para μm indentador Vickers, F_{\max} é a força máxima (mN), h_{\max} = profundidade máxima de indentação (μm) e h_r é o ponto de interseção da reta tangente com a curva de descarregamento a partir da força máxima (F_{\max}) com o eixo horizontal vinculado a profundidade de indentação (μm).

O módulo Eit tem valores similares ao módulo de Young e é calculado pela Equação (18):

$$E_{it} = \frac{1 - (v_s)^2}{\left(\frac{S \sqrt{\pi}}{2 A_p}\right) - \left(\frac{1 - (v_i)^2}{E_i}\right)} \quad (18)$$

Onde, os sub-índices i e s são correspondentes ao indentador e a amostra, respectivamente, tais como o módulo de Elasticidade (E_i) e os coeficientes de Poisson (v_i e v_s).

O termo S é a rigidez do contato entre o indentedor e a amostra, sendo calculado pela derivada (dF/dh) da curva de descarregamento, Figura 26.

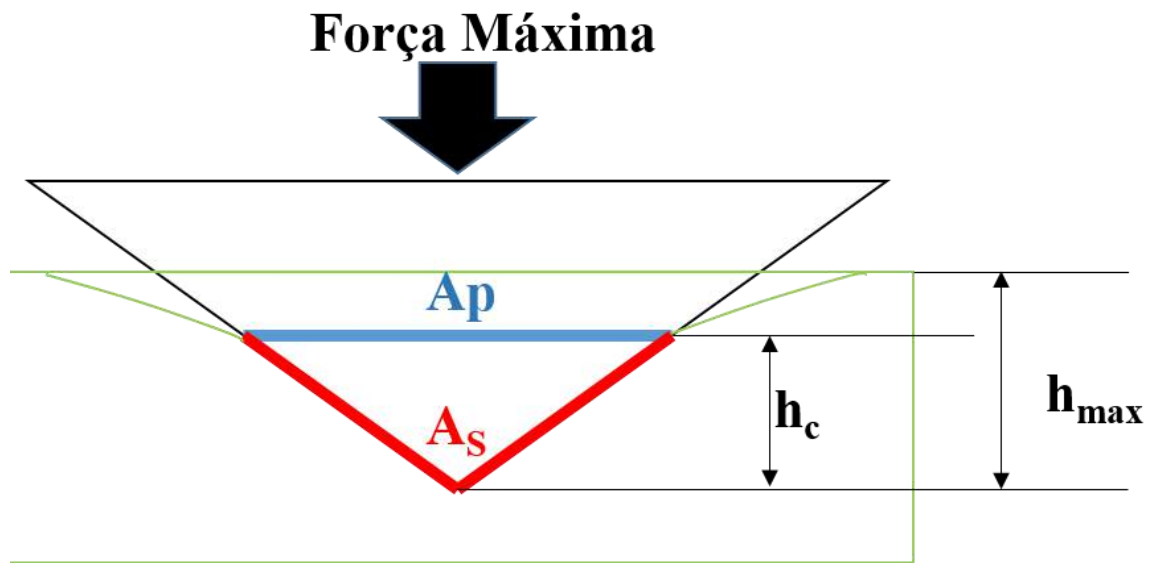


Figura 26 - Indentação resultante de um ensaio de nanoindentação instrumentada, adaptado (SHIMADZU 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os recursos necessários para a execução da etapa experimental, bem como as metodologias utilizadas nesse trabalho estão descritas a seguir. O fluxograma da Figura 27 apresenta as etapas realizadas para obtenção dos resultados desse trabalho. A liga utilizada como matéria prima (controle) será chamada de liga Mg, uma vez que contém 0,19% em peso de Manganês, Tabela 7.

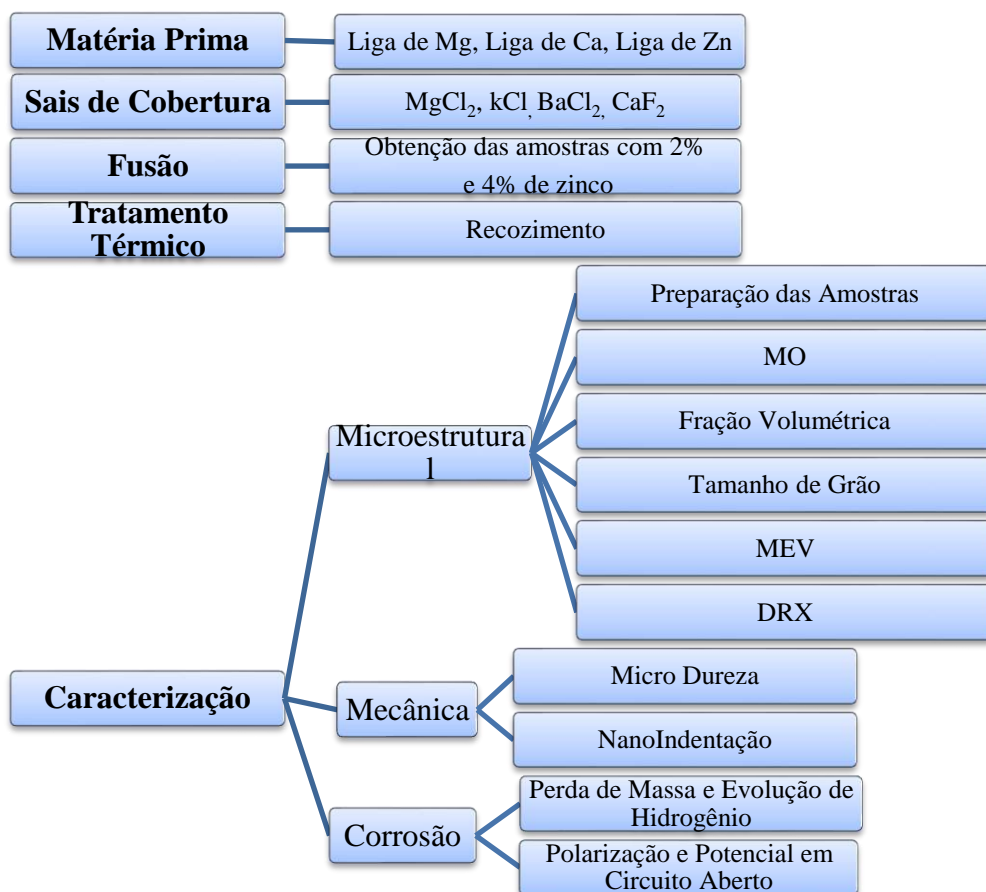


Figura 27 – Fluxograma de Materiais e Métodos descrevendo as etapas e ensaios, Autor

Tabela 7 - Composição da ligas utilizadas na fusão das ligas objetos desse estudo, autor.

Composição	Mg -Liga (% em peso)	Ca – Liga (% em peso)	Zn - Liga (% em peso)
Magnésio	99,84	0,36	0,00
Zinco	0,01	0,00	99,86
Manganês	0,19	0,09	0,00
Cálcio	---	99,32	0,00
Ferro	0,02	0,01	0,14
Alumínio	0,01	0,28	0,00
Cobre	0,00	0,01	0,00

Foram fundidas ligas de magnésio com diferentes percentuais de zinco, sendo que as mesmas foram denominadas L2 (liga com 2% em peso de zinco) e L4 (liga com 4% em peso de zinco). Em sequência, as ligas foram recozidas e denominadas L2R (liga com 2% em peso de zinco e recozida) e L4R (liga com 4% em peso de zinco e recozida).

Após cada etapa de processamento as amostras foram submetidas a sequências de ensaios visando as caracterizações mecânicas, microestrutural e biocorrosivas submetidas a exposição a solução de Kokubo.

4.1. Matéria Prima para Fusão da Liga de Magnésio

Para fabricação das ligas objetos desse estudo, foram utilizados lingotes metálicos comerciais, cujas composições químicas são descritas na Tabela 7 e descritas nos itens a seguir.

4.1.1. Lingote de Magnésio

O Magnésio metálico foi recebido da empresa RIMA Industrial. Trata-se de lingote com 8 Kg de magnésio, com composição química apresentada na Tabela 7, que foi seccionado no sentido de seu maior comprimento, utilizando equipamento de modelo BS-712-METAL BAND SAW- POWERMAQ.

De forma a garantir sua procedência, o material foi enviado ao laboratório de análises químicas da empresa CSN - Companhia Siderúrgica Nacional, onde foi analisado através do método analítico Via úmida – ICP (Inductively Coupled Plasma), obtendo a composição química, conforme, que revelou um percentual de 99,84 de magnésio em peso.

4.1.2 Cálcio Metálico

O Cálcio metálico foi recebido da empresa importadora TED Metais. O fornecedor enviou o certificado da composição química apresentada na com 99,32% de cálcio.

4.1.3. Zinco Metálico

O Zinco metálico foi cedido pela empresa FNF - FUNDIÇÃO DE NÃO FERROSOS. Trata-se de lâminas de zinco metálico, conforme Figura 28 (a). O fornecedor analisou a composição química, com espectrômetro manual NITON conforme Figura 28 (b), apresentada na Tabela 7 e obteve um percentual de 99,59 em peso de zinco.

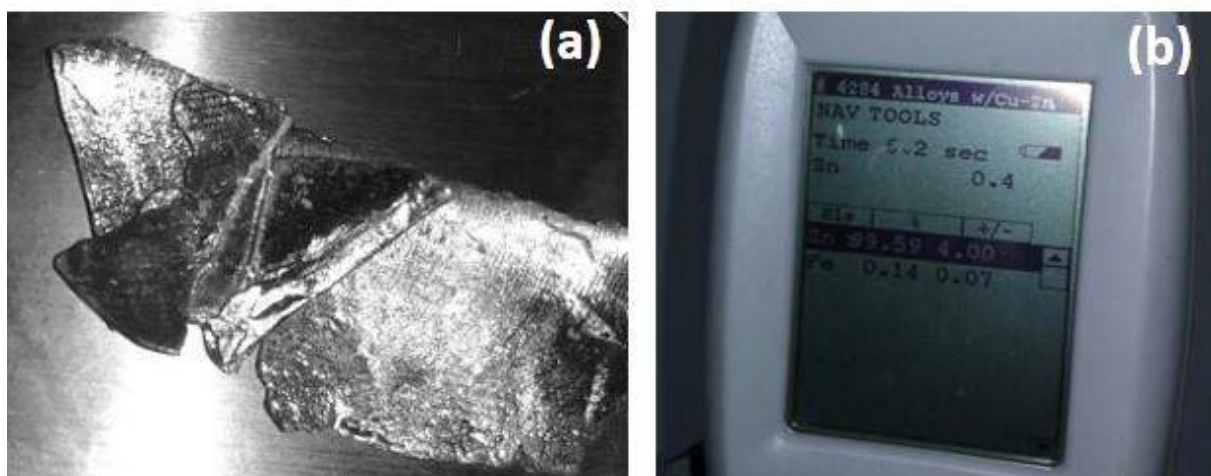


Figura 28 – Zinco metálico em lâminas da empresa Fundição de Não Ferrosos (a) e espectrômetro Manual NITON (b), autor

4.2. Sais para Cobertura do Banho Metálico da Fusão

Para proteção do banho metálico obtido durante as fusões das ligas, utilizou-se uma mistura de sais obtidos da empresa CINÉTICA REAGENTES E SOLUÇÕES, seguindo as

proporções percentuais em massa apresentadas na Tabela 5 e preconizadas pela ASM (*American Society for Materials*).

Foram preparadas cargas metálicas com aproximadamente 960 g compostas por magnésio, zinco e cálcio objetivando se ligas com composições químicas que apresentassem valores de zinco numa faixa de 2 a 4 % em peso e cálcio até 1% em peso conforme Tabela 8. A carga metálica foi fundida em cadinho de carbetto de silício e coberta com uma carga salina, com 138 g, com finalidade de se obter uma proteção do banho metálico, Tabela 9, Figura 29.

Tabela 8 - Carga metálica para fusão da liga Mg-Zn-Ca, autor.

Elemento	Magnésio	Zinco	Cálcio
Liga 1 - Massa [g]	924,0	29,4	9,6
Liga 2 - Massa [g]	889,0	57,9	19,2

Tabela 9 - Carga salina para fusão da liga Mg-Zn-Ca (ASM International Handbook Committee 2010)

Sal	MgCl ₂ (g)	KCl (g)	BaCl ₂ (g)	CaF ₂ (g)
Massa [g]	68,6	37,8	28,0	5,6

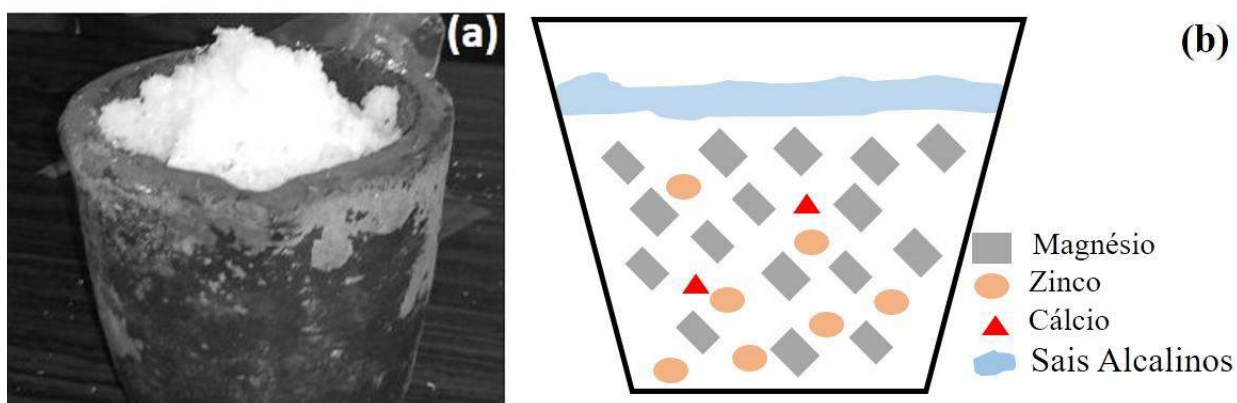


Figura 29 -Carga metálica com cobertura salina (a) e Disposição da carga metálica em cadinho de carbetto de silício (b), autor.

4.3. Fusão e Obtenção da Amostra

Após a preparação da carga, o cadinho foi levado ao forno de fusão a indução de modelo Pillar MK8 300KW, 1200 Hz., na Empresa FNF - Fundição de Não Ferrosos, situada na cidade de Barra Mansa, R.J.. Esse equipamento é composto, basicamente, por transformador (a), um sistema de exaustão (b) e conversor (c) conforme Figura 30. O cadinho foi inserido no interior do forno e aplicada uma curva de potência de acordo com a Figura 31. Foram coletadas duas temperaturas a 15 minutos do início, 565 °C, e aos 25 minutos, 680 °C, quando foi desligada a potência. O cadinho foi retirado do forno e o lingote resultante resfriou-se ao ar, conforme Figura 32.

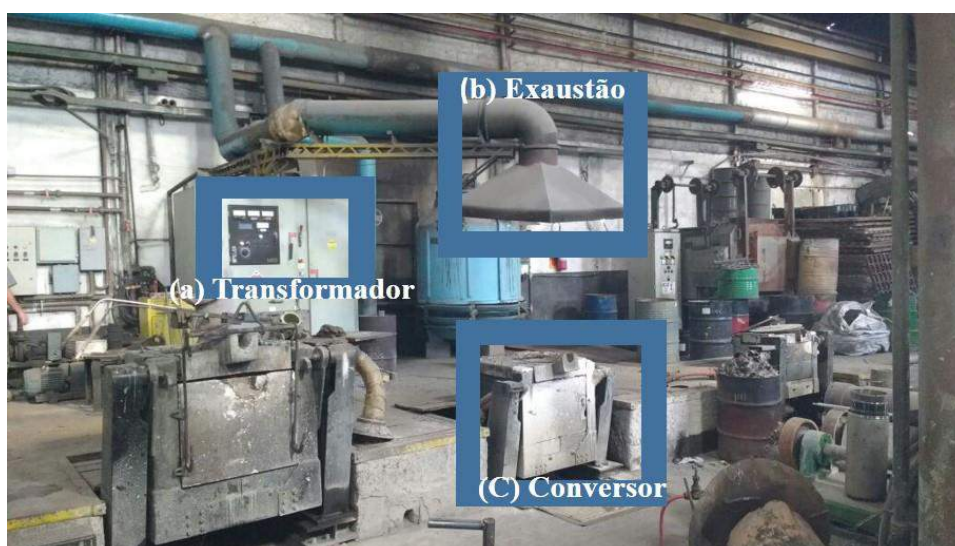


Figura 30 - Forno de fusão a indução de modelo Pillar MK8 300KW, FNF – Fundição de Não Ferrosos, transformador (a), sistema de exaustão conversor (c), autor.

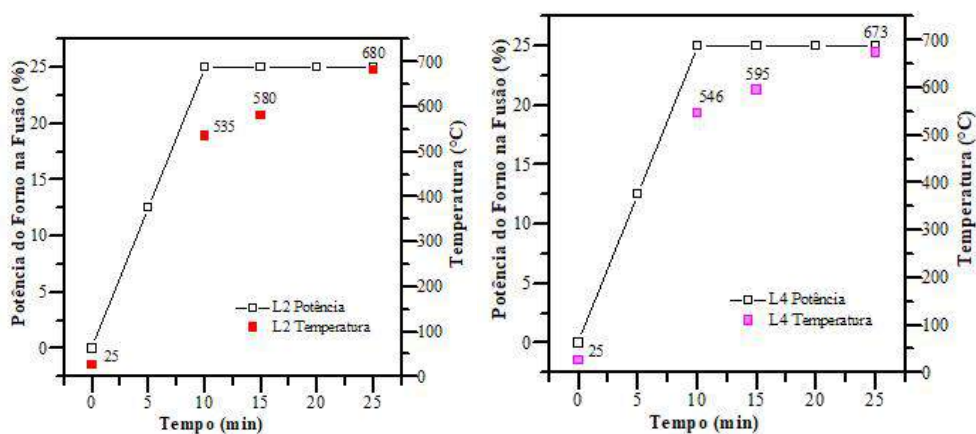


Figura 31 - Curva de potência e temperatura em função do tempo na fusão, autor.



Figura 32 – Posicionamento da carga dentro do forno (a), fusão protegida com os gases da carga salina (b), medição de temperatura (c), resfriamento ao ar da liga Mg-Zn-Ca na fusão (d), Carga em fusão com proteção da atmosfera de proteção (e), autor.

O lingote metálico foi retirado do cadinho, pesado e seccionado no sentido de seu maior comprimento em equipamento de modelo BS-712-METAL BAND SAW- POWERMAQ, para execução das caracterizações, conforme Figura 33, que destaca o lingote com escória (a) e sem escória (b).

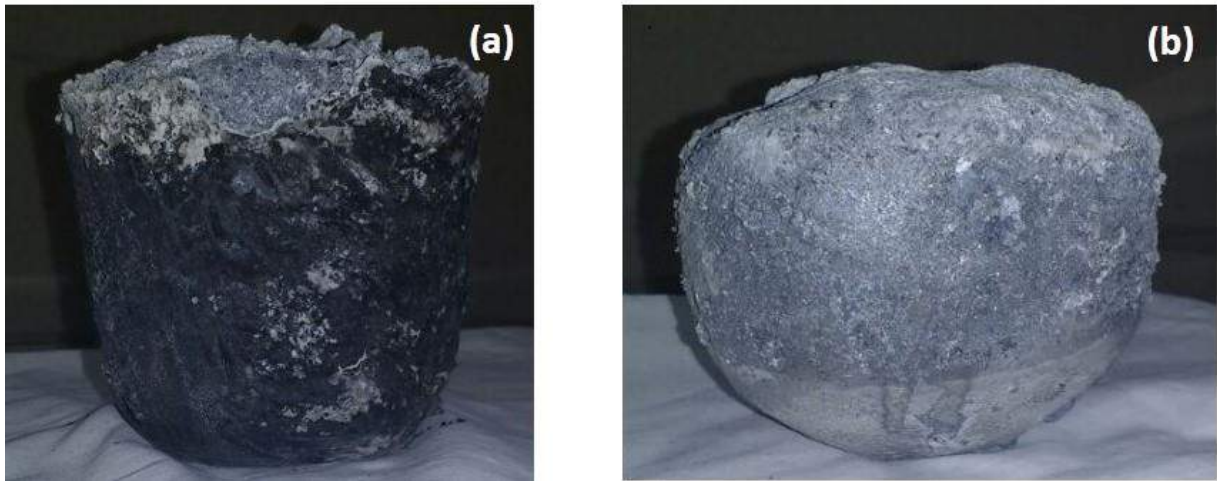


Figura 33 – Lingote com escória (a) e sem escória (b) da liga Mg-Zn-Ca e pronta para retirada de amostras, autor.

4.4. Recozimento das Ligas Fundidas

Após fusão, amostra extraída região central do lingote foi retirada para tratamento térmico de recozimento de 24 horas a temperatura de 400 °C, com objetivo de homogeneizar a microestrutura bruta de fusão BRASIMET MODELO R 250 5 - 5 kW. A amostra foi depositada em um compartimento de aço envolvida em grafite, enfundada e seguiu a curva de tratamento segundo a Figura 34.

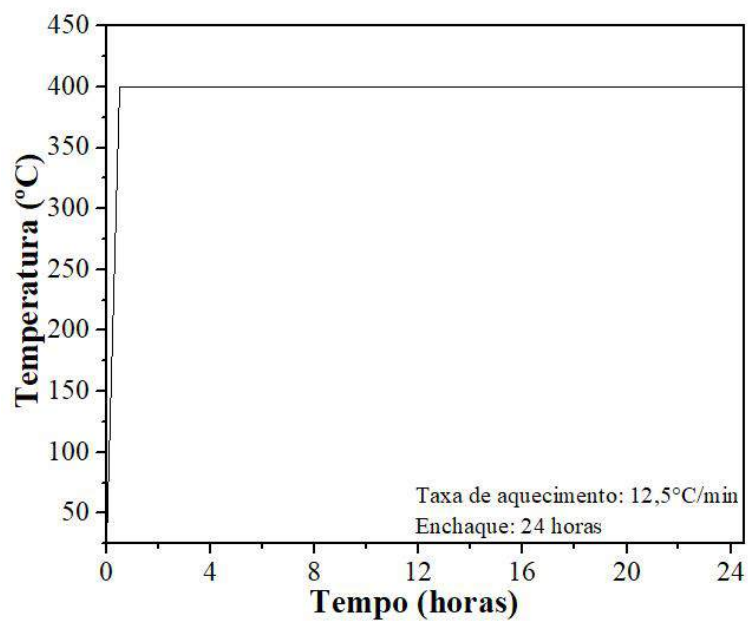


Figura 34 - Curva de tratamento térmico pós fusão em forno BRASIMET R 250 5, autor.

4.5. Ensaio de Caracterização das Amostras

Conforme apresentado no ANEXO, após cada um dos quatro processos, foram seccionadas as amostras, em uma serra de precisão Buhler ISOMET 5000, para realização de ensaios descritos na Tabela 10 visando a caracterização microestrutural, corrosão e propriedades mecânicas (Gu X.N. 2010).

Tabela 10 - Ensaio de Caracterização após cada etapa de processamento, autor.

Caracterização	Ensaio	Objetivos
Microestrutural	MEV, MO, DRX e EDS	Caracterização das fases, morfologia, fração volumétrica, tamanho de grão, composição química das fases, distribuição das fases.
Propriedades Mecânicas	Microdureza e Nanoindentação	Dureza Vickers, módulo de elasticidade e Dureza de Indentação
Biocorrosão	Polarização, Potencial em Circuito aberto e Perda de Massa SBF	Potencial (mV) X Tempo (s) - Dens. Corrente (mA/cm ²) X Potencial (mV) - H ₂ (ml) X Tempo (horas) – Mg de Magnésio x Tempo (dia)

4.5.1 Microestrutural - Preparação das Amostras

Com a finalidade de caracterizar metalograficamente em Microscopia Ótica ou Eletrônica (MEV) utilizaremos a Tabela 11 para realização dos ataques (Denkena B. 2007).

Tabela 11 - Ataques químicos para preparação metalográfica, adaptado (Denkena B. 2007).

Liga – Processo de Obtenção	Reagente	Tempo de Imersão
Mg-Zn-Ca – Fundida	4% de ácido Nítrico + 96% de Etanol	~ 40 s
Mg-Zn-Ca – Após Tratamento Térmico	4% de ácido Nítrico + 96% de Etanol	~60 s

Para lixamento da amostra foram utilizadas lixas de carbeto de silício (SiC) na preparação inicial da superfície em sequências #400, #800, #1200 em lixadeiras

semiautomáticas por via úmida. Foi adotado o procedimento de lavar a amostra em água corrente e girar a amostra, em 90° a cada troca de granulometria de lixa.

Politrizes rotativas semiautomáticas foram utilizadas para polimento através de pano de feltro e abrasivo polidor de pasta de diamante em granulometrias de 1,0 µm. As amostras foram polidas em movimentos circulares contrários a direção de rotação do pano, em ordem decrescente de granulometria sendo lavadas a cada mudança de granulometria, no processo de polimento foi utilizado etanol.

4.5.2. Microestrutural - Cálculo da Fração Volumétrica da Segunda Fase da Liga

As micrografias representativas das ligas foram obtidas por microscopia óptica, com aumento de 50 vezes no microscópio NIKON LV150 após ataque químico no laboratório de metalografia da graduação da EEIMVR-UFF e processadas no programa denominado de Image J, Figura 35, Foram registradas cinco regiões para cada amostra e calculadas as frações volumétricas da segunda fase, com os resultados calculadas as médias, desvio padrão e o erro padrão para cada processo, (Abramoff M.D. 2004).

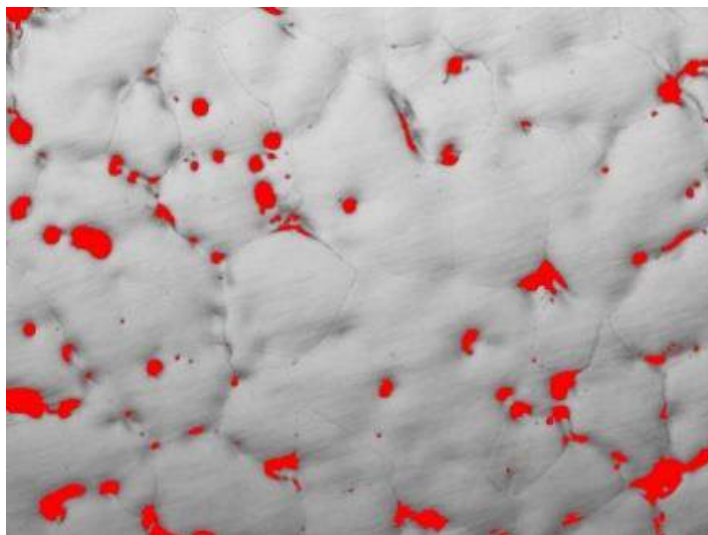


Figura 35 - cálculo da fração volumétrica da segunda fase na amostra Z2 com auxílio do software Image J, autor.

4.5.3. Microestrutural - Cálculo do Tamanho de Grão (ASTM E112-13)

A avaliação do tamanho médio de grão (TG), foi realizada pelo método do intercepto de Heyn ou Método Linear, (ASTM 2013), a partir das micrografias resultantes do ataque

descritos na Tabela 11. As amostras foram fotografadas, com aumento de 50 vezes no microscópio NIKON LV150 após ataque químico no laboratório de metalografia da graduação da EEIMVR-UFF e processadas no programa denominado de Image J. Para a contagem dos interceptos entre a linha de referência e os contornos de grão foram inseridas dez linhas perpendiculares à horizontal e oito linhas perpendiculares à vertical, conforme Figura 36. O Tamanho de grão da amostra ($TG_{amostra}$) foi calculado através da Equação (19).

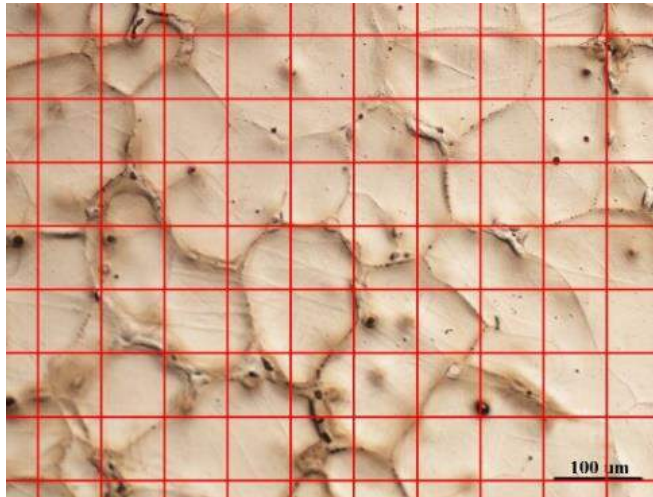


Figura 36 - Grade para cálculo de tamanho de grão através do Método de Intercepto ASTM E112, autor.

$$TG_{amostra} = \frac{L \cdot A}{n} \quad (19)$$

Onde, L é o comprimento da linha, A é a ampliação da imagem e n número de interceptos. Como o tamanho da linha é o tamanho real dado pelo Image J, o valor de A é igual a 1.

O Tamanho médio do grão ($TG_{médio}$) foi calculado segundo a Equação (20)

$$TG_{médio} = \frac{\sum TG_{amostra}}{a} \quad (20)$$

Onde, a é o número de amostra ou número de linhas.

O Erro Padrão foi calculado através da Equação (21) e os dados tratados no programa Origin 9.0 com objetivo de avaliar a dispersão dos resultados.

$$\text{Erro Padrão} = \pm \frac{\sigma}{\sqrt{a}} \quad (21)$$

Onde, σ é o desvio padrão amostral e a é o número de amostra ou número de linhas.

4.5.4. Microestrutural - Difração de Raios X

A análise por difração de raios X (DRX) foi executada por meio de um difratômetro Lab X XRD-600 Shimadzu, com uso de radiação Cu-K α , com goniômetro padrão. Foi aplicada uma tensão de 30 kV, 30 mA de corrente durante uma varredura entre 10 e 85° de 2 θ , com passo de 2 θ igual a 0,02° e velocidade de varredura de 2 °/minuto.

4.5.5. Microestrutural - Microscopia Eletrônica

A análise microestrutural foi realizada com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV - ZEISS EVO-10) com um espectroscópio de raios X dispersivo em energia (EDS), Figura 37, utilizando sinal de elétrons secundários (SE1), com tensão de feixe de elétrons (ETH) de 20,00 kV, com distância de trabalho (WD) de 11,5 mm e magnitude variando de 100 a 5000 vezes. A preparação das amostras seguiu os procedimentos descritos no item 4.5.1..



Figura 37 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV - ZEISS EVO-10) utilizado para as análises microestruturais descritas nesse trabalho, autor.

4.5.6. Mecânica - Medição de Microdureza Dureza Vickers

Foi realizado o levantamento de perfis de microdureza das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R . Utilizou-se o microdurômetro da Shimadzu modelo HVM-2T, Figura 38, instalado no LMME da EEIMVR-UFF. Para cada uma das amostras foi aplicado a carga de 100 gf durante um período de 10 segundos. Foram amostrados dez pontos para cada liga aleatoriamente calculado média, desvio padrão e erro.



Figura 38 - Microdurômetro modelo HVM-2T utilizado na medição da dureza Vickers, autor.

4.5.7. Mecânica - Medição de Dureza no Ultramicrodurômetro

Esses ensaios complementares das propriedades mecânicas, foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais Multiusuários no Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da Universidade Federal Fluminense (UFF), em um ultramicrodurômetro instrumentado da Shimadzu, Modelo DUH – 211S, com indentador do tipo piramidal triangular de 115°, Figura 39.



Figura 39 - Ultramicrodurômetro Shimadzu DUH-211S com uso de indentedor do tipo Vickers, autor.

O ensaio de nanoindentação instrumentada foi realizado de modo a obter informações médias das variações das propriedades mecânicas que estão correlacionadas com as variações microestruturais, Os ensaios foram executados com uma carga fixa de 25 gf, sob velocidade de carregamento / descarregamento de 70,0670 mN/s e 5 s de permanência na carga máxima. A superfície da amostra lixada conforme procedimentos descritos nesse tópico até #2500, coletadas 10 medidas por amostras em estudo, aleatoriamente, de modo a estimar os valores médio do módulo da indentação (E_{it}), dureza da indentação (H_{it}), razão elástica da indentação (η_{it}) e a correspondência da dureza de indentação com a dureza Vickers (HV).

A dureza Vickers (HV) foi calculada, através da média de doze medidas por amostra, conforme a Equação (22), e seus respectivos valores de desvio padrão e erro padrão.

$$HV = 1,8544 \frac{F_{max}}{\sqrt{L}} \quad (22)$$

Onde HV é a dureza Vickers, F_{max} é a força máxima, L é a largura média das impressões das diagonais do indentador triangular na liga L4,. A distância mínima entre as indentações foi de 3 vezes a diagonal da indentação mais próxima (SHIMADZU *Instruction Manual*, 2009).

4.5.8. Corrosão - Perda de Massa e Evolução de Hidrogênio

Um grupo de amostras foi submetido a análise de perda de massa utilizando imersão em solução de Kokubo, que mais se assemelha ao plasma humano em termos iônicos e de pH. As concentrações dos íons e o pH estão descritos na Tabela 3. Os reagentes utilizados e suas quantidades em gramas estão descritos na Tabela 12. O pH da solução foi mantido e ajustado 7,4 a 36,5 °C com TRIS (hidroximetil aminometano e HCl). Após preparada a solução foi monitorada constantemente por um Phmetro. A solução foi preparada com água deionizada e estocada em recipiente de polietileno e conservada na geladeira em temperatura de 5 a 10 °C. A SBF é uma solução clara e foi monitorada quanto a precipitações que a levaria ao descarte.

Tabela 12 - Quantidades de reagentes usados na formação da solução de Kokubo, autor.

Reagente	Quantidade
Cloreto de Sódio (NaCl)	7,996g
Bicarbonato de Sódio (NaHCO ₃)	0,350g
Cloreto de Potássio (Kcal)	0,224g
Dipotássico fosfato de hidrogênio (K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O)	0,228g
Cloreto de Magnésio hexahidratado	0,305g
Ácido Clorídrico (1 Kmol/m ³ HCl)	40 ml
Cloreto de Cálcio (Ca ₂ Cl)	0,278g
Sulfato de Sódio (Na ₂ SO ₄)	0,071g
Tris – Hidroximetil aminometano ((CH ₂ OH) ₃ CNH ₂)	6,057g

Foram analisadas amostras em diferentes condições de fabricação: Mg, L2, L2R, L4 e L4R, com áreas médias de 4 cm² de exposição a solução de kokubo, com a face inferior, a de contato com o fundo do recipiente, protegida da ação da solução com esmalte de para pintura de unhas e com as superfícies lixadas com acabamento de # 2500. Foram executados três ensaios para cada tipo de liga.

Um Eudiômetro foi montado para o acompanhamento da evolução do hidrogênio composto de um funil de vidro (60 ml haste curta), rolha de borracha de borracha de (20 mm

de diâmetro), Becker (250 ml), proveta milimetrada (50 ml), e) recipiente de 50x20x7 cm de vidro para aquecimento da solução, termostato digital W1209 com histerese de 2 °C, aquecedor resistência de 500W, água natural e solução de kokubo que foram dispostos segundo a Figura 40.

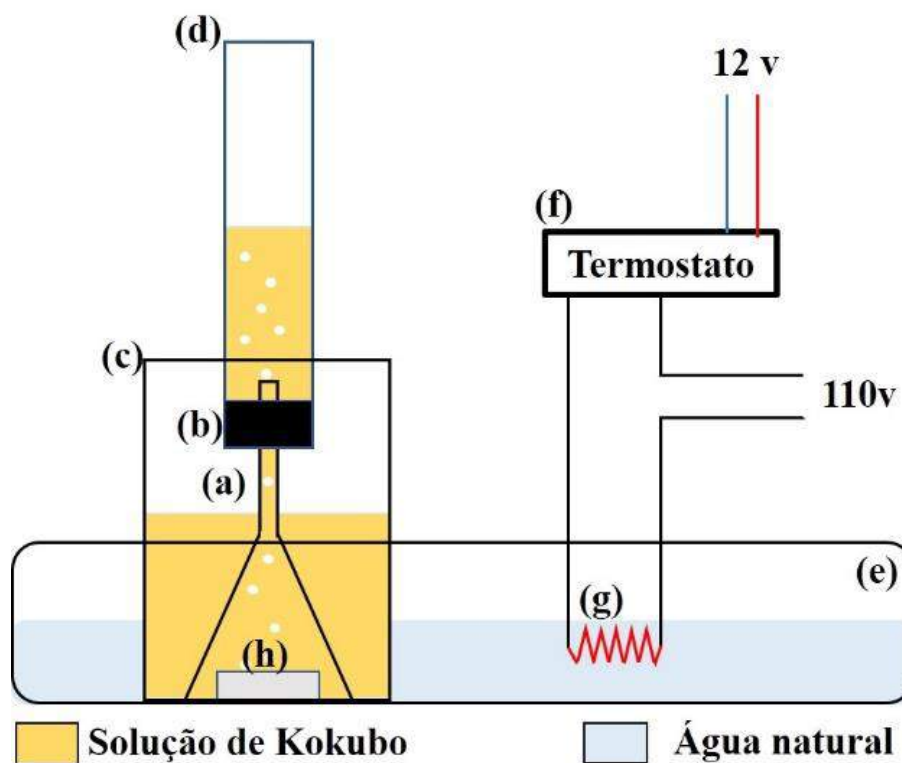


Figura 40 -Aparato para ensaio de evolução de hidrogênio, um(a) funil de vidro (60 ml haste curta), (b) rolha de borracha de borracha de (20mm de diâmetro), (c) Becker (250 ml), (d) proveta milimetrada (50 ml), (e) recipiente de 50x20x7 cm de vidro para aquecimento da solução, (f) termostato digital W1209 com histerese de 2 °C, (g) aquecedor resistência de 500W e (h) amostra, autor.

Para o cálculo da taxa de degradação e taxa de evolução do hidrogênio foi monitorada a evolução do hidrogênio em mililitros por hora durante as 240 horas de ensaio, no início de hora em hora até atingir 10 horas de ensaio e a partir daí a cada dia completo de ensaio durante 240 horas. O pH aumenta durante a corrosão em SBF, para minimizar esse efeito na solução de SBF, essa foi removida a cada 24 horas de ensaio e recomposta em uma proporção de 100 ml de SBF por dia. A temperatura do ensaio foi mantida em 36,5 °C (temperatura do corpo humano). Mediante os valores coletados em ml de H₂ para cada amostra foi possível calcular os valores acumulados da evolução de ml de H₂, e assim com as Equações (5), (6) e (7) que descrevem a corrosão do magnésio em solução aquosa chega-se na Equação (23) que correlaciona o desprendimento do hidrogênio com a perda de massa de magnésio em gramas.

$$1 \text{ ml de H}_2 \text{ gerado} = 0,001083 \text{ g de Mg degradado} \quad (23)$$

As amostras após os ensaios foram fotografadas com câmera digital, além de analisadas no MEV (microscopia eletrônica) no laboratório de caracterização de materiais da PPGEM-UFF com a finalidade de ser obter o perfil da morfologia da corrosão.

4.5.9. Corrosão – Polarização e Potencial em Circuito Aberto

As medições eletroquímicas foram realizadas no eletrólito da solução Kokubo de pH 7,33 a uma temperatura de $36,5 \pm 2,0$ ° C, utilizando um potenciostato/galvanostat PGSTAT 204 com o software de interface NOVA 2.1 e uma célula de três eletrodos foi usada com um eletrodo de referência de calomel saturado, uma amostra quadrada de contra-eletrodo de platina e magnésio de $1,0 \text{ cm}^2$ de área trabalha com eletrodo com diferentes áreas de acordo com a Tabela 13. Os eletrodos de trabalho foram polidos com lixa de lixa 600 e limpos com água destilada antes de cada medição.

Tabela 13 - Amostras analisadas e suas respectivas áreas expostas, autor.

Amostras	Area (cm²)
Mg	1,348
L2	1,668
L2R	1,040
L4	1,946
L4R	2,062

Aparato para ensaio de eletro químico está descrito na Figura 41 e foi composto de : (a) eletrodo referência, (b) eletrodo com amostra, (c) eletrodo de platina, d) proveta milimetrada (50 ml),e) recipiente de 50x20x7 cm de vidro para aquecimento da solução, f) termostato digital W1209 com histerese de 2 °C, g) aquecedor resistência de 500W, em amarelo solução de Kokubo e em azul água natural, autor.

As medições da OCP (*Open Circuito Potential*) foram registradas por 3650 segundos e as curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas aplicando um potencial de varredura de -2,1 a -1,5 V/SCE a uma taxa de varredura de 1 mV/s.

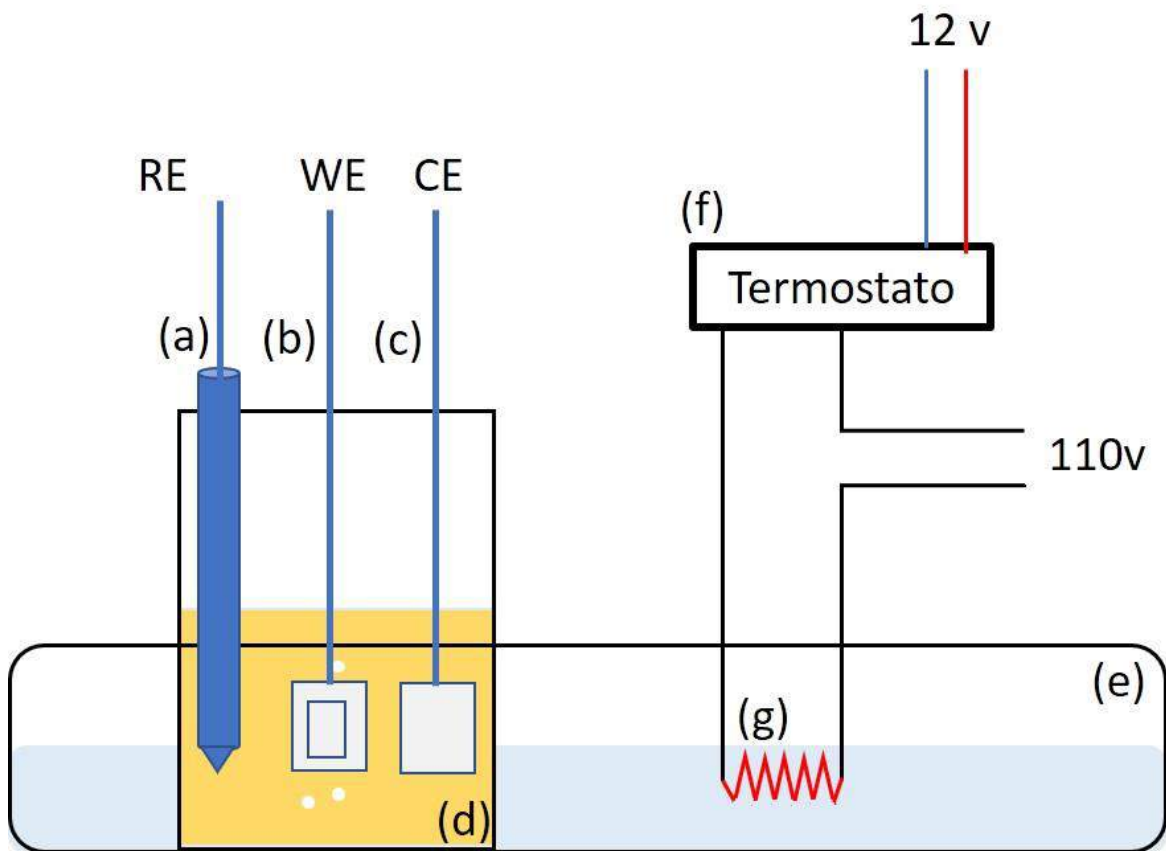


Figura 41 - Aparato para ensaio de eletro químico (a) eletrodo referência, (b) eletrodo com amostra, (c) eletrodo de platina, (d) proveta milimetrada (50 ml), (e) recipiente de 50x20x7 cm de vidro para aquecimento da solução, (f) termostato digital W1209 com histerese de 2 °C, (g) aquecedor resistência de 500W, em amarelo solução de Kokubo e em azul água natural, autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão abordados os resultados referentes a fusão das ligas L2 e L4 e suas caracterizações microestruturais, biocorrosivas e mecânicas. Os resultados dos tratamentos térmicos na ligas L2 e L4 que deram origem as ligas L2R e L4R e suas caracterizações microestruturais, biocorrosivas e mecânicas. Na parte de caracterização microestrutural a liga de magnésio foi incluída para observação das variações com adição de elementos de liga.

5.1. Ligas Obtidas Pós Fusão (L2 e L4)

As ligas obtidas, L2 e L4, foram analisadas no laboratório de análises químicas da empresa CSN - Companhia Siderúrgica Nacional através do método analítico via úmida – ICP e as composições químicas resultantes podem ser observadas na Tabela 14.

Tabela 14 -Composições químicas das matérias primas e das ligas obtidas na fusão indutiva, autor

Elemento	Mg –Lingote	Ca	Zn	Liga L2	Liga L4
	(% em peso)	(% em peso)	(% em peso)	(% em peso)	(% em peso)
Mg	99,84	0,36	0,00	97,41	95,65
Zn	0,01	0,00	99,86	2,06	3,91
Mn	0,19	0,09	0,00	0,20	0,19
Ca	0,00	99,31	0,00	0,28	0,21
Fe	0,02	0,01	0,14	0,01	0,01
Al	0,01	0,28	0,00	0,00	0,01
Cu	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00

Os resultados obtidos permitiram classificar as ligas como Mg-2Zn-0,2Ca-0,2Mn, chamada de L2 e Mg-4Zn-0,2Ca-0,2Mn, chamada de L4 que foram utilizadas como objeto de

estudo dos efeitos da variação do zinco em liga de magnésios com 0,2 % de cálcio e 0,2% de manganês. Após a obtenção dessas ligas foram retiradas amostras e submetidas a tratamento térmico de recozimento por 24 horas a 400 °C que deu origem as ligas L2R e L4R.

As cargas metálicas utilizadas na obtenção das ligas L2 e L4 estão descritas na Tabela 15 e na Tabela 16 que apresenta também o balanço metálicos entre a carga carregada e a liga obtida descrita na forma rendimento conforme Equação 24 :

Tabela 15 - Cargas metálicas carregadas e obtidas para a Ligas L2 e seus rendimentos metálicos.

Elemento	Mg –Lingote	Ca	Zn	Carga (carregada)	Liga L2 (obtida)	Rendimento
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	
Mg	922,52	0,03	0,00	922,56	803,63	87,11
Zn	0,06	0,00	29,36	29,42	17,01	57,82
Mn	1,77	0,01	0,00	1,78	1,65	92,56
Ca	0,00	9,53	0,00	9,53	2,30	24,14
Fe	0,14	0,00	0,04	0,18	0,08	45,75
Al	0,05	0,03	0,00	0,07	0,01	11,29
Cu	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	42,44
Total (g)	924,57	9,61	29,40	963,58	824,70	85,59

Tabela 16 - Cargas metálicas carregadas e obtidas para a Ligas L4 e seus rendimentos metálicos.

Elemento	Mg –Lingote	Ca	Zn	Carga (carregada)	Liga L4 (obtida)	Rendimento
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(% em peso)
Mg	887,58	0,07	0,00	887,65	834,06	93,96
Zn	0,06	0,00	57,82	57,88	34,12	58,95
Mn	1,71	0,02	0,00	1,72	1,66	96,09
Ca	0,00	19,07	0,00	19,07	1,82	9,56
Fe	0,13	0,00	0,08	0,22	0,09	40,45
Al	0,04	0,05	0,00	0,10	0,09	88,79
Cu	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	44,26
Total (g)	889,55	19,21	57,90	966,66	871,85	90,19

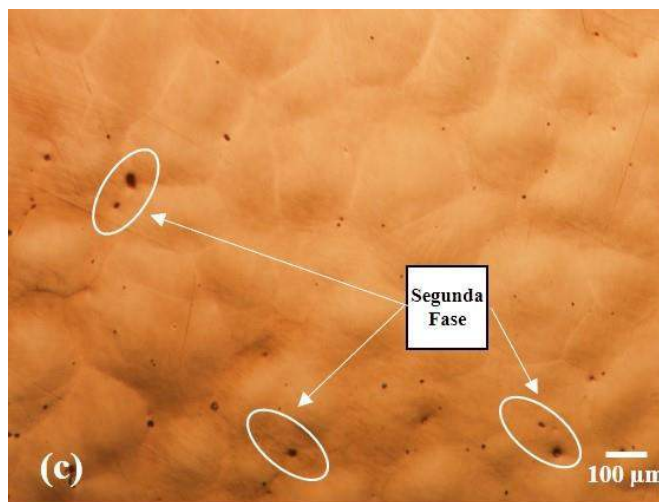
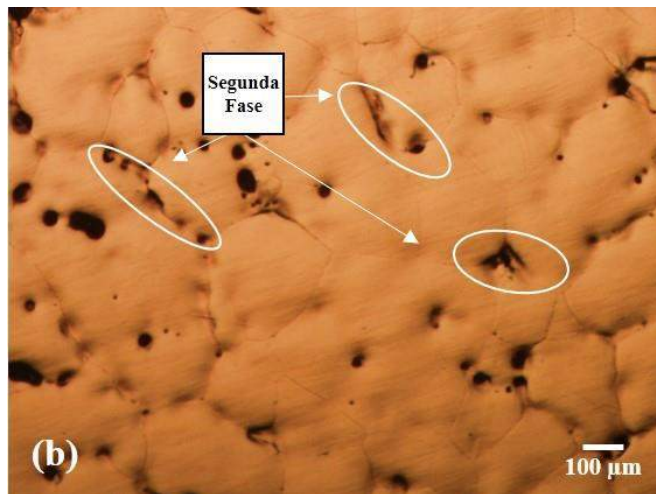
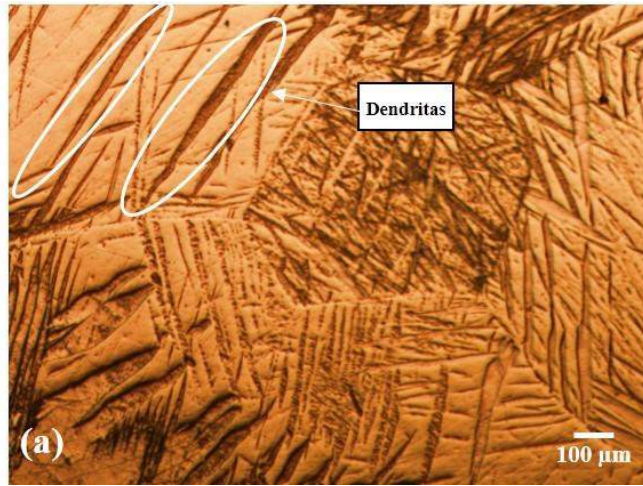
A liga L2 obteve um rendimento total de 85,59 e a L4 90,19, que devido à alta reatividade do magnésio com oxigênio em elevadas temperaturas pode-se considerar um bom resultado atribuído a cobertura dos sais de cobertura. O elemento que obteve um baixo rendimento metálico foi o cálcio que pode-se atribuir, antes de mais nada, as condições que matéria prima que foi adquirida, com baixa granulometria, e por isso uma grande área exposta ao oxigênio atmosférico.

$$R = \left[1 - \left(\frac{CM_c - CM_o}{CM_c} \right) \right] * 100 \quad (24)$$

Onde R é o rendimento metálico, CM_c é a carga metálica carregada em gramas, CM_o é a carga metálica obtida.

5.2. Caracterização Microestrutural das Ligas de Mg, L2, L2R, L4 e L4R.

A Figura 42 apresenta micrografias obtidas em microscópio ótico das amostras em aumento de 50 vezes e a Tabela 17 apresenta os resultados da avaliação do tamanho de grão nos estados como liga de magnésio, das ligas fundidas e das recozidas a 400 °C por 10 horas, onde observa se: a) lingote de magnésio, apresenta uma fase única (α -Mg) com tamanho de grão de $560 \pm 15,93 \mu\text{m}$, e sua estrutura dendrítica, b) L2 apresenta duas fases, uma matriz (α -Mg) e uma segunda fase esferoidizada alojada preferencialmente no contorno de grão, com tamanho de grão de $168 \pm 4,8 \mu\text{m}$, c) L2R apresenta duas fases uma matriz (α -Mg) e uma segunda fase esferoidizada alojada preferencialmente também no contorno de grão, com tamanho de grão de $201,04 \pm 2,0 \mu\text{m}$, (d) L4 apresenta duas fases, uma matriz (α -Mg) e uma segunda fase esferoidizada alojada preferencialmente no contorno de grão, com tamanho de grão de $151,95 \pm 2,6 \mu\text{m}$, (e) L4R apresenta duas fases, uma matriz (α -Mg) e uma segunda fase esferoidizada alojada preferencialmente no contorno de grão, com tamanho de grão de $83,61 \pm 1,6 \mu\text{m}$.



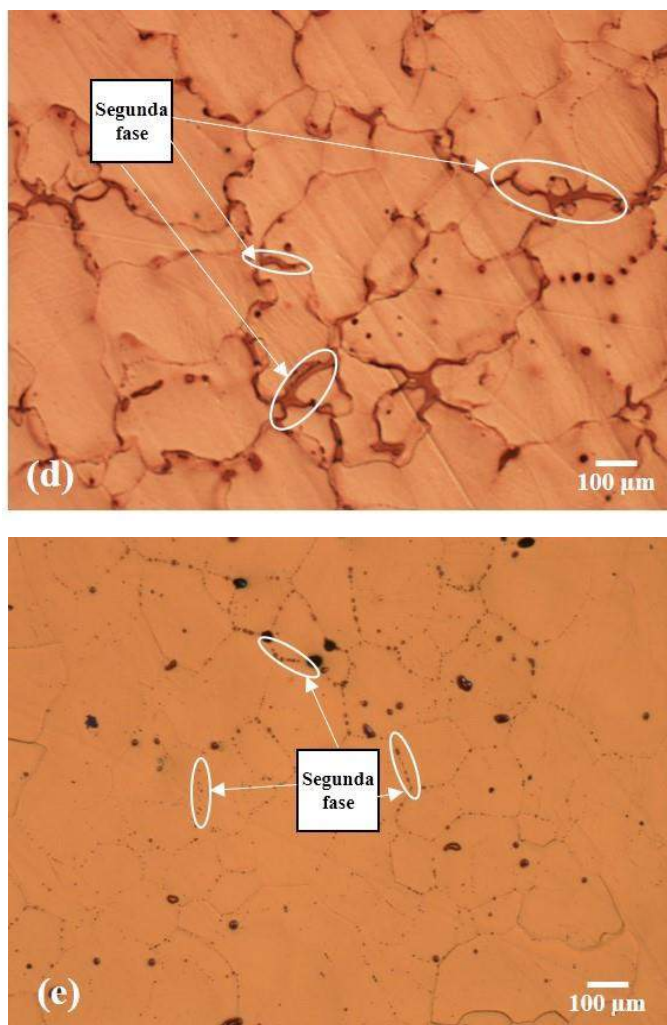


Figura 42 -Imagens da microscopia ópticas, no microscópio NIKON LV150, obtidas com aumento de 50 vezes: (a) liga de magnésio, (b) L2 liga de com 2% de zinco, (c) L2R liga com 2% de zinco e recozida, (d) liga com 4% de zinco, liga com 4% de zinco e recozida, autor.

Tabela 17 -Tamanho de grão da liga de magnésio e das ligas obtidas e recozidas, autor.

Liga	Composição Química Teórica das Ligas de Mg (Elemento(% em peso))	Processamento	Tamanho médio de Grãos (μm)
Mg	Mg (99,84)	Lingote fundido	613,11 ±15,97
L2	Zn(2,00) Mn (0,20) Ca (0,2)	Lingote fundido	203,77 ±4,87
L2R	Zn(2,00) Mn (0,20) Ca (0,2)	Recozido 400 °C 24 horas	201,04 ±2,01
L4	Zn(4,00) Mn (0,20) Ca (0,2)	Lingote fundido	151,95 ±2,65
L4R	Zn(4,00) Mn (0,20) Ca (0,2)	Recozido 400 °C 24 horas	83,61±1,61

Analisando-se a Figura 43 é possível observar que a liga de magnésio quando recebeu elementos de liga para formação das ligas L2 e L4 respondeu positivamente no sentido da redução do tamanho de grão e ficou evidenciado que quanto maior o percentual dos elementos de liga maior a redução (Lu Y. 2014). E o tratamento térmico na liga L2 não influenciou na redução do tamanho de grão, porém na liga L4 houve uma redução significativa de $151,95 \pm 2,65 \mu\text{m}$ para $83,61 \pm 1,61 \mu\text{m}$.

A Tabela 18, exibe os resultados da avaliação do fração volumétrica da segunda fase: a liga L2 apresentou uma fração de $5,22 \pm 0,34 \%$ e quando recozida esse valor reduziu para $1,04 \pm 0,08 \%$ na liga L2R e a liga L4 apresentou uma fração de $6,10 \pm 0,17 \%$ e quando recozida esse valor reduziu para $1,56 \pm 0,05 \%$ na liga L4R. Assim observar se na Figura 44 a influência positiva da redução da fração da segunda fase com o tratamento de recozimento a $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 18 - Fração da segunda fase das ligas obtidas e das ligas recozidas, autor.

Liga	Composição Química Teórica das Ligas de Mg (Elemento(% em peso))	Processamento	Fração da Segunda Fase (%)
L2	Zn(2,00) Mn (0,20) Ca (0,2)	Lingote fundido	$5,22 \pm 0,34$
L2R	Zn(2,00) Mn (0,20) Ca (0,2)	Recozido $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 24 horas	$1,04 \pm 0,8$
L4	Zn(4,00) Mn (0,20) Ca (0,2)	Lingote fundido	$6,10 \pm 0,17$
L4R	Zn(4,00) Mn (0,20) Ca (0,2)	Recozido $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 24 horas	$1,56 \pm 0,05$

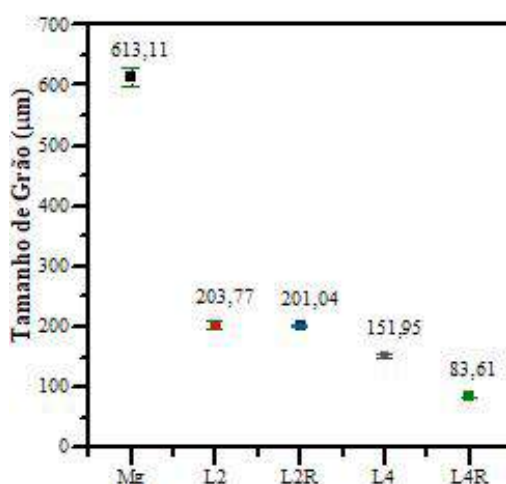


Figura 43 - Tamanho de grão da liga de magnésio e das ligas fundidas e tratadas termicamente, autor

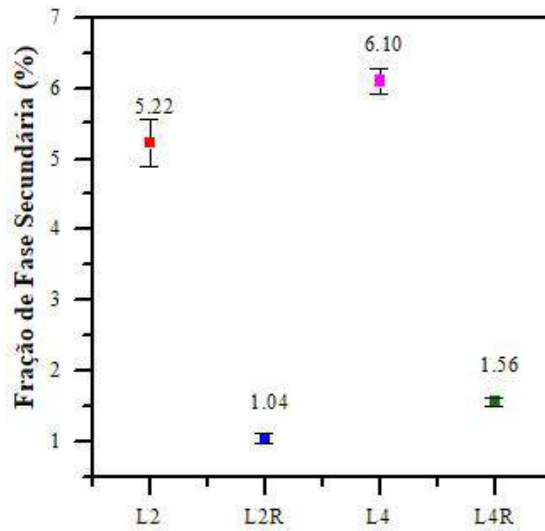
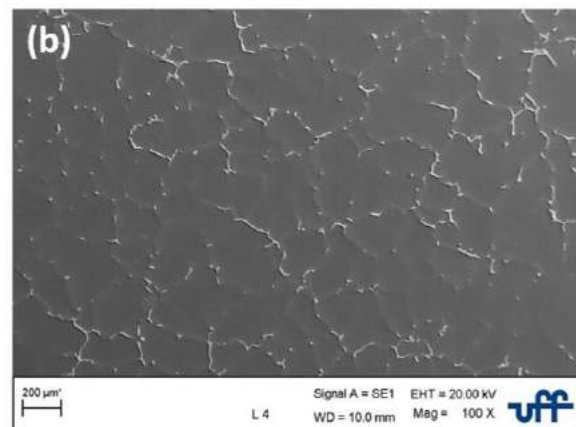
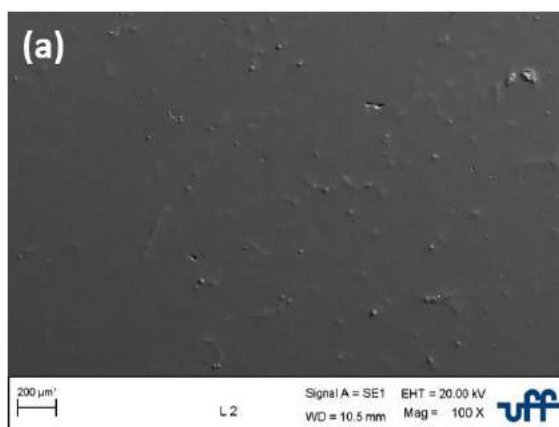


Figura 44 -Fração de fase secundária nas ligas fundidas e recozidas, autor

A Figura 45 apresenta os resultados do MEV para as ligas fundidas e tratadas por recozimento: (a) a liga L2 (20 kV/SE1/ 100 vezes) apresenta duas fases distintas a matriz e uma segunda fase preferencialmente nos contornos de grão, (b) a liga L4 (20 kV/SE1/ 100 vezes) apresenta duas fases distintas a matriz e uma segunda fase preferencialmente nos contornos de grão com uma quantidade menor que a L2, (c) L2R (20 kV/SE1/ 100 vezes) apresenta também uma segunda fase, situada nos contornos de grão, porém quantidades bem inferiores que a L2, (d) L4R (20 kV/SE1/ 100 vezes) apresenta também uma segunda fase, situada nos contornos de grão, porém quantidades bem inferiores que a L4 e maior que a L2R também observada por Yu Lu, (Lu Y. 2014).



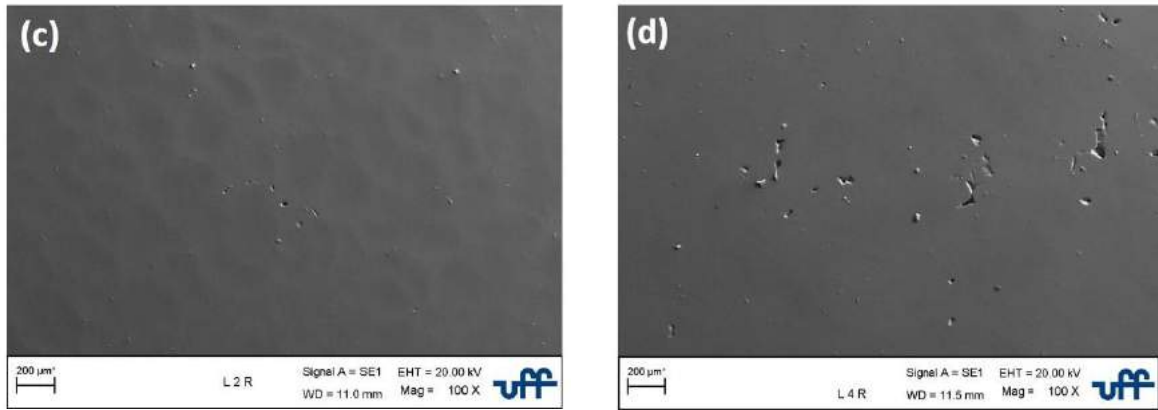


Figura 45 - Microscopia eletrônica das ligas fundidas L2 e L4 (a) e (b) e das recozidas L2R e L4R, no MEV-ZEISS EVO-10, 20 kV/SE1/100 vezes, autor.

A Figura 46 apresenta a microestrutura fundida das ligas L2 e L4 com MEV e raios X da fase secundária.

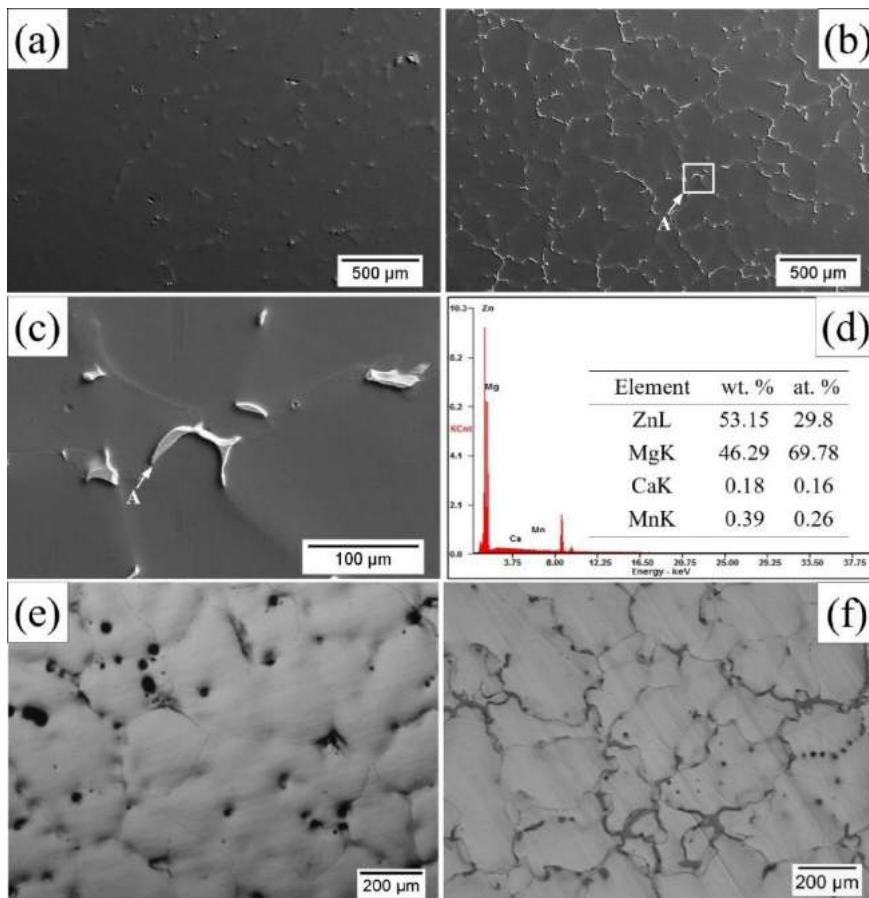


Figura 46 - Análise da segunda fase apresentadas com a fusão das ligas, autor.

Para ambas as ligas, as micrografias de MEV Figura 46 (a) e (b) exibiram uma microestrutura composta pela matriz α -Mg e uma área segregada rica em Zn, Ca e Mn ao longo da região interdendrítica e nos limites dos grãos. Com o aumento do teor de Zn, a área de segregação de Zn e a quantidade de segundas fases cresceram. As composições químicas adquiridas pela área de EDS medem na matriz α -Mg da L2 foi Mg - $2,15 \pm 0,10$ Zn - $0,28 \pm 0,04$, Mn - $0,24 \pm 0,03$ Ca (% em peso) e para o L4 foi Mg - $3,55 \pm 0,20$ Zn - $0,35 \pm 0,02$ Mn - $0,27 \pm 0,02$ Ca (% em peso), o que está próximo das composições nominais das ligas. O resultado do EDS, Figura 46 (d), mostra o resultados do EDS na segunda fase relativo ao detalhe “A” da Figura 46 (b), também mostrada Figura 46 (c), na liga L4 foi identificado como Mg-29,8Zn (a.%) E a razão atômica de Mg / Zn foi de $\sim 2,98$, o que estava próximo da composição da fase Mg_7Zn_3 . Conforme relatado por Du et al. (W. Du 2018) e Yan (Yan K. 2017) as fases intermediárias nas ligas de Mg-Zn fundidas são Mg_7Zn_3 (ou $Mg_{51}Zn_{20}$) e MgZn, além disso, a fase Mg_7Zn_3 é metaestável e é fácil de decompor. Nas micrografias ópticas Figura 46 (d) e (e), o tamanho dos grãos da liga L2 era de $203,7 \pm 4,8 \mu m$ e $151,9 \pm 2,6 \mu m$ para a liga L4. Como esperado, após o tratamento da solução, as áreas segregadas desaparecem e os as quantidades de Zn, Mn e Ca na matriz α -Mg aumentou, Mg- $3,55 \pm 0,20$ Zn- $0,35 \pm 0,02$ Mn- $0,27 \pm 0,02$ Ca (% em peso) para L2R e Mg- $4,85 \pm 0,30$ Zn- $0,28 \pm 0,05$ Mn- $0,16 \pm 0,02$ Ca (% em peso) para L4R, promovendo uma microestrutura homogênea para ambas as ligas, como mostrado na Figura 45 (c) e (d). No entanto, uma pequena fração de fases secundárias ainda está presente, enquanto foi encontrado uma fração volumétrica de $1,04 \pm 0,08\%$ e $1,56 \pm 0,05\%$, respectivamente. Os tamanhos de grãos para A liga L2R foram de $201,0 \pm 2,0 \mu m$, próximo ao encontrado na condição de fundição e $83,6 \pm 1,6 \mu m$ para o L4R, que eram menores quando comparados à microestrutura fundida, o que sugere que o elemento Zn atua no refinamento de grãos.

Zhang et al. (Zhang E. 2009) explicaram, através do princípio constitucional do super-resfriamento, que o enriquecimento de elemento de solução na frente do crescimento de grãos restringirá o crescimento de grãos desde a difusão do soluto ocorre lentamente durante o processo de crescimento dos grãos, refinando assim o tamanho dos grãos. Além disso, os elementos Ca e Zn mostram um alto fator de restrição de crescimento que indica uma forte restrição de crescimento e excelente eficiência de refinamento (E. Zhang, 2009).

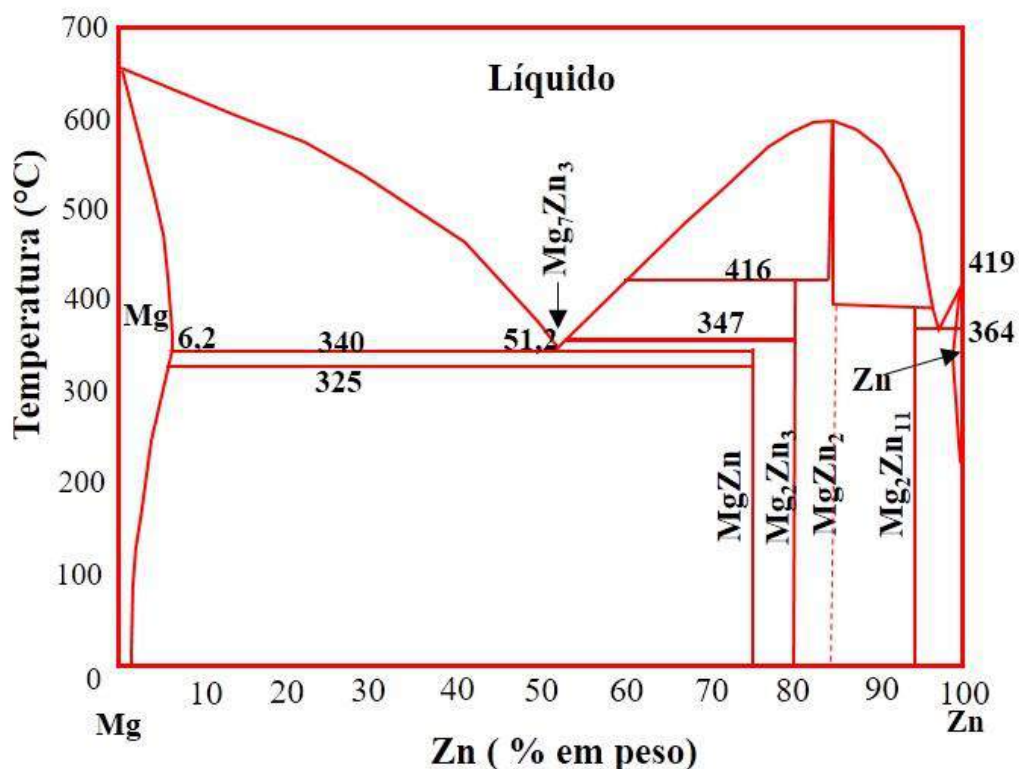


Figura 47 - Diagrama binário Mg-Zn, Adaptado (Lu Y. 2014)

De acordo com o diagrama de fases binárias de Mg-Zn conforme Figura 47, a solubilidade máxima de Zn em Mg é 6,2 % em peso (2,5 a.%) a 325 ° C e diminui para um valor pequeno à temperatura ambiente (Berche A. 2010), e a solubilidade de Zn na matriz α -Mg aumenta com a dissolução do elemento Ca (Bian D. 2016). No trabalho, as ligas L2 e L2R podem dissolver completamente até 2% em peso de teor de Zn em α -Mg matriz, porque nenhuma fase Mg₇Zn₃ foi detectada. Com o aumento do percentual de Zn, a fase Mg₇Zn₃ foi detectada uniformemente distribuída na matriz das L4 e L4R.

5.3. Ensaio de Corrosão em SBF.

As Figura 48 e Figura 49 apresentam a evolução da perda de massa de magnésio em função do tempo em 240 horas em solução de kokubo a temperatura de 36,5 °C.

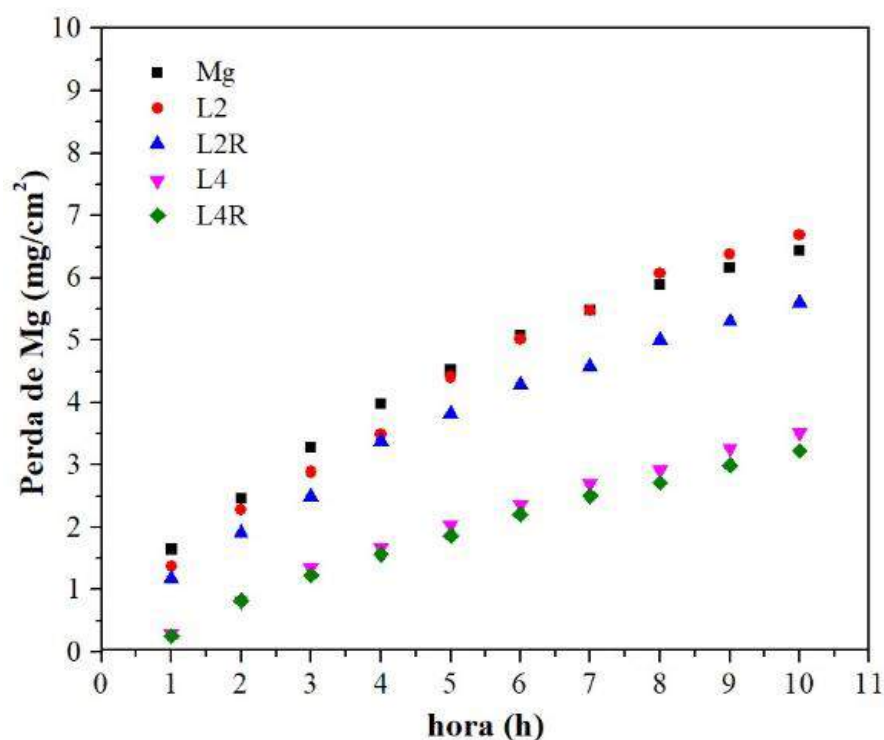


Figura 48 - Perdas de magnésio (mg/cm^2) das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R em função do tempo (h), nas dez primeiras horas, autor.

A Figura 48 apresenta as dez primeiras horas onde podemos observar que a liga de magnésio (Mg) em dez horas acumulou uma perda $6,44 \text{ mg}/\text{cm}^2$ e a liga L2 $6,68 \text{ mg}/\text{cm}^2$, que as colocaram no topo das perdas, onde os produtos da corrosão ainda influenciam pouco na contenção da corrosão, a liga L2R ficou em uma posição intermediária, porém ainda mais a superior, com uma perda de $5,59 \text{ mg}/\text{cm}^2$, e as ligas L4 e L4R tiveram comportamentos semelhantes apresentando perdas controladas com relação ao restante das ligas estudadas, $3,51$ e $3,22 \text{ mg}/\text{cm}^2$ respectivamente. Sendo assim, a adição de elementos de liga e o tratamento térmico controlam as perdas de magnésio que estão diretamente ligas a evolução de hidrogênio causador dos efeitos nocivos aos implantes (Lu Y. 2014). Na Figura 49, a direita, a evolução das perdas de magnésio de 24 a 240 horas que mantem a tendência observada nas dez primeiras horas e que apresentaram perdas ao final do ensaio: liga Mg $7,46 \text{ mg}/\text{cm}^2$, liga L2 $8,9 \text{ mg}/\text{cm}^2$, liga L2R de $6,9 \text{ mg}/\text{cm}^2$, liga L4 de $5,74 \text{ mg}/\text{cm}^2$ e liga L4R $5,05 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

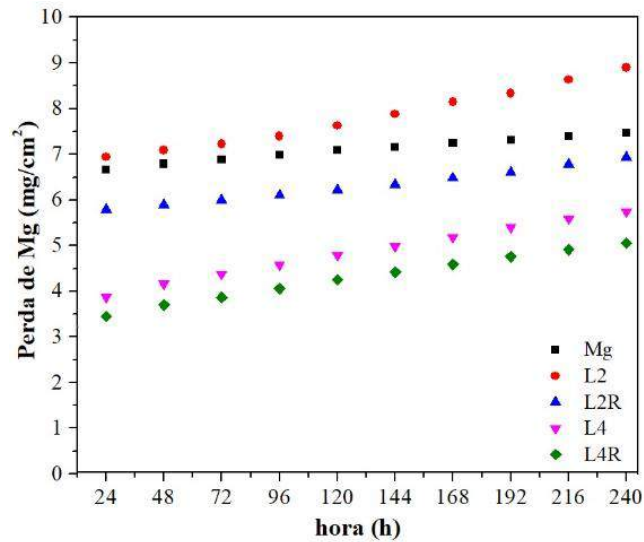


Figura 49 - Perdas de magnésio (mg/cm^2) das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R em função do tempo (h), de 24 a 240 horas, autor.

A Figura 50 apresenta a evolução de hidrogênio ($\text{mlH}_2/\text{cm}^2\text{h}$) resultante da corrosão das ligas objetos desse estudo, onde observa-se que as ligas tratadas termicamente L2R e L4R possuem uma uniformidade na evolução de hidrogênio e também a liga de Mg e as ligas com a fração volumétrica da segunda fase maior, L2 e L4, uma variação maior durante o ensaio. E na fase inicial (nas dez primeiras horas) a quantidade de hidrogênio evoluído: para a liga de Mg foi $5,95 \text{ ml}/\text{cm}^2$, $6,16 \text{ ml}/\text{cm}^2$ para liga L2, $5,16 \text{ ml}/\text{cm}^2$ para liga L2R, $3,24 \text{ ml}/\text{cm}^2$ para liga L4, $2,97 \text{ ml}/\text{cm}^2$ para liga L4R, evidenciando que a adição de elementos de liga e os tratamentos térmicos colaboram muito com o controle da evolução do hidrogênio.

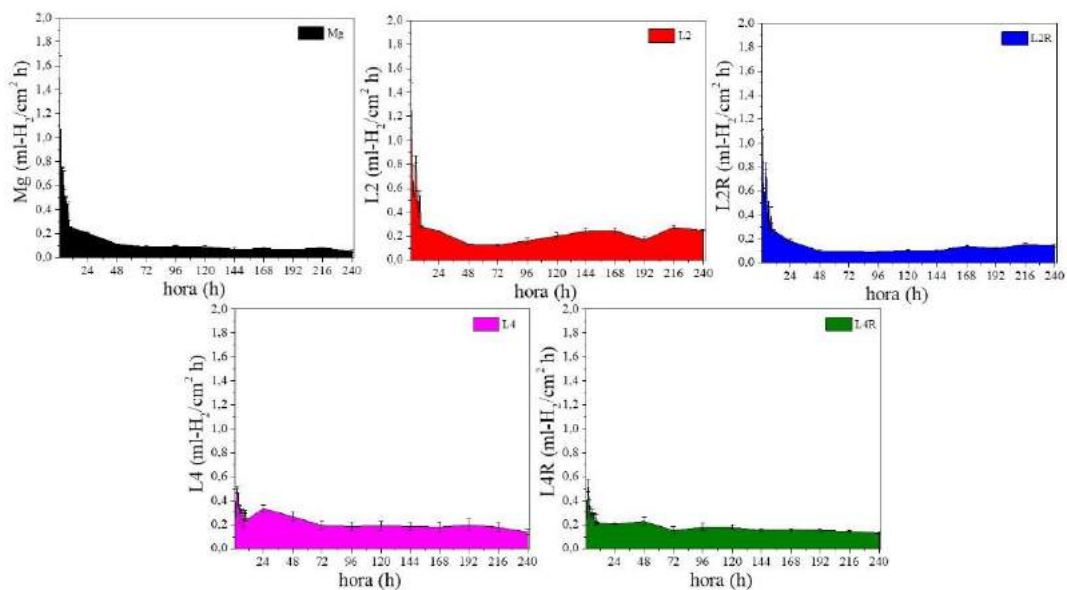


Figura 50 - Evolução do hidrogênio durante o ensaio de imersão em solução de Kokubo durante 240 horas para as ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R, autor.

A Figura 51 apresenta a perda de magnésio das ligas estudadas em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$), para observação do comportamento da difusão dos íons de Mg^{2+} em linearização (Chen Y. 2010). As ligas com 2% em peso de zinco apresentaram os valores de R^2 menores, 0,93 para L2 e 0,94 para L2R, que as ligas com 4% de zinco, 0,99 para L4 e 0,98 para L4R indicando um bom ajuste das retas. A linearização dos dados resultou nas Equações de (25) a (29) onde a Tabela 19 apresenta um resumo das equações modeladas com a linearização do comportamento de perda de massa em função do tempo^{1/2}.

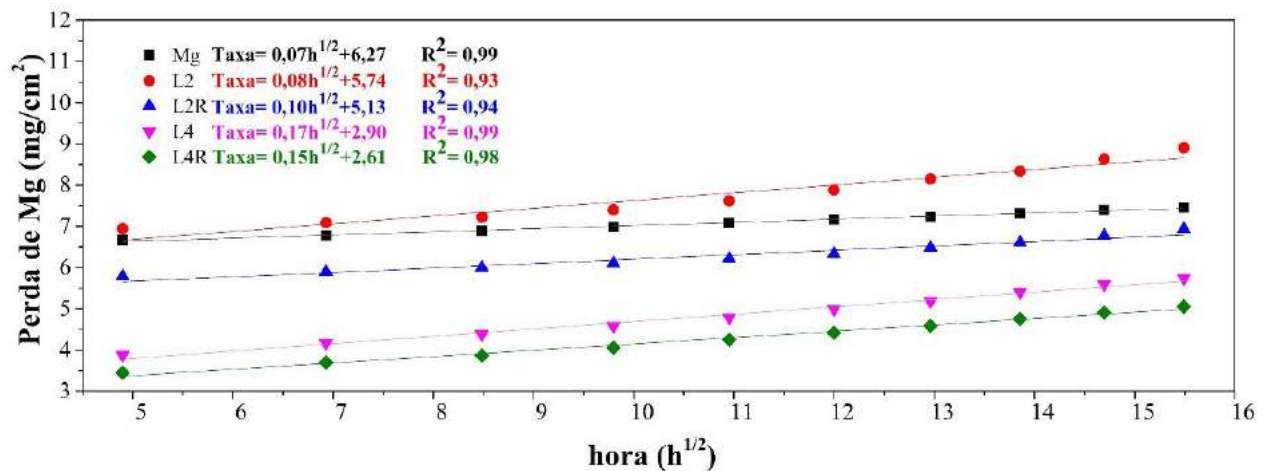


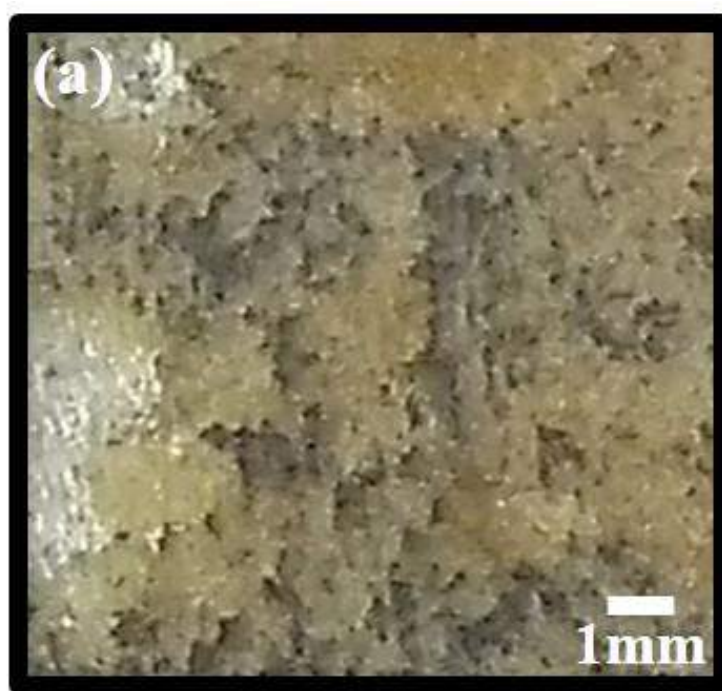
Figura 51 - Perdas de magnésio (mg/cm^2) das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R em função do tempo ($h^{1/2}$) e a linearização dos resultados, autor.

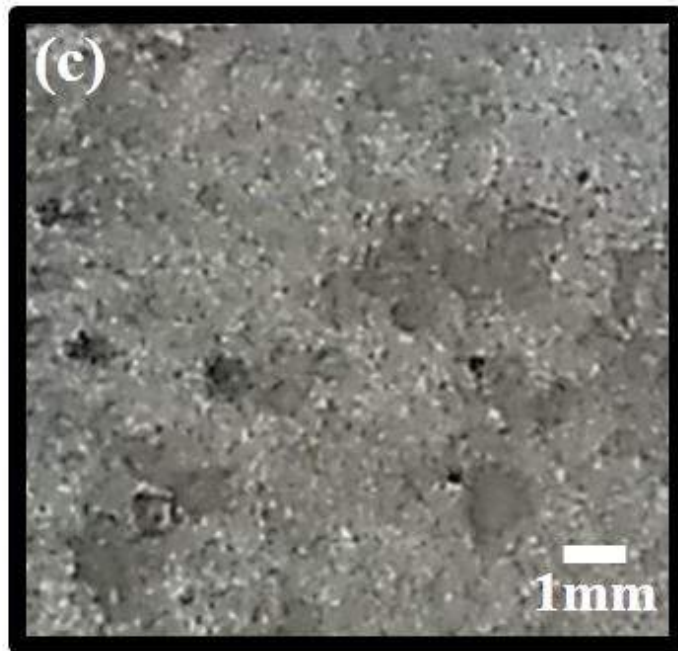
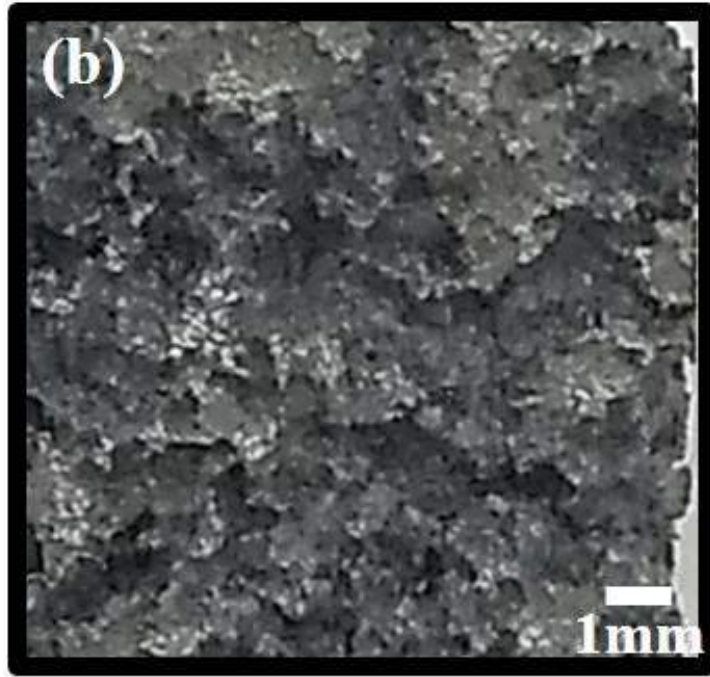
As equações apresentaram coeficientes lineares decrescentes de acordo com aumento das quantidades de elementos de liga e tratamentos térmicos: 6,27 para Mg, 5,74 para L2, 5,13 para L2R, 2,90 para L4 e 2,61 para L4R. Quanto aos coeficientes angulares apresentaram comportamento crescentes de acordo com aumento das quantidades de elementos de liga e tratamentos térmicos: 0,07 para Mg, 0,08 para L2, 0,10 para L2R, 0,17 para L4 e 0,15 para L4R. Esse comportamento inversamente proporcional se deve por quanto mais rápido ocorre as reações iniciais, mais produtos de corrosão protegeram a liga e menor será as taxas de corrosão durante o ensaio.

Tabela 19 - linearização do comportamento de perda de massa em função do tempo($h^{1/2}$)

Liga	Perda de Mg (mg/cm^2)	R^2	Equação
Mg	$0,07 h^{1/2}+6,27$	0,99	(25)
L2	$0,08 h^{1/2}+5,74$	0,93	(26)
L2R	$0,10 h^{1/2}+5,13$	0,94	(27)
L4	$0,17 h^{1/2}+2,90$	0,99	(28)
L4R	$0,01 h^{1/2}+2,61$	0,98	(29)

As morfologia final das amostras, após ensaio de corrosão em SBF são apresentadas na Figura 52 que apresenta fotografias das ligas após 240 horas de ensaio de imersão. Observa se qua as amostras sem uma segunda fase presente, (a) Mg, (b) L2 e (d) L4 , apresentaram um aspecto de corrosão galvânica, mais uniforme e menos agressiva e também, as amostras com uma segunda fase presente, (c) L2R e (e) L4R apresentaram aspecto de corrosão por pites, menos uniforme e mais concentrada.





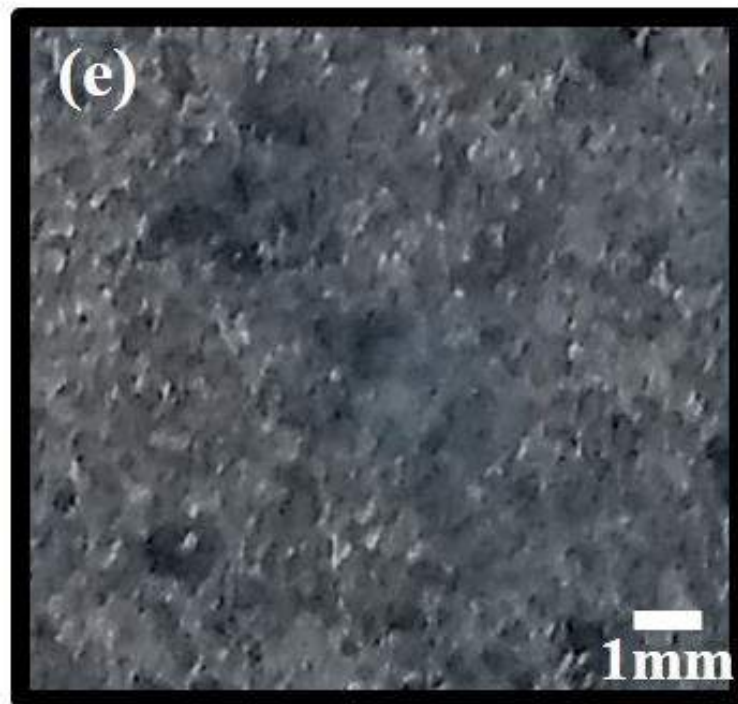
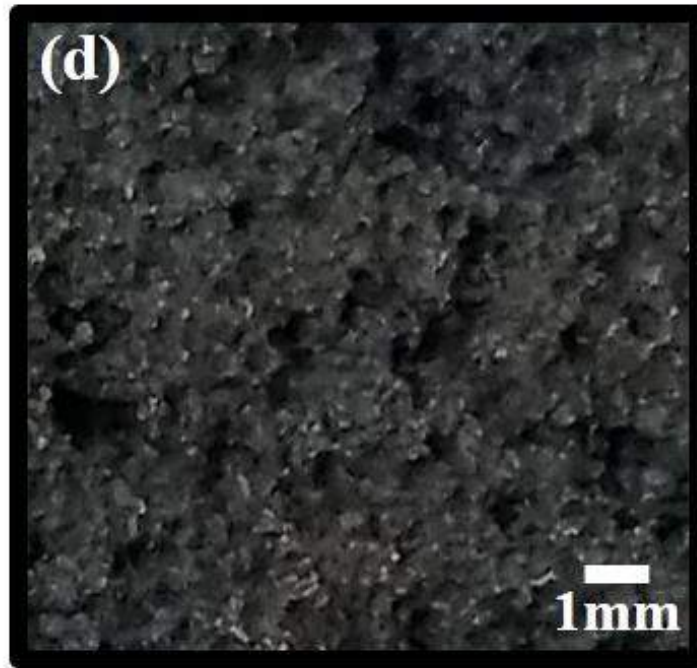


Figura 52 - Morfologia das amostras Mg (a), L2 (b), L2R (c), L4 (d) e L4R (e) após ensaio de imersão em solução de Kokubo por 240 horas, autor.

A microscopia eletrônica, Figura 53, foi utilizada também para observação da morfologia da corrosão e foram comprovadas as descrições das fotografias através da análise das amostras das ligas L4 (a) e L4R (b), que mostra os detalhes (circulados em braço) da predominância de pites na amostra L4 característica de uma corrosão por pites e uma corrosão

mais branda (circulados em branco) na amostra L4R (b), característica de uma corrosão galvânica (Lu Y. 2014).

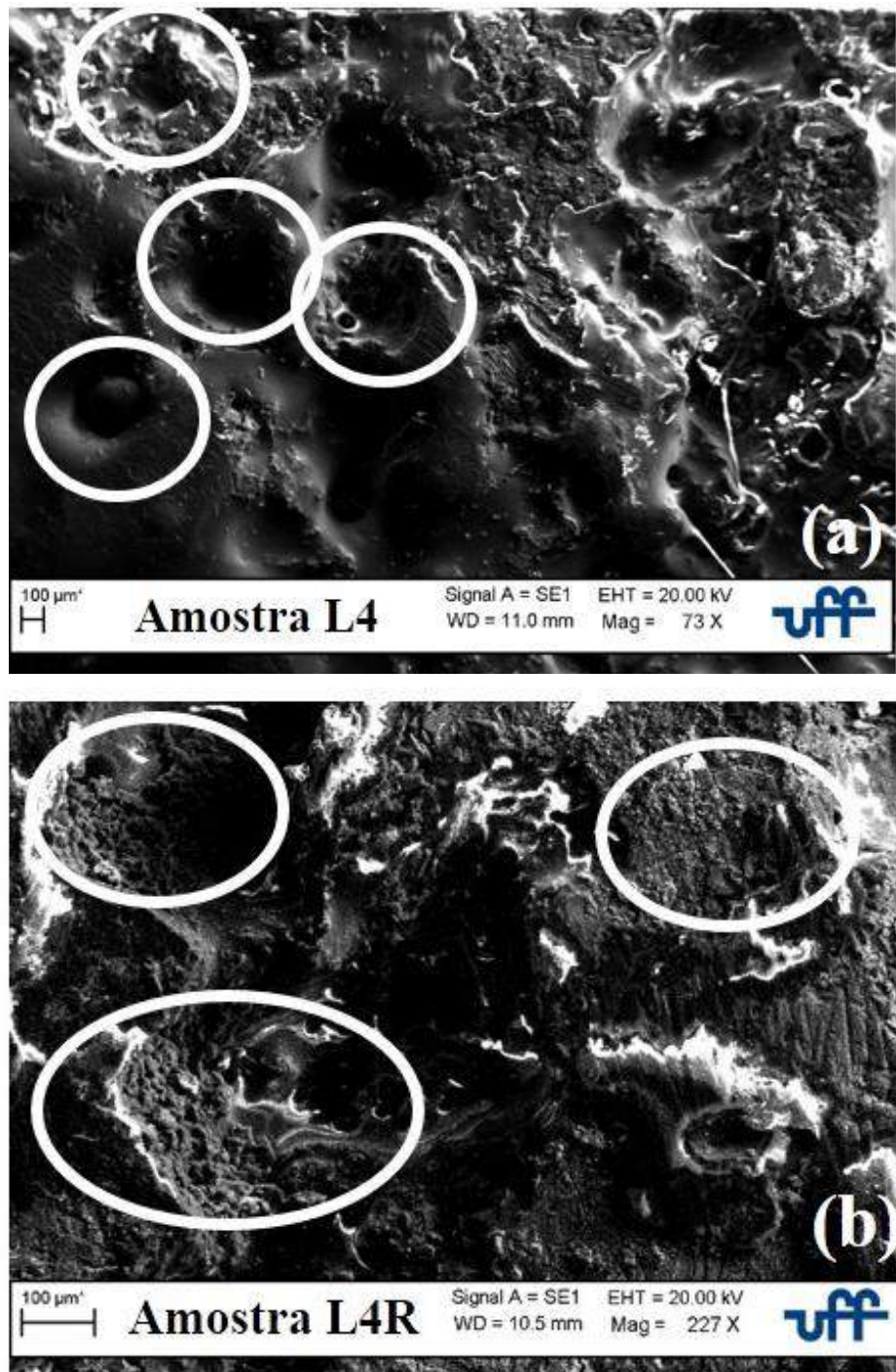


Figura 53 -MEV da morfologia das amostras L4 (a) e L4R (b) após ensaio de imersão em solução de Kokubo por 240 horas, autor.

A Figura 54, apresenta mapeamento de EDS, com destaque para os de corrosão ricos em Ca, P e Na misturados com Mg (OH)₂.

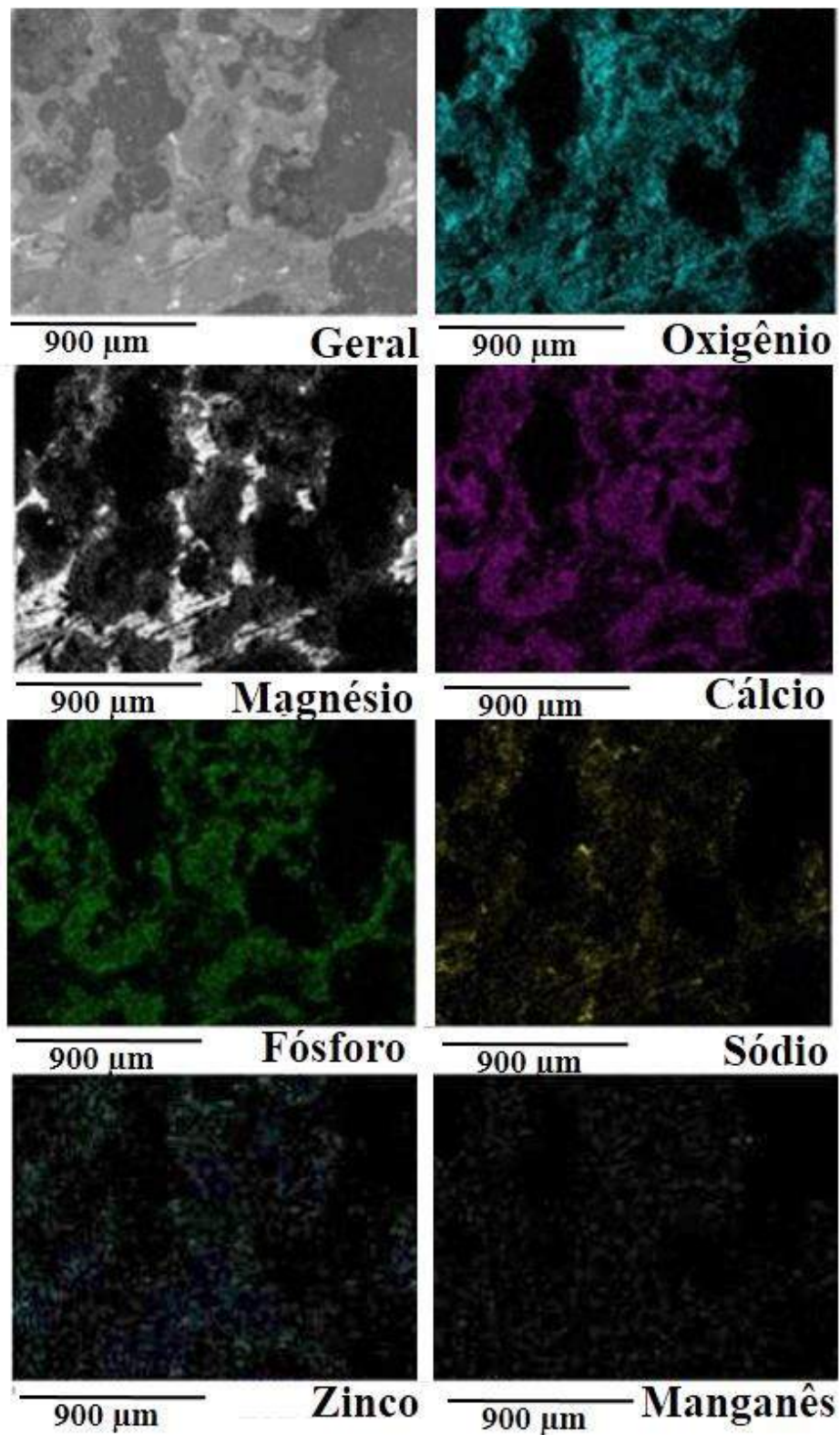


Figura 54 - EDS dos produtos de corrosão do ensaio de imersão em SBF da liga L4R, autor.

Como se sabe, a corrosão das ligas de Mg é um processo eletroquímico (Sezer N. 2018) e, quando imersos em uma solução de SBF, a reação com a água produz $Mg(OH)_2$ na superfície

e o gás H₂ será liberado (Zhang E. 2009), como mostra a Figura 55. O mecanismo de corrosão das ligas de Mg em ambiente aquoso pode ser explicado através das Equações (5), (6) e (7). Este Mg(OH)₂ atua como uma camada protetora que melhora a resistência à corrosão (Sezer N. 2018). Para ambas as ligas, uma camada não homogênea de mistura complexa de produtos de corrosão foi formada após o processo de corrosão no SBF. A Figura 55 apresenta um difratograma representativo de uma das ligas (L4R) estudadas, o qual revelou picos de Mg(OH)₂ que foram gerados durante ensaio 36,5 °C, por 240 horas, observa-se ainda pico principal de α-Mg.

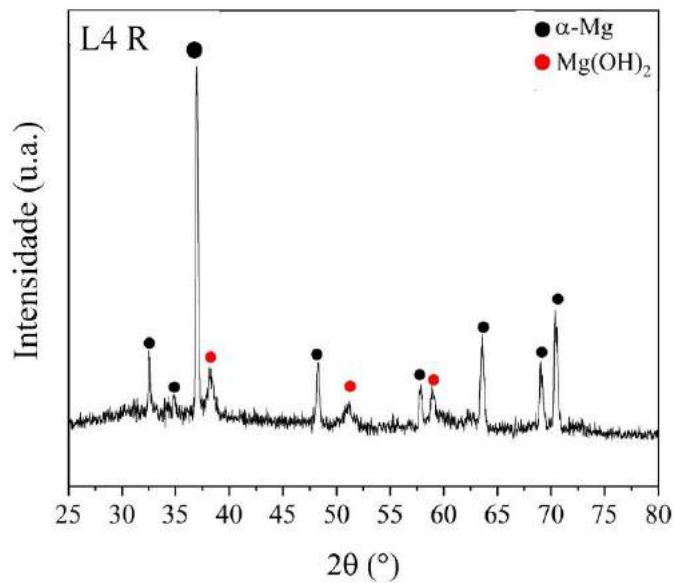
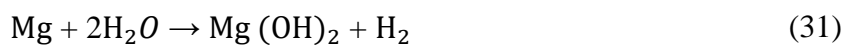
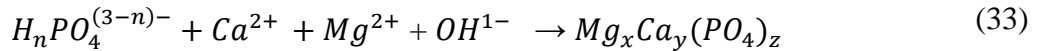


Figura 55 - Difratograma de raio X da liga L4R após teste de degradação os picos de Mg(OH)₂, da superfície após 240 horas em SBF, autor.

Entretanto, a alta concentração de íons Cl¹⁻ em ambientes fisiológicos decompõe a camada protetora de Mg(OH)₂ (Zhang E. 2009) (Sezer N. 2018), o que leva a acelerar a reação reagindo com Mg (OH)₂ e criando um MgCl₂ mais resolúvel (Zhang E. 2009), como explicado a seguir nas reações:



Além disso, Zhang et al. (Zhang E. 2009) investigando ligas de Mg-xZn-1Mn (x = 1, 2 ou 3) (% em peso) descobriram que a liberação dos íons Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Mn^{2+} induzirá a precipitação de fosfatos, como HPO_4^{2-} e $H_2PO_4^{1-}$ na superfície da liga de Mg, como explicado na Equação (33):



Além disso, Li et al (Li G. Y. 2006) relataram que o revestimento de fosfato de zinco pode proteger o magnésio efetivamente. Aqui, após os testes de imersão, a formação de produtos de corrosão ricos em Ca, P e Na misturados com $Mg(OH)_2$ foram obtidos. Para as ligas produzidas neste trabalho, sugere-se que o Zn contribua para a formação do filme protetor na superfície da liga, o que está de acordo com as curvas de polarização que, sem dúvida, mostraram o estágio de passivação e com o aumento do teor de Zn, como mostrado para as ligas L4 e L4R, comprovando a efeito positivo de Zn na formação de um filme protetor. Além disso, os resultados propostos por Liu et al. (S. D. Liu X. 2010) investigando uma liga Mg-3Zn (% em peso) através de diferentes tratamentos térmicos mostraram que o tratamento da solução melhorou a resistência e a corrosão e o envelhecimento diminuiu a resistência à corrosão, a resistência à corrosão das ligas de Mg-Zn está consideravelmente associada à fração volumétrica das segundas fases Mg_xZn_y . Os mesmos resultados foram encontrados para as ligas L2R e o L4R, provando que os tratamentos em solução também melhoram a resistência à corrosão do MgZnMnCa ligas estudadas neste trabalho, porque o tamanho das segundas fases do Mg_xZn_y é muito pequeno e eles aceleram a corrosão do contorno dos grãos. Quando o Mg_xZn_y precipitados são cobertos por produtos de corrosão, como mostra a Figura 54, o efeito catódico é limitado, promovendo uma corrosão gradual da matriz Mg, diminuindo a taxa de corrosão.

Contudo, pode ocorrer corrosão por pites severa devido ao forte efeito de aceleração associado com a grande quantidade de fases de precipitação (Song Y. 2012). Finalmente, a adição de 4% em peso. Zn e um pequena quantidade de Ca e Mn combinada com o tratamento da solução reduziu a taxa de corrosão e o volume de gás H_2 liberado.

5.4. Ensaios Eletroquímicos

As resistências à corrosão das ligas produzidas neste estudo, foram determinadas também através das curvas do potencial de circuito aberto (PCA), Figura 56, ao longo do tempo de imersão. Todas as curvas podem ser divididas em fase decrescente e fase estacionária que praticamente começam a estabilizar por volta do milésimo segundo. Na fase final, as curvas PCA estabiliza nos valores de -1,96 V (Mg), -1,814 V (L2), -1,831 V (L2R), -1,777 V (L4) e -1,800 V (L4R).

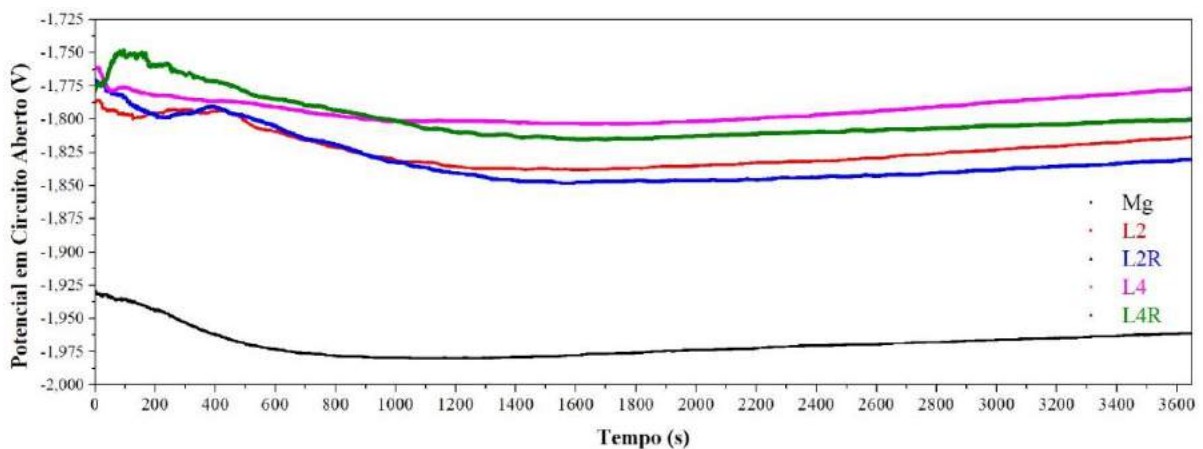


Figura 56 - Potencial em circuito aberto das ligas Mg, L2, L2R, L4, L4R em solução de kokubo para 3600 segundos a temperatura de 36,5 °C, autor.

A polarização catódica as curvas são atribuídas à reação de evolução do hidrogênio envolvendo a redução da água (Cai S. 2012) e as curvas anódicas são visíveis com tendência à passivação, indicando a formação de filmes de óxidos na superfície das ligas (Song Y. 2012), além disso, está associado à dissolução de Mg, levando à formação de Mg^{2+} (Cai S. 2012).

Observa-se na Figura 57, que o E_{corr} para as ligas aumenta conforme crescem os percentuais de zinco e se trata termicamente as ligas, $Mg < L2 < LR2 < L4 < L4R$, indicando um aumento da melhora da resistência a corrosão. O i_{corr} tende a diminuir, $Mg > L2R > L2 > L4R > L4$, conforme se aumenta o percentual de zinco a resistência a corrosão aumenta com a queda dos valores da corrente de corrosão (Lu Y. 2014). As ligas tratadas termicamente apresentaram i de corrosão melhores que as não tratadas e esse efeito se minimiza conforme o percentual de zinco aumenta. Assim, a adição de elementos de liga além do Zn, em nosso estudo Mn e Ca, os tratamentos térmicos, são benéficos a resistência a corrosão, conforme observado por Lu (Lu, 2014). As curvas de polarização são apresentadas na Figura 57 e os resultados compilados na Tabela 20.

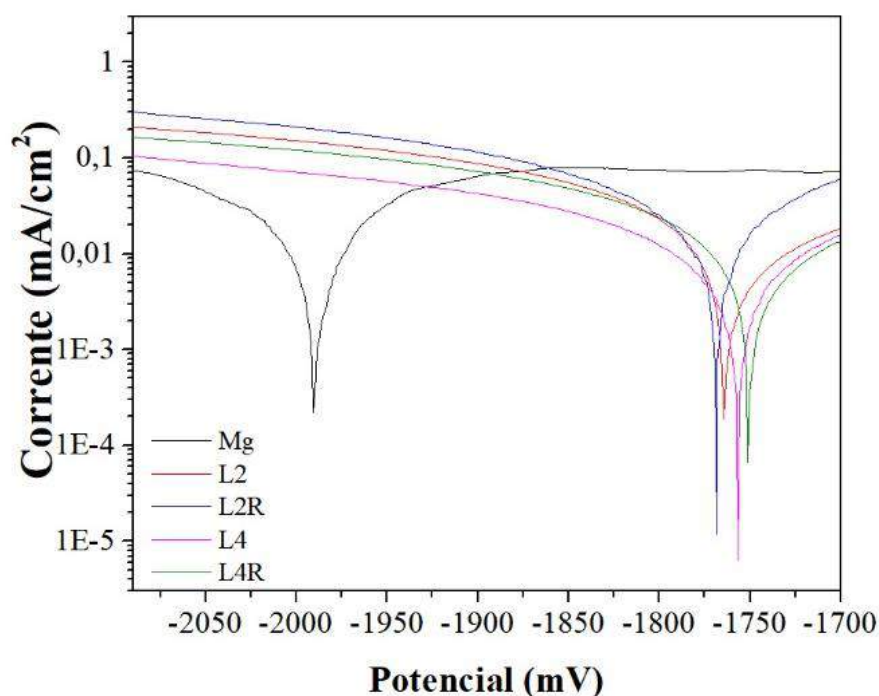


Figura 57 - Curvas de Polarização das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R em solução de Kokubo a 36,5 °C, autor

Tabela 20 - Resultados dos ensaios eletroquímicos em solução de Kokubo a 36,5 °C, autor.

Liga	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)
Mg	-1990	$3,13 \times 10^{-02}$
L2	-1764	$6,88 \times 10^{-03}$
L2R	-1768	$2,14 \times 10^{-02}$
L4	-1756	$6,47 \times 10^{-03}$
L4R	-1750	$6,49 \times 10^{-03}$

A Figura 58 (a) mostra os resultados de tamanho de grão e i_{corr} aplicados na Equação (2), que apresentou um valor da constante B de -3,637, negativo que segundo Halston é um fenômeno que é controlado pela passivação, ou melhor, quanto menor o tamanho de grão mais rápido será formado o filme e menor será o i_{corr} , e a direita (b) o mesmo resultado apenas observando a tendência da queda do i_{corr} conforme se reduz o tamanho de grão. As amostras Mg e L2R apresentaram comportamentos de B positivo, uma não passivação, porque atingiram valores acima de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ o que pode explicar o baixo R^2 0,68 que foi encontrado na equação em (a), as amostras L2, L4 e LR4 apresentaram valores abaixo de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ que indica um B negativo e uma corrosão inicial passivada (Feng Y. 2019) outro fator que provavelmente afetou

o comportamento da curva são efeitos dos tratamentos térmicos aliados aos teores de zinco diferentes.

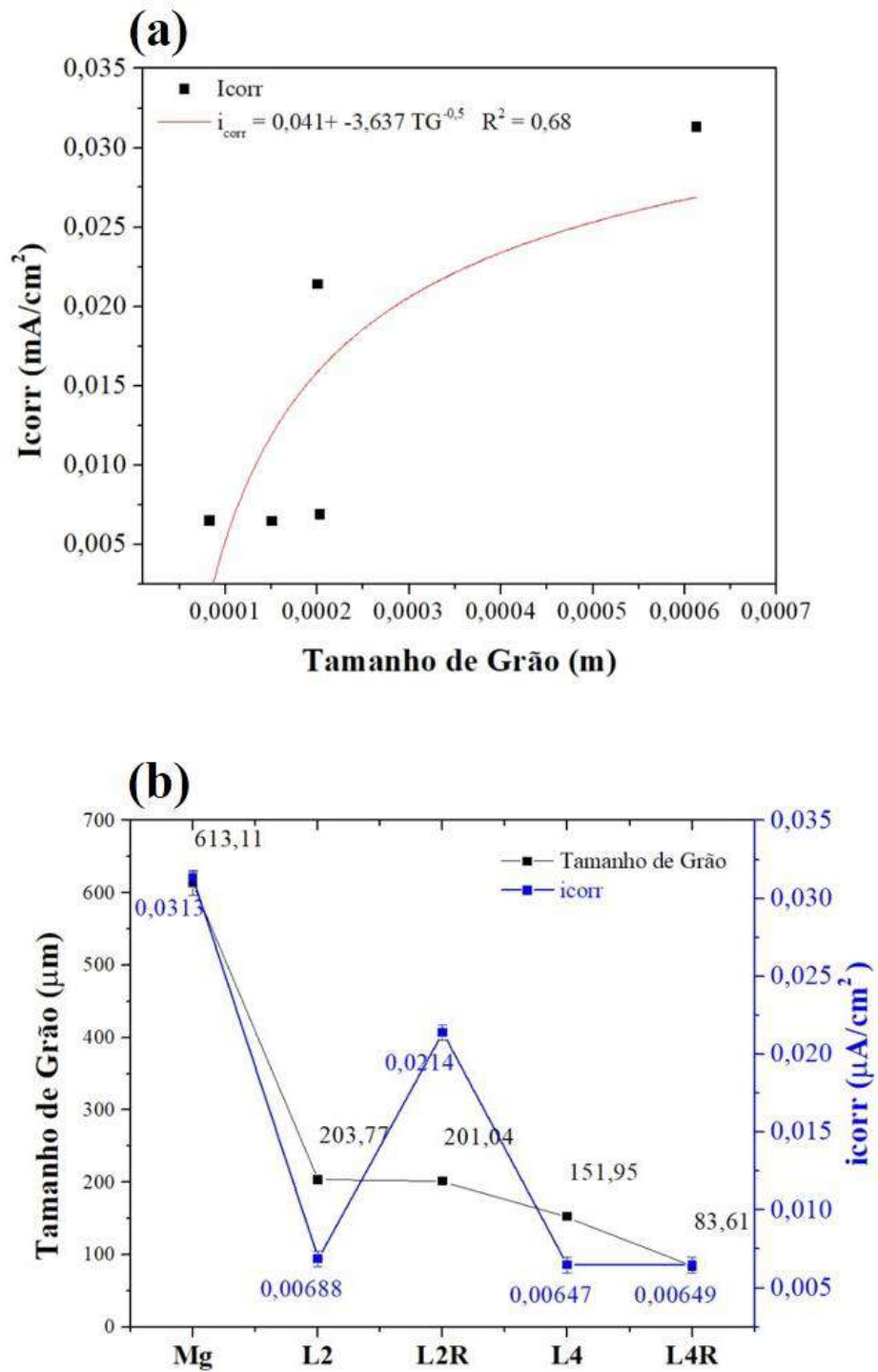


Figura 58 -Resultados de i_{corr} e tamanho de grão das ligas Mg, L2, L2r, L4 e L4R, (a) aplicação dos resultados a Equação (2) e (b) tamanho de grão e i_{corr} em função das ligas do estudo, autor.

5.4. Microdureza Vickers.

A Figura 59 apresenta os resultados da medição de microdureza Vickers para as ligas estudadas, $39,1 \pm 2,2$ (Mg), $56,4 \pm 1,1$ (L2), $62,3 \pm 1,2$ (L2R), $64,2 \pm 1,2$ (L4) e $67,9 \pm 1,40$ (L4R).

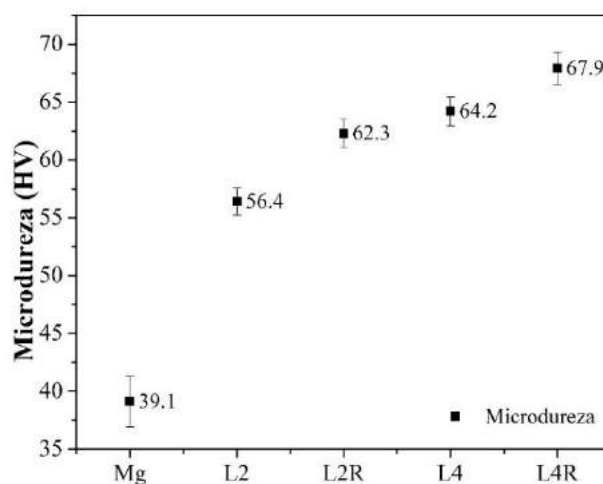


Figura 59 - Microdureza Vickers das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R, autor.

5.5. Nanoindentação das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R.

Curvas típicas de profundidade de penetração e carga de penetração das ligas estudadas com pico de carga de indentação são mostradas na Figura 60. A Tabela 21 mostra os valores de deformação total (ht), que são a soma de deformação plástica (hp) e deformação elástica (he), sob carga de pico de indentação de 253 mN. Observando-se os resultados: as deformações totais e plásticas decrescem conforme se adiciona zinco na composição química e submete-se o material a tratamento térmico. Por outro lado, a relação deformação elástica sobre a deformação plástica vai aumentando conforme se adiciona zinco na composição e trata-se termicamente.

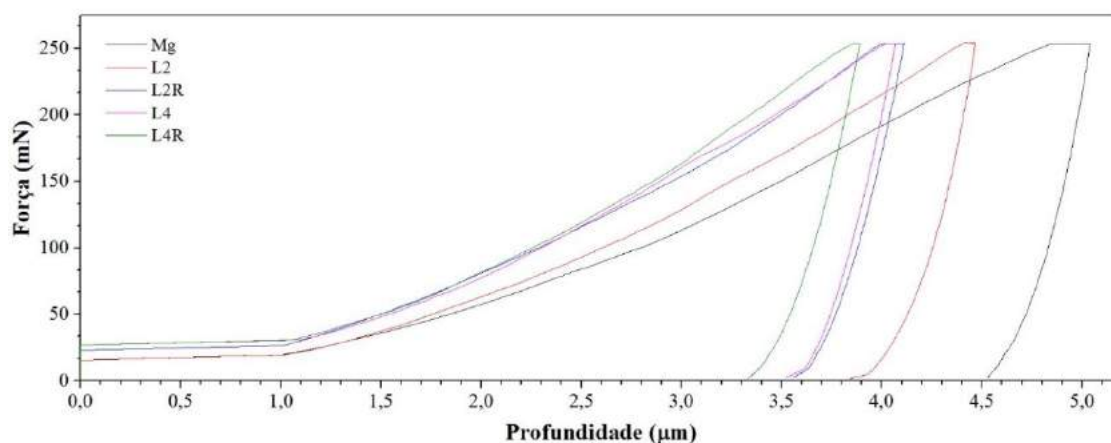


Figura 60 – Curvas de profundidade de penetração de carga de penetração das ligas (valores médios) Mg, L2, L2R, L4 e L4R em ensaio de Nanoindentação, autor.

Tabela 21 - Deformações das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R em ensaio de Nanoindentação para carga de 253 mN.

Liga	Carga F_{\max} (mN)	Deformação Total, h_t (μm)	Deformação Plástica, h_p (μm)	h_p/h_t (%)	Deformação Elástica, h_e (μm)	h_e/h_t (%)
Mg	253	5,03±0,10	4,52±0,13	89,8	0,51±0,01	10,1
L2		4,47±0,09	3,81±0,10	85,2	0,66±0,01	14,8
L2R		4,11±0,07	3,52±0,08	85,6	0,59±0,01	14,4
L4		4,07±0,09	3,48±0,05	85,5	0,59±0,01	14,5
L4R		3,89±0,02	3,29±0,05	84,6	0,60±0,01	15,4

A Tabela 22 mostra a dureza de indentação (Hit), dureza de Vickers e módulo de elasticidade (E) valores que foram calculados a partir das curvas de profundidade da penetração da carga de penetração Figura 60. A Liga Mg exibiu a menor dureza $38,7 \pm 1,02$, que incrementou na liga L2 para o valor de $50,7 \pm 0,9$ HV *, provavelmente associado a redução do tamanho de grão e as segundas fases formadas e quando comparada com as demais ligas obteve uma menor dureza, provavelmente associados à elevada deformação plástica ocorrida e um Hit (resistência a deformação permanente) baixo. Além disso, o L4R possui a maior dureza Vickers $66,8 \pm 2,7$ HV * e valor alto de Hit de 723,5 MPa. Os módulos elásticos das ligas estavam na faixa de 30,2-33,8 GPa, valor próximo obtido para osso humano (10-20 GPa) (W. Du 2018).

Tabela 22 - Resultados da caracterização mecânica por Nanoindentação das ligas Mg, L2, L2R, L4, L4R, autor

Liga	Hit (MPa)	HV* (HV)	E (GPa)
Mg	419,2±11,2	38,7±1,02	30,2±1,0
L2	548,6±9,9	50,7±0,9	32,4±0,3
L2R	667,2±21,4	61,6±1,9	32,5±0,6
L4	657,1±17,8	60,7±1,6	33,1±0,5
L4R	723,5±29,8	66,8±2,7	33,8±0,6

As ligas de magnésio possuem sistemas cristalino hexagonal compacto (HCP) - Mg, onde a baixa ductilidade do magnésio está associada às características inerentes à estrutura do HCP que têm não possui sistemas de escorregamento ativos à temperatura ambiente (Bian D. 2016) (Wu Z. 2015). Além disso, o limite de escoamento das ligas de magnésio são muito sensíveis aos grãos, conforme descrito na lei de Hall-Petch, Equação (3), que se aplica na previsão do comportamento limite de escoamento ou dureza/tamanho de grão (Seung H.C.P.

2003). O Hit é função da dureza no ensaio de nanoindentação, Equação (4), é uma propriedade que pode ser vinculada à resistência ao escoamento dos materiais e o menor tamanho de grão foi obtido para a liga L4R e segundo a lei de Hall-Petch pode estar associado ao maior valor de hit adquirido. Na Figura 61 os resultados obtidos foram utilizados para ajustar os valores dos tamanhos de grãos e os valores de Hit obtidos para as ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R

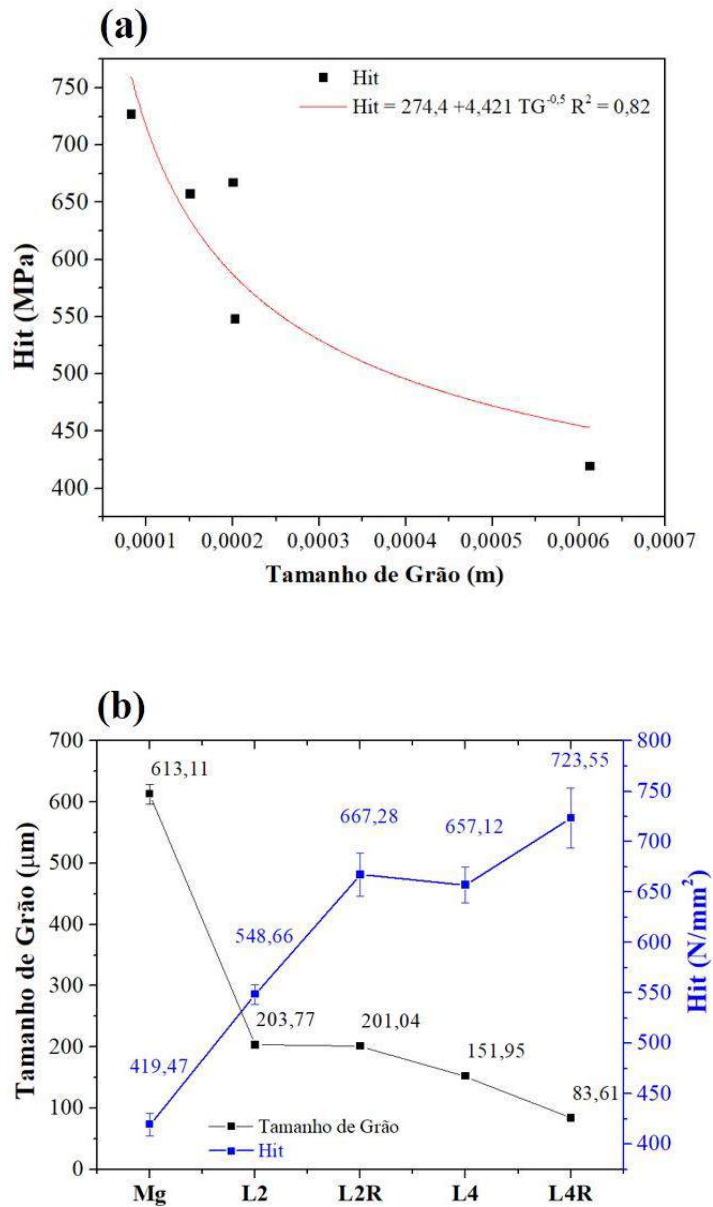


Figura 61 - Relação entre tamanho de grão e Hit das ligas Mg, L2, L2R, L4 e L4R, (a) com aplicação da lei de Hall-Petch e (b) gráfico de tamanho de grão/Hit em função da liga obtida, autor.

A Figura 61 (a) a equação descreve o comportamento com um valor de R² de 0,82 , mostrando uma tendência de queda dos valores de Hit com aumento do tamanho de grão, e em

(b) uma gráfico que expressa esse comportamento de que quando se reduz o tamanho de grão e se aumenta o percentual de zinco mais os valores de Hit aumenta, essa mesma variação pode ser responsável por um valor não muito alto do R^2 do ajuste.

Quanto à quantidade ideal de elementos de liga, (Boehlert C.J. 2006) estudaram as ligas de Mg–Zn contendo 0-4,4% em peso de Zn e concluíram que o Zn era um poderoso refinador e fortalecedor de grãos para as ligas de Mg, onde o teor ideal de Zn é de 4% em peso. Parece que esta situação repetido neste trabalho, onde a adição de 4% em peso. Zn, Ca e Mn levaram as ligas L4 e L4R a resultados de baixa profundidade de penetração, o que sugere uma diminuição na deformabilidade da superfície da liga e mantendo cerca de 15% da deformação elástica, ou seja, uma melhora significativa nas propriedades mecânicas.

6. CONCLUSÕES

A fusão em forno de indução de alta potência com cobertura de sais alcalinos se mostrou eficiente no sentido de obtermos um lingote isento de defeitos de uniformidade tais como vazios inclusões e porosidades. Os balanços metálicos e os rendimentos metálicos das ligas obtidas mostraram uma boa eficiência da cobertura por sais alcalinos. A maior dificuldade no sentido de incorporação de elementos a liga ficou por conta do cálcio metálico, que obteve um rendimento na faixa de 14 a 24%, que provavelmente pode ser atribuído as condições da matéria prima.

A adição de elementos de liga ao magnésio demonstrou-se eficiente na redução do tamanho de grão médio com adição de 2,06% de Zn e 0,28% de Ca na Liga L2 e de 3,91% de Zn e 0,21% de Ca na Liga L4 reduzindo o tamanho de grão do lingote de magnésio de $613,11 \pm 15,97 \mu\text{m}$ para $203,77 \pm 2,01 \mu\text{m}$ na liga L2 e $151,95 \pm 2,65 \mu\text{m}$ na liga L4.

O tratamento térmico de solubilização praticamente não afetou o tamanho de grão na liga L2 porém na liga L4 houve uma redução de $151,95 \pm 2,65 \mu\text{m}$ para $83,61 \pm 1,61 \mu\text{m}$ na liga L4R. Outro efeito observado no tratamento térmico foi redução da fração da segunda fase que na liga L2 era de $5,22 \pm 0,34\%$ e passou para $1,04 \pm 0,08\%$ na liga recozida L2R e na liga L4 era de $6,10 \pm 0,17\%$ e passou para $1,56 \pm 0,05\%$ na liga recozida L4R.

As avaliações das propriedades mecânicas revelaram que a adição de elementos de liga ao lingote de magnésio para formação das ligas L2 e L4, as tornaram mais resistentes a deformação total: o lingote de magnésio obteve uma deformação total de $5,03 \pm 0,10 \mu\text{m}$ com adição de elementos de liga para formação das ligas L2 e L4 houve uma redução para $4,47 \pm 0,09 \mu\text{m}$ e $4,07 \pm 0,09 \mu\text{m}$ respectivamente. O tratamento térmico também seguiu o mesmo comportamento com relação a resistência a deformação: o lingote de magnésio obteve uma deformação total de $5,03 \pm 0,10 \mu\text{m}$ e com o tratamento térmico de solubilização nas ligas L2 e L4 para formação das ligas L2R e L4R houve uma redução para $4,11 \pm 0,07 \mu\text{m}$ e $3,89 \pm 0,01 \mu\text{m}$ respectivamente. Com esse aumento da resistência a deformação, os parâmetros de avaliação Hit e HV* também se incrementaram: o lingote de magnésio apresentou um Hit de $419,2 \pm 11,2$

MPa, a liga L2 548,6±9,9 MPa, a liga L2R 667,2±21,4 MPa, a liga L4 657,1±17,8 MPa, a liga L4R 723,5±29,8 MPa. Quanto a dureza de indentação o lingote de magnésio apresentou um HV* de 38,7±1,0, a liga L2 50,7±0,9, a liga L2R 61,6±1,9, a liga L4 60,7±1,6, a liga L4R 66,8±2,7. Quanto ao módulo de elasticidade houve uma tendência a se incrementar também conforme adição de elementos de liga e dos tratamentos de solubilização: Quanto ao módulo de elasticidade as ligas apresentaram uma tendência a aumentar conforme se adiciona elementos de liga e são tratadas termicamente as ligas: lingote de magnésio 30,2±1,0 GPa, a liga L2 32,4±0,3, a liga L2R 32,5±0,6, a liga L4 33,1±0,5, a liga L4R 33,8±0,6.

A adição de elementos de liga e o tratamento de solubilização se mostraram excelentes processos para redução das taxas de corrosão, controle da evolução do hidrogênio e até mesmo do controle da uniformidade da morfologia da superfície da liga em SBF. As equações da linearização das perdas de magnésio em função da raiz do tempo apresentaram coeficientes lineares decrescentes de acordo com aumento das quantidades de elementos de liga e tratamentos térmicos realizados, o que representa uma melhora na resistência a corrosão em SBF: 6,27 para Mg, 5,74 para L2, 5,13 para L2R, 2,90 para L4 e 2,61 para L4R. Quanto aos coeficientes angulares apresentaram comportamento crescentes de acordo com aumento das quantidades de elementos de liga e tratamentos térmicos: 0,07 para Mg, 0,08 para L2, 0,10 para L2R, 0,17 para L4 e 0,15 para L4R o que reforça a polarização, na parte final do ensaio, nas ligas que mais corroeram no início do processo.

Os ensaios eletroquímicos reforçam os resultados de degradação: E_{corr} para as ligas aumenta conforme crescem os percentuais de zinco e se trata termicamente as ligas, Mg<L2<LR2<L4<L4R, indicando um aumento da melhora da resistência a corrosão. O icorr tende a diminuir, Mg>L2R>L2>L4R>L4, conforme se aumenta o percentual de zinco a resistência a corrosão aumenta com a queda dos valores da corrente de corrosão. Nos produtos da corrosão as análises de EDS e EDX identificaram a presença de Mg(OH)₂ e uma série de elementos: oxigênio, magnésio, cálcio, fósforo, sódio, zinco, manganês que evidenciam uma complexidade na formação dos produtos da corrosão das ligas do sistema Mg-Zn-Mn-Ca em solução de Kokubo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Mediante aos questionamentos surgidos durante a execução desse trabalho algumas sugestões para trabalhos futuros que contribuirão muito ao enriquecimento dessa linha de trabalho.

- Aprimorar a metodologia de obtenção de resultados de citotoxicidade, devido as características peculiares das ligas de Mg, que não possibilitam esse estudo pelas técnicas usuais de citotoxicidade;
- Obter ligas similares às desse trabalho, porém com teores de Zn intermediários, tais como 3% e 5%, investigar suas propriedades e em consequência, modelar os efeitos do teor de Zn na microestrutura, bem como na corrosão e propriedades mecânicas;
- Executar o processo de Prensagem em Canais Equiaxiais (PCEA) e todo o processo de avaliação com material biocompatível para as ligas resultantes;
- Incluir em avaliações futuras das amostras a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);

8. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Abramoff M.D., Magelhaes P.J. “Image Processing with ImageJ.” *Biophotonics International* 11, n° 7 (2004): 36-42.

Aschner M., Guilarte T.R., Schneider J.S., Zheng W. “Manganese: Recent advances in understanding its transport and neurotoxicity.” *Toxicology and Applied Pharmacology* 221, n° 2 (2007): 131-147.

ASM International Handbook Committee. *ASM Handbook - Casting*. 2010-07-08. Vol. 15. ASM International, 2010.

ASTM. “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.” *E112*, 2013.

Baruthio F., Guillard O., Arnaud J., Pierre F., Zawislak R. “Determination of manganese in biological-materials by Electrothermal atomic-absorption spectrometry - A Review.” *Clinical Chemistry* 34, n° 2 (1988): 227-234.

Berche A., Drescher C., Rogez J., Record M. C., Brühne S., Assmus W. “Thermodynamic measurements in the Mg–Zn system.” *Journal of Alloys and Compounds* 118, n° 1 (2010): 44–49.

Bi G., Li Y., Zang S., Zhang J., Ma Y., Hao Y.,. “Microstructure, mechanical and corrosion properties of Mg–2Dy–xZn (x = 0, 0.1, 0.5 and 1 at.%) alloys.” *Journal of Magnesium Alloy* 2, n° 1 (2014): 64-71.

Bian D., Zhou W., Liu Y., Li N, Zheng Y., Sun Z. “Fatigue behaviors of HP-Mg, Mg-Ca and Mg-Zn-Ca biodegradable metals in air and simulated body fluid.” *Acta Biomaterialia* 41 (2016): 351-360.

Bock N.A., Paiva F.F. , Nascimento G.C. , Newman J.D. , Silva A.C. “Cerebrospinal fluid to brain transport of manganese in a non-human.” *Brain Research* 1198, n° 10 (2008): 160-170.

Boehlert C.J., Knittel K. “The microstructure, tensile properties, and creep behavior of Mg–Zn alloys containing 0–4.4 wt.% Zn.” *Materials Science and Engineering A* 417, n° 1-2 (2006): 315–321.

Cai S., Lei T., Li N., Feng F. “Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg–Zn alloys.” *Materials Science & Engineering C* 32, n° 8 (2012): 2570-2577.

Callister W. D., Callister J. *Materials science and engineering : an introduction*. 3rd. John Wiley & Sons, 2014.

Cha P.R., Han H.S., Yang G.F., Kim Y.C., Hong K.H., Lee S.C., Jung J.Y., Ahn J.P., Kim Y.Y., Cho S.Y., Byun J.Y., Lee K.S., Yang S.J., Seok H.K. “Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases.” *Scientific Reports* 3 (2013): 2367.

Chen Y., Zhang S., Li J., Song Y., Zhao C., Zhang X. “Dynamic degradation behavior of MgZn alloy in circulating m-SBF.” *Materials Letters* 64, n° 18 (2010): 1996-1999.

Clark J. B. “Transmission electron microscopy study of age hardening in a Mg-5 wt% Zn alloy.” *Acta Metallurgica* 13, n° 12 (1965): 1281-1289.

Cui W., Beniash E., Gawalt E., Xu Z. , Sfeir C. “Biomimetic coating of magnesium alloy for enhanced corrosion resistance and calcium phosphate deposition.” *Acta Biomaterials* 9, n° 10 (2013): 8650-8659.

Danez G. P. “Tendência de Formação de Fase Amorfa em Ligas a Base de Magnésio para Biomaterial Temporário.” Departamento de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2011, 35.

Denkena B., Lucas A. “Biocompatible Magnesium alloys as absorbable implant materials - adjusted surface.” *CIRP Annals* 56, n° 1 (2007): 113-116.

Ding P., Liu Y. , He X., Liu D., Chen M. “In vitro and in vivo biocompatibility of Mg–Zn–Ca alloy operative clip.” *Bioactive Materials* 4 (2019): 236-244.

Du Y., Zheng M., Qiao X., Wang D., Peng W., Wu k. “Improving Microstructure and Mechanical Properties in Mg–6 Mass% Zn Alloys by Combined Addition of Ca and Ce.” *Materials Science & Engineering* 656 (2016): 67-74.

Feng Y., Deng Y., Guan L., Ye L., Guo X., Luo A. “Effect of grain size and crystal orientation on the corrosion behavior of as-extruded Mg-6Gd-2Y-0.2Zr allo.” *Corrosion Science*, 2019.

Gu X., Shiflet G.J., Guo F.Q., Poon S.J. “Mg-Ca-Zn bulk metallic glasses with high strength and significant ductility.” *Journal of Materials Research* 20, n° 8 (2005): 1935-1938.

Gu X., Zheng Y., Zhong S., Xi T., Wang J., Wang W. “Corrosion of, and Cellular Response of Mg-Ca-Zn Bulk Metallic Glasses.” *Biomaterials* 31, n° 6 (2010): 1093-1103.

Gu X.N., Zhou W.R., Zheng Y.F., Cheng Y., Wei S.C., Zhong S.P., Xi, T.F., Chen L. J. “Corrosion Fatigue Behaviors of Two Biomedical Mg alloys-AZ91D and WE43 - in Simulated Body Fluid.” *Acta Biomaterialia* 6, n° 12 (2010): 4605-4613.

Hänzi A. C., I. Gerber, Schinhammer M., Löffler J. F. , Uggowitzer P. J. “On the in vitro and in vivo degradation performance and biological response of new biodegradable Mg-Y-Zn alloys.” *Acta Biomaterialia* 6, n° 5 (2010): 1824-1833.

Helsen J.A., Breme H.J. *Metals as biomaterials*. Wiley, 1998.

Jalota S., Bhadurin S.B., Tas A.C. “Using a synthetic body fluid (SBF) solution of 27 mM HCO₃⁻ to make bone substitutes more osteointegrative.” *Materials Science & Engineering C* 28, n° 1 (2008): 129-140.

Janbozorgi M., Taheri K. K., Taheri A. K. “Microstructural evolution, mechanical properties, and corrosion resistance of a heat-treated Mg alloy for the bio-medical application.” *Journal of Magnesium Alloy* 7, n° 1 (2019): 80-89.

Kamachi M., Furukawa M., Horita Z., Langdon T.G. “Equal-channel angular pressing using plate samples.” *Materials Science and Engineering: A* 361, n° 1-2 (2003): 258-266.

Kostov, I. *Mineralogy*. 1st. English. Edinburgh: Oliver an Boyd, 1968.

Kulyasova O., Islamgaliev R., Zhao Y., Valiev R. “Microstructure and Mechanical Properties of Ultrafinegrained Mg-Zn-Ca Alloy.” *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 63 (2014): 012142.

Langdon T.G. “The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing.” *Materials Science and Engineering A* 462, n° 1-2 (2007): 3-11.

Langelier B., Esmaili S. “Effects of Ce additions on the age hardening response of Mg-Zn alloys.” *Materials Characterization* 101 (2015): 1-8.

Lei X., Liu T., Chen J., Miao B., Zeng W. “Microstructure and Mechanical Properties of Magnesium Alloy AZ31 Processed by Compound Channel.” *Materials Transactions* 52, n° 6 (2011): 1082-1087.

Li G. Y., Lian J. S., Niu L. Y., Jiang Z. H., Jiang Q. “Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy.” *Surface & Coatings Technology* 201, n° 3-4 (2006): 1814–1820.

Li J., Huang Y. “Microstructure and Mechanical Properties of an Mg-3Zn- 0.5Zr-5HA Nanocomposite Processed by ACAE.” *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 63 (2014): 012112.

Li N., Zheng, Y. “Novel magnesium alloys developed for biomedical application a review.” *J. Mater. Sci. Technol.* 29, n° 6 (2013): 489-502.

Li Z., Gu X., Lou S., Zheng Y. “The development of Binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone.” *Biomaterials* 29, n° 10 (2008): 1329-1344.

Lin J., Ren W., Wang Q., Ma L., Chen Y., Ren. W. “Influence of grain size and texture on the yield strength of Mg alloys processed by severe plastic deformation.” *Advances in Materials Science and Engineering* (Hindawi Publishing Corporation) Article ID 356572, n° 2014 (2014): 9.

Liu H., Huang H., Zhang Y., Xu Y., Wang C., Sun J., Jiang J., Ma A., Xue F., Bai B. “Evolution of Mg-Zn second phases during PCEA at different processing temperatures and its impact on mechanical properties of Zn-1.6Mg (wt.%) alloys.” *Journal of Alloys and Compounds* 811 (2019): 151987.

Liu X., Shan D. Y. , Song Y. W. , Han E. H. “Effects of heat treatment on corrosion behaviors of Mg-3Zn magnesium alloy.” *Trans. Nonferrous Met. Soc.* 20 (2010): 1345-1350.

Liu X., Yue Z., Romeo T., Weber J. , Scheuermann T. , Moulton S., Wallace G. “Biofunctionalized anti-corrosive silane coatings for magnesium alloys.” *Acta Biomaterialia* 9, nº 10 (2013): 8671-8677.

Lu Y. “Microstructure and degradation behaviour of Mg-Zn(-Ca) Alloys.” Thesis of Doctor of Philosophy, School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, 2014, 1-205.

Lu Y., Bradshaw A., Chiu Yu L., Jones I. “Effects of secondary phase and grain size on the corrosion of biodegradable Mg–Zn–Ca alloys.” *Materials Science and Engineering* 48, nº 1 (2014 a): 480-486.

Matias T. B., Roche V., Nogueira R. P., Asatao G. H., Kiminami C. S., Bolfarini C., Botta W. J., Jorge Junior A.M. “Mg-Zn-Ca Amorphous Alloys for Application as Temporary Implant: Effect of Zn Content on the Mechanical and Corrosion Properties.” *Materials & Design* 110 (2016): 188-195.

Mendis C.L., Oh-Ihi K., Hono K. “Enhanced age hardening in a Mg–2.4 at.% Zn alloy by trace additions of Ag and Ca.” *National Institute for Materials Science* 57, nº 6 (2007): 485-488.

Nayak S., Bhushan B., Jayaganthan R., Gopinath P., Agarwal R. D., Lahiri D. “Strengthening of Mg based alloy through grain refinement for orthopaedic application.” *Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 59 (2016): 57-70.

Nowosielski R., Cesarz K., Babilas R. “Structure and corrosion properties of Mg₇₀-xZn₃₀Ca_x(x=0.4) alloys for biomedical applications.” *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing* 58, nº 1 (2013): 7-15.

Palache C., Berman H., Frondel C. *Dana’s System of Mineralogy*. Vol. II. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1963.

Persaud-Sharma P., McGoron A. “Biodegradable magnesium alloys: A review of material development and applications.” *Journal Biomim Biomater Tissue Eng.* 12 (2012): 25-39.

Piedade C. “Revestimento em magnésio ultra puro e na liga AZ31 biodegradáveis: funcionalização com nanopartículas de hidroxiapatite e grafeno.” Dissertação de Mestrado,

Departamento de Engenharia Biomédica - Desporto e Reabilitação, IPS - Instituto Politécnico de Setúbal, Setúbal, 2014.

Ralston K.D., Birbilis N., Davies C.H.J. “Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals.” *Scripta Materialia* 63, nº 12 (2010): 1201-1204.

Seung H.C.P., Sato Y.S., Kokawama H. “Microstructural evolution and its effect on Hall-Petch relationship in friction stir welding of thixomolded Mg alloy AZ91D.” *Journal of the Materials Science* 38, nº 21 (2003): 4379-3383.

Sezer N., Evis Z., Kayhan S. M., Tahmasebifar A., Koç . “Review of magnesium-based biomaterials and their applications.” *Journal of the Manesesium Alloys* 6, nº 1 (2018): 23-43.

SHIMADZU. “Dynamic Ultra-micro Hardness Tester, DUH-211/ DUH-211S .” Instruction Manual, SHIMADZU CORPORATION. International Marketing Division, 2009.

Song Y., Han E. H. , Shan D. , Yim C. D. , You B. S. “The effect of Zn concentration on the corrosion behavior of Mg–xZn alloys.” *Corrosion Science* 65 (2012): 322-330.

Song, G. “Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys.” *Corrosion Science* 49, nº 4 (2007): 1697-1701.

Taylor A. F., Francis C. S. *Handbook of Nanophysics*. 1st Edition. Edição: Klaus D. Sattler. Boca Raton: CRC Press, 2010.

Tian P., Liu X. “Surface modification of biodegradable magnesium and its alloys for biomedical applications.” *Regenerative Biomaterials* 2 (2015): 135–151,.

Tong L. B., Chang H. , Zheng M.Y., Hua X.S., Wu K., Xu S.W., Kamado S., Kojima Y. “Microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Ca alloy processed by equal channel angular pressing.” *Materials Science and Engineering A* 523 (2009): 289-294.

Tong L. B., Chua J.H., Jiang Z.H., Kamado S., Zheng M.Y. “Ultra-fine grained Mg-Zn-Ca-Mn alloy with simultaneously improved strength and ductility processed by equal channel angular pressing.” *Journal of Alloys and Compounds* 785 (2019): 410-421.

Tong L. B., Zheng M. Y., Hu X. S., Wu K., Xu S. W., Kamado S., Kojihama Y. "Influence of PCEA Routes on Microstructure and Mechanical Properties of Mg–Zn–Ca alloy." *Materials Science and Engineering* 527 (2010): 4250-4256.

Tong L.B., Zheng M.Y., Xub S.W., Hua X.S. , Wua K., Kamado S., Wang G.J. , Lv X.Y. "Room-temperature compressive deformation behavior of Mg-ZnCa processed by Equal Channel Angular Pressing." *Materials Science & Engineering A* 528 (2010): 672-679.

W. Du, K. Liu, K. Ma, Z. Wang, S. Li. "Review of magnesium-based biomaterials and their applications." *Journal of Magnesium and Alloys*, 2018: 6 23-43.

Walker J., Shadanbaz S., Woodfield T. B. F., Staiger M. P., Dias G. J. "Magnesium biomaterials for orthopedic application: a review from a biological perspective." *Journal of Biomedical Materials Research* 102, n° 6 (2014): 1316-1331.

Wang J., Gao S., Song P., Huang X., Shi Z., Pan F. "Effects of Phase composition on the mechanical properties and damping of as-extruded Mg-Zn-Y-Zr Alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 509, n° 34 (2011): 8567-8572.

Wei L., Li J., Zhang Y., Lai H. "Effects of zinc content on microstructure, mechanical and degradation behaviors Mg-xZn-0.2Ca-0.1Mn." *Materials Chemistry and Physics* 241 (2020): 122441.

Witte F., Hort N., Vogt C., Cohen S., Ulrich K. K., Willumeit R., Feyerabend F. "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion." *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 12, n° 5-6 (2008): 63-72.

Witte F., Kaese V. , Haferkamp H. , Switzer E. , Meyer-Lindenberg A., Wirth C.J. , Windhagen H. "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response." *Biomaterials* 26, n° 17 (2005): 3557-3563.

Wu Z., Curtin W.A. "The origins of high hardening and low ductility in magnesium." *Nature*, n° 526 (2015): 62-67.

Xu L., Yu E., Pan F., Yang K. "In vivo corrosion behavior of Mg-Mn-Zn alloy for bone implant application." *Journal of Biomedical Materials Research*, 2006.

Yamaguchi M., Oishi H., Suketa Y. “Stimulatory effect of zinc on bone formation in tissue culture.” *Biochemical Pharmacology* 36, n° 22 (1987): 4007-4012.

Yan K., Bai J., Liu H., Jin Z. Y. “The precipitation behavior of MgZn₂ and Mg₄Zn₇ phase in Mg-6Zn (wt.%) alloy during equal-channel angular pressing.” *Journal of Magnesium and Alloys* 5, n° 3 (2017): 336-339.

Yan Y., Cao H., Kang Y., Yu K., Xiao T., Luo J., Deng Y., Fang H., Xiong H., Dai Y. “Effects of Zn concentration and heat treatment on the microstructure mechanical properties and corrosion behavior of as-extruded Mg-Zn alloys produced by powder metallurgy.” *Journal of Alloys and Compounds* 693 (2017): 1277-1289.

Yu Z., Tang A., He J., Gao Z., She J., Liu J., Pan F. “Effect of high content of manganese on microstructure, texture and mechanical properties of magnesium alloy.” *Materials Characterization* 136 (2018): 310-317.

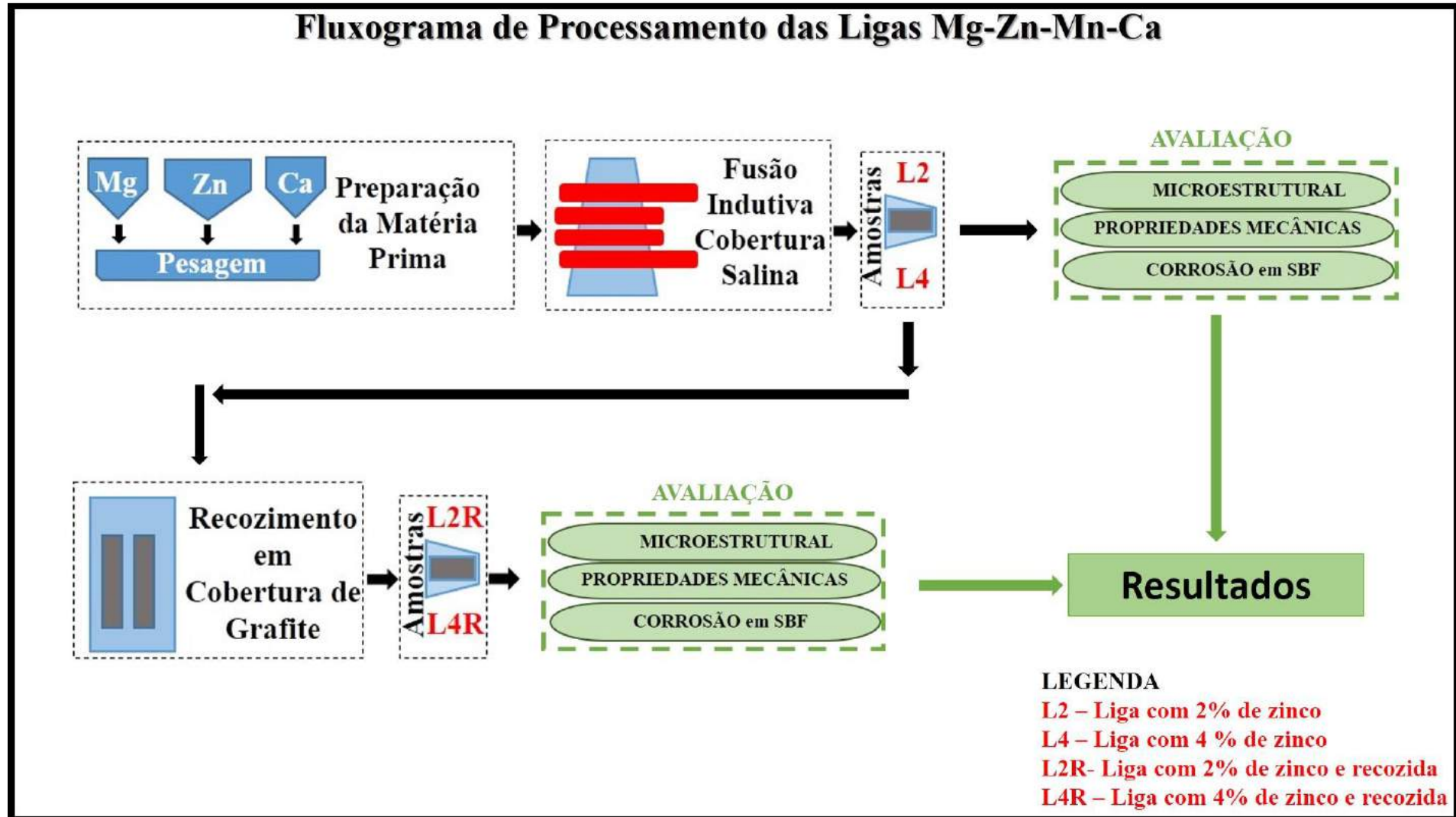
Zhang C.Z., Zhu S.J., Wang L.G., Guo R.M., Yue G.C., Guan S.K. “Microstructures and degradation mechanism in simulated body fluid of biomedical Mg-Zn-Ca alloy processed by high pressure torsion.” *Materials & Design* 56 (2016): 54-62.

Zhang E., Yin D., L. Xu, Yang L., Yang K. “Microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg-Zn-Mn alloys for biomedical application.” in *Materials Science and Engineering C* 29, n° 3 (2009): 987-993.

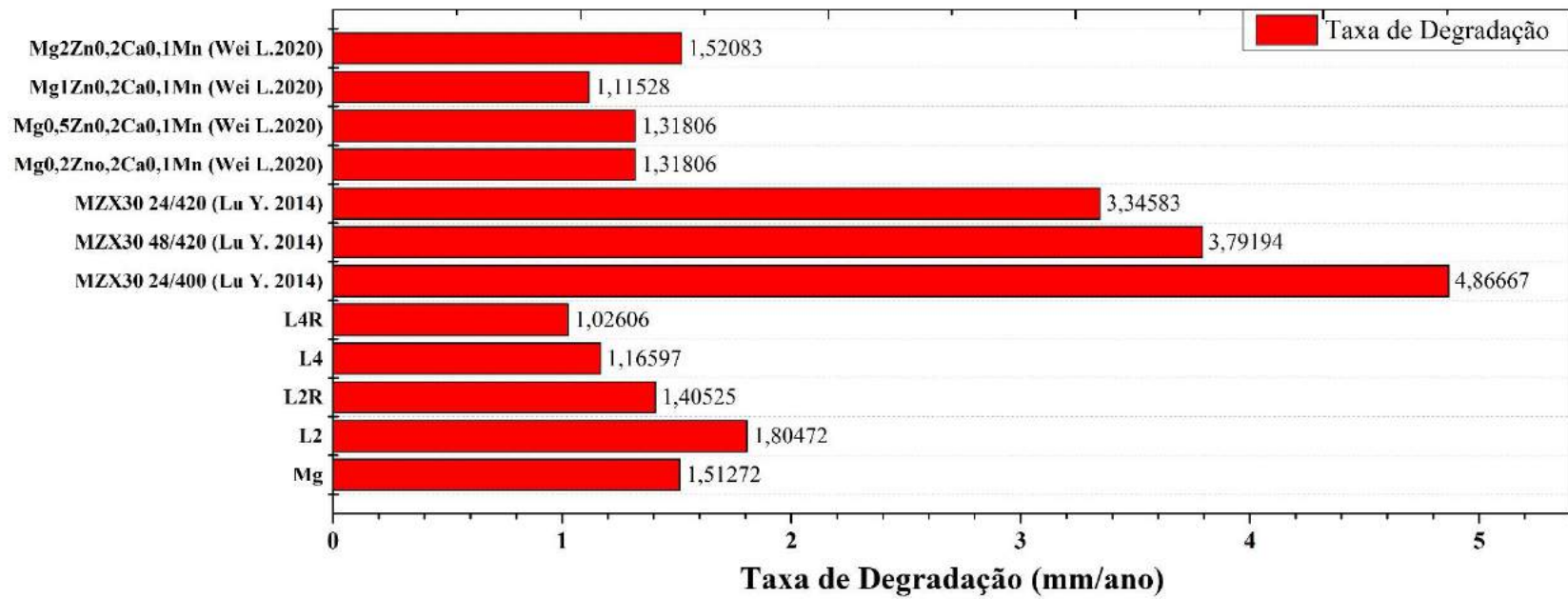
Zhang S., Zhang X.N., Zhao C.L., Li J.A., Song Y., Xie Y., Tao R.Y.,. “Research on a an Mg-Zn alloy as degradable biomaterial.” *Acta Biomaterialia* (6) 2 (2010): 626-640.

9. ANEXOS

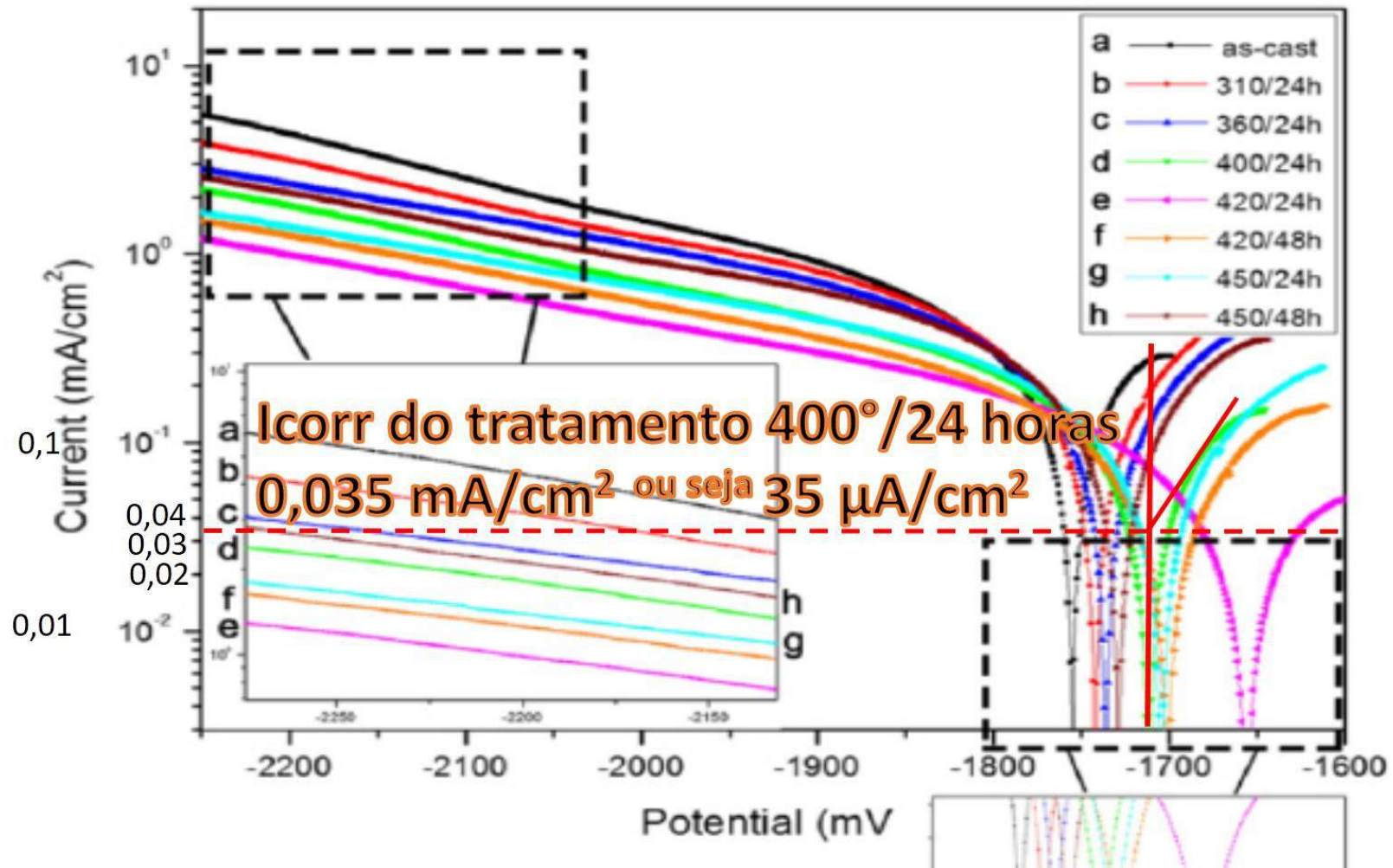
9.1. Fluxograma de Processamento das Ligas Mg-Zn-Mn-Ca



9.2. Comparativo de Vários Autores das Taxas de Degradação em mm/ano, (Lu Y. 2014) (Wei L. 2020).



9.3.. Simulação Gráfica da Icorr da Curva do Ensaio Eletroquímico da Yu Lu para o Tratamento de 400 °C por 24 horas



9.4. Microdureza Vickers X Ultramicrodureza Vickers

