

**Universidade Federal Fluminense
Polo Universitário de Volta Redonda
Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda
Curso de Doutorado em Engenharia Metalúrgica**

TESE DE DOUTORADO

***“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE
Mg-Zn-Ca OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ COM
POTENCIAL APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL”***



Aluno: JORGE ALBERTO DE M. CARVALHO

Orientador: Ph.D. JOSÉ ADILSON DE CASTRO-UFF

Co-orientador: Ph.D. ALEXANDRE ANTUNES RIBEIRO-INT

VOLTA REDONDA – Junho de 2021

Jorge Alberto de Medeiros Carvalho

***“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS
DE Mg-Zn-Ca OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ COM
POTENCIAL APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL”***

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos.
Linha de pesquisa: Biomateriais

Orientador: Prof. Dr. José Adilson de Castro - UFF
Co-orientador: Ph.D. Alexandre Antunes Ribeiro - INT

Volta Redonda

2021

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

C331d Carvalho, Jorge Alberto de Medeiros
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE Mg-Zn-Ca
OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ COM POTENCIAL APLICAÇÃO COMO
BIOMATERIAL : CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE Mg-Zn-Ca / Jorge
Alberto de Medeiros Carvalho ; José Adilson Castro,
orientador ; Alexandre Antunes Ribeiro, coorientador. Volta
Redonda, 2021.
84 f.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Volta
Redonda, 2021.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2021.d.84360747772>

1. Metalurgia do pó. 2. Liga (metalurgia). 3. Zinco. 4.
Biocorrosão. 5. Produção intelectual. I. Castro, José
Adilson, orientador. II. Ribeiro, Alexandre Antunes,
coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de
Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV.
Titulo.

CDD -

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

Jorge Alberto de Medeiros Carvalho

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS
DE Mg-Zn-Ca OBTIDAS POR METALURGIA DO PÓ COM
POTENCIAL APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL”**

Aprovado em de 2021

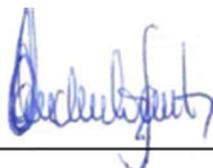
BANCA EXAMINADORA:



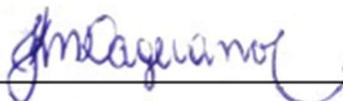
Prof. Dr. José Adilson de Castro – Orientador - UFF-PPGEM
Universidade Federal Fluminense



Ph.D. Alexandre Antunes Ribeiro – Co-orientador – INT
Instituto Nacional de Tecnologia



Prof. Dr. Claudinei dos Santos – UFF-PPGEM/UERJ-FAT
Universidade Federal Fluminense



Profª. Drª. Juliana Kelmy Macário Barboza Daguano – UFABC
Universidade Federal do ABC



Profª. Drª. Éssoly Madeleine Bento dos Santos – UFF-PPGEM
Universidade Federal Fluminense

Volta Redonda
2021

Dedicatória

Às mulheres da minha vida, minha esposa Márcia e filhas, Gabriela e Maria Clara.

Obs: Tese desenvolvida e defendida durante a pandemia do SARS-COVID-19

Agradecimentos

A Deus acima de tudo.

Ao CEFET-ANGRA DOS REIS pelo incentivo e permissão para fazer o trabalho de doutoramento em outra instituição de ensino;

Sou extremamente agradecido à amiga e pesquisadora Maria José Panichi Vieira que, através de seu conhecimento e forte relacionamento técnico com o grupo LQM, Laboratório de Química Militar, abriu as portas do CTEEx (Centro Tecnológico do Exército) para conseguir os pós de Magnésio, Zinco e Cálcio usados neste estudo;

Ao meu orientador José Adilson Castro pela paciência, suporte técnico e incentivo durante todo o processo;

Ao meu coorientador, Alexandre Antunes Ribeiro pelo incentivo e suporte técnico nas horas mais necessárias;

Agradeço à amiga e pesquisadora Marize Varella Oliveira que abriu as portas do INT (Instituto Nacional de Tecnologia) para iniciar as atividades de pesquisa deste trabalho.

Agradeço a ajuda e incentivo do amigo de muitas horas e colega de doutoramento Márcio Teodoro Fernandes, e aos meus amigos cientistas e pesquisadores, Nilton Lacher e Hector Reynaldo Menezes Costa.

Agradeço a cooperação dos colegas Leonardo Martins na preparação e análises metalográficas dos corpos de prova gerados.

Agradeço a paciência e colaboração do técnico de laboratório Bonifácio de Oliveira Fialho no processo de compactação e sinterização das amostras geradas para o estudo.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	xvii
ABSTRAT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1-Objetivos Específicos.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1-Metalurgia do pó.....	5
3.2-Bioabsorvidade	8
3.3-Ligas de magnésio como biomaterial.....	10
3.4-Influência do Zinco nas ligas de Magnésio.....	12
3.5-Influência do Cálcio nas ligas de Magnésio.....	14
3.6-Ligas de Mg-Ca-Zn como biomateriais	16
3.7-Fases presentes nas Ligas de Mg-Ca-Zn.....	18
3.8-Indentação instrumentada	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1-Matéria prima.....	25
4.1.1-Pureza dos pós de Mg, Zn e Ca.....	26
4.1.2-Dimensões dos pós de Mg, Zn e Ca.....	27
4.1.3-Análises morfológicas dos pós de Mg, Zn e Ca.....	28
4.2-Preparação das ligas.....	29
4.3-Compactações das misturas de pós-metálicos	30
4.4-Sinterização dos compactos verdes (dilatometria).....	31
4.5-Preparação metalográfica dos corpos de prova.....	33
4.6-Avaliação morfológica dos pós e microscópicas das ligas	34
4.7-Análises de indentação.	34
4.8-Análises de Corrosão	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1-Curvas de Sinterização das ligas (Dilatômetro).....	38
5.2-Characterização Microscópica das Ligas formadas	41
5.2.1-Microscopia Ótica.....	41
5.3-Número de poros.....	43
5.4-Microscopia eletrônica de varredura.....	45
5.5-Microconstituintes das ligas.....	48
5.5.1-Microconstituintes na liga M2 à temperatura de sinterização de 400 ^o C.....	49

5.5.2-Microconstituintes da liga M2 à temperatura de Sinterização de 450 ⁰ C.	51
5.5.3-Microconstituintes da liga M2 à temperatura de sinterização de 500 ⁰ C.	54
5.5.4-Identificação dos microconstituintes.....	58
5.5.5-Microconstituintes da liga M1.	59
5.5.6-Microconstituintes da liga M2.	61
5.5.7-Microconstituintes da liga M3.	62
5.6-Ultra-micro-dureza Vickers	64
5.7-Testes Eletroquímicos.....	69
5.7.1 Potencial de corrosão em circuito aberto (OCP).....	69
5.7.2-Curva de polarização potencial-dinâmica (PPC).....	70
5.7.3 - Taxa de degradação das ligas.....	71
5.7.4 – Perda de peso acumulada das ligas.....	74
6. CONCLUSÃO	77
7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	78
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
9. ANEXOS	84
9.1-Morfologia do pó de Zn	84
9.2-Amostra sinterizada a 580 ⁰ C sem película esmaltada.	84

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1-Diagrama Mg-Zn, adaptada (Radha e Sreekanth-2017)	13
Fig. 2-Diagrama Ca-Mg, adaptada (A.A. Nayeb-Hashemi e J.B. Clark-1988.....	15
Fig. 3-Histograma com publicações de ligas de aço inoxidável x ligas de magnésio, (www.scopus.com).....	16
Fig. 4-Diagrama de fases do sistema Mg-Zn-Ca comparados com dados experimentais de Clark, adaptada (Wasiur-Rahman e Medraj-2009).	20
Fig. 5-Força em função da profundidade em ensaio de indentação instrumentada (Shimadzu-2009).	21
Fig. 6-Indentação resultante de um ensaio de nanoindentação (adaptado de Shimadzu-2009). .	24
Fig. 7-Rota usada para a produção das ligas adotadas neste estudo.....	25
Fig. 8-Pós de Mg, Ca e Zn após processo de peneiramento.....	26
Fig. 9-Morfologia dos pós (a) Mg e (b) Ca.....	28
Fig. 10-Moinho Vibratório Retsch-Modelo MM 400.	29
Fig. 11-Punção e Matriz utilizada para confecção dos compactos verdes.	30
Fig. 12-Compactos verdes após prensagem, (a) 276 Mpa, (b) 138 MPa.	30
Fig. 13-Dilatômetro DL 402C utilizado para a sinterização dos corpos de prova.	31
Fig. 14-Exemplo de corpo de prova gerado após sinterização a 580 °C por hora.	32
Fig. 15-Etapas de caracterização das ligas fabricadas para este estudo.	33
Fig. 16-Ultra-micro durômetro Shimadzu modelo DUH 211S.	34
Fig. 17-Aparato para análise de corrosão (OCP e PPC). (a) eletrodo referência, (b) eletrodo com amostra, (c) eletrodo de platina, (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. (Fernandes et al. 2021).....	36
Fig. 18-Esquema de medição do volume desprendido de hidrogênio. (a) funil de vidro (60 ml haste curta), (b) rolha de borracha de 20mm de diâmetro, (c) Becker de 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. (Fernandes et al. 2021)	37
Fig. 19-Curva de sinterização 1: M1 (verde) x M4 (vermelha).	39
Fig. 20-Curva de sinterização 2: M2 (vermelha) x M5 (verde).	40
Fig. 21-Curva de sinterização 3: M3 (vermelha) x M6 (verde).	41
Fig. 22-Microestrutura ótica das ligas (a) M1; (b) M2; (c) M3; (d) M4; (e) M5; (f) M6.....	42

Fig. 23-Mg-5Zn-1Ca compactado a 276 MPa, liga M1 (a) e liga M4 (b) compactada a 138 MPa.	45
Fig. 24-Mg-29Zn-2Ca compactado a 276 MPa, liga M2 (a) e liga M5 (b) compactada a 138 MPa.	45
Fig. 25-Mg-54Zn-4Ca compactado a 276 MPa, liga M3 (a) e liga M6 (b), compactada a 138 MPa.	46
Fig. 26-Detalhamento dos grãos formados nas ligas M1 (a), M4 (b), M2 (c), M5 (d), M3 (e) e M6 (f).....	46
Fig. 27-MEV (a) liga M1; (b) liga M2 e (c) liga M3.	47
Fig. 28-Mapeamento da liga M2 sinterizada a 400 °C (a) e EDS (b).	50
Fig. 29-Região da liga M2 sinterizada a 400 °C e pontos intermetálicos destacados para EDS. 51	
Fig. 30-Mapeamento da liga M2 sinterizada a 450 °C (a) e EDS (b).	52
Fig. 31-Região da liga M2 sinterizada a 450 °C e pontos intermetálicos destacados para EDS. 53	
Fig. 32-Mapeamento da liga M2 sinterizada a 500 °C (a) e EDS (b).	54
Fig. 33-Região da liga M2 sinterizada a 500 °C e pontos intermetálicos destacados para EDS. 55	
Fig. 34-Liga M2 sinterizada respectivamente a 400 °C (a), 450 °C (b) e 500 °C.....	56
Fig. 35-Mapeamento do Zn na liga M2 sinterizada a 400 °C (a), 450 °C (b) e 500 °C (c).....	56
Fig. 36-Mapeamento do Mg na liga M2 sinterizada a 400 °C (a), 450 °C (b) e 500 °C (c).....	57
Fig. 37-Microconstituintes formados de acordo com as temperaturas de sinterização adotadas.59	
Fig. 38-Região da liga M1 sinterizada a 580 °C e pontos intermetálicos destacados para EDS. 60	
Fig. 39-Região da liga M2 sinterizada a 580 °C e pontos intermetálicos destacados para EDS. 61	
Fig. 40-Região da liga M3 sinterizada a 580 °C e pontos intermetálicos destacados para EDS. 62	
Fig. 41-Posicionamento das fases formadas das ligas M1, M2 e M3 sinterizadas a 580 °C.....	63
Fig. 42-Morfologia de indentação das ligas M1 (a), M2 (b) e M3 (c) (ampliação de 50X).....	64
Fig. 43-Curvas médias de penetração (ultra-micro dureza) para ligas M1, M2, M3, M4, M5 e M6.	65
Fig. 44-Valores de ultra-micro dureza (Vickers) para ligas M1, M2, M3, M4, M5 e M6.	66
Fig. 45-Valores de Hit para ligas M1, M2, M3, M4, M5 e M6.	66
Fig. 46-Valores de Módulo Elástico (GPa) para ligas M1, M2, M3, M4, M5 e M6.....	67
Fig. 47-OCP para as ligas M1, M2 e M3 na solução de Kokubo a 37 °C.....	69
Fig. 48-Curva potencia-dinâmicas das ligas M1, M2 e M3 em solução Kokubo a 37 °C.	70
Fig. 49-Taxa de degradação da liga (mg/cm ² /hora) M1 (triângulo azul), M2 (círculo vermelho) e M3 (quadrado preto).	72
Fig. 50-Degradação das ligas M1 (a), M2 (b) e M3 (c) após 72, 120 e 240 h, respectivamente. 73	
Fig. 51-Perda de peso acumulada (mg/cm ²) para as ligas M1, M2 e M3 ao longo do tempo de exposição (h 1/2).	75

TABELAS

Tabela 1: Comparação de diferentes biomateriais com as propriedades dos ossos (Denkena e Lucas 2007).	10
Tabela 2: Pontos de equilíbrio das possíveis fases formadas no sistema ternário Mg-Zn-Ca, Adaptada (Wasiur-Rahman e Medraj-2009).	19
Tabela 3: Nível de pureza de cada pó usado neste estudo.	27
Tabela 4: Dimensões dos pós iniciais usados neste estudo.	28
Tabela 5: Composição das amostras usadas no estudo.	29
Tabela 6: Amostras produzidas com dois níveis de compactação mecânica correspondentes.	33
Tabela 7: Metodologia para a preparação de 1000 ml de SBF usada este estudo.	35
Tabela 8: Curvas de Sinterização levantadas.....	38
Tabela 9: Porcentagem de poros e dimensão dos poros das ligas formadas determinados por análise de imagem utilizando o software ImageJ.	43
Tabela 10: Densidade dos corpos de prova formados e percentual de poros correspondentes.....	44
Tabela 11: Percentual atômico (AT%) obtido via EDS dos pontos 1, 2, 3,4 e 5 na Fig. 29.	51
Tabela 12: Percentual atômico (AT%) obtido via EDS dos pontos 1, 2, 3, 4 e 5 na Fig.31.	53
Tabela 13:Percentual atômico (At%) obtido via EDS dos pontos 1, 2, 3, 4 e 5 na Fig. 33.	55
Tabela 14: Percentual atômico (AT%) obtido via EDS dos pontos 1,2 e 3 na Fig38.....	60
Tabela 15: Percentual atômico (AT%) obtido via EDS dos pontos 1, 2 e 3 na Fig. 39.....	61
Tabela 16: Percentual atômico (AT%) obtido via EDS dos pontos 1, 2 e 3 na Fig. 40.....	62
Tabela 17: Resistência das ligas segundo análise de ultra-micro dureza.....	68
Tabela 18: Comparação em corrosão de ligas bioabsorvíveis com as ligas M1, M2 e M3	76

EQUAÇÕES

$Zn(s)$	$Zn^{+2}(aq) + 2e^{-}$	(Eq. 1)	12
$Zn^{+2} + 2OH^{-}$	$Zn(OH)_2$	(Eq. 2)	12
$HV^{*} = 0.0924 H_{it}$	(Eq. 3)		22
$H_{it} = F_{m\acute{a}x} / A_p$	(Eq. 4)		22
$A_p = 24.5 \times h_c^2$	(Eq. 5)		22
$h_c = h_{m\acute{a}x} - 0.75 (h_{m\acute{a}x} - h_r)$	(Eq. 6)		22
$C_{it} = ((h_2 - h_1) / h_1) 100\%$	(Eq. 7)		23
$N_{it} = (E_r / E_t) 100\%$	(Eq. 8)		23
$DHV1 = F_{m\acute{a}x} / h_{m\acute{a}x}$	(Eq. 9)		24
$DHV2 = F_{m\acute{a}x} / h_r$	(Eq. 10)		24
(Eq. 11)			24
Mg	$Mg^{2+} + 2e^{-}$	(Eq. 12)	71
$2H_2O + 2e^{-}$	$2OH^{-} + H_2$	(Eq. 13)	71
$Mg^{2+} + 2OH^{-}$	$Mg(OH)_2$	(Eq. 14)	71
$Mg + 2H_2O$	$Mg(OH)_2 + H_2$	(Eq. 15)	71
1 mL de liberação de $H_2 = 1,083mg$ de Mg degradado		(Eq. 16)	72

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
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
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 indentação
HCl	Ácido clorídrico
HCO^{3-}	Bicarbonato
HCP	Hexagonal compacta
h_e	Deformação Elástica
Hit	Dureza da endentação
h_{max}	Profundidade máxima de indentação
H_p	Deformação Plástica
h_r	Ponto de interseção da reta tangente a curva de descarregamento
h_t	Deformação Total

HV	Dureza Vickers
HV*	Dureza Vikers associada a dureza de Indentação Hit
I_{corr}	Corrente de corrosão
K	Potássio
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	Dipotássico fosfato de hidrogênio
KCl	Cloreto de Potássio
Kgf	Quilograma força
kW	Quilowatts
L	Litro
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
MPa	Megapascal
mV	Milivolts
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
pH	Potencial de hidrogenação

PPGEM-UFF	Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense
S	Rigidez do contato entre o indentador e a amostra
SBF	<i>Simulated Body Fluid</i>
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
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

Implantes cirúrgicos bioabsorvíveis fabricados por metalurgia do pó não são comumente observados nos dias atuais. Entretanto, o uso da metalurgia do pó pode ser uma boa forma de se fabricar implantes cirúrgicos com distintas composições, a depender das necessidades estruturais do osso a ser recuperado, reduzindo os seus custos de fabricação devido ao alcance, quase que imediato, das formas dos implantes desejados (net shape). Neste estudo, três ligas diferentes de Mg-Zn-Ca, denominadas M1 (Mg₅Zn₁Ca), M2 (Mg₂₉Zn₂Ca) e M3 (Mg₅₃Zn₄Ca), foram fabricadas por metalurgia do pó, sendo investigadas nas suas propriedades metalográficas, mecânicas e de resistência à corrosão em um fluido corporal simulado (Kokubo) a fim de se verificar sua viabilidade como um dispositivo cirúrgico bioabsorvível. Dentre as ligas avaliadas, a M3 (Mg₅₃Zn₄Ca) foi considerada potencialmente utilizável como implante bioabsorvível devido a sua microestrutura com tamanhos de grãos de $108,3 \pm 21 \mu\text{m}$, presença de segundas fases, tais como, MgZn₂, Mg₂Zn₁₁, Mg₂Zn₃ e Ca₂Mg₆Zn₃ nas regiões eutéticas e das fases Mg₅₁Zn₂₀, Ca₂Mg₅Zn₁₃ e Mg₁₂Zn₁₃ na região semi-peritérica, seus resultados em resistência mecânica, apresentando valores de ultra-micro-dureza vickers da ordem de $46,4 \pm 1,7$, limite elástico de $483 \pm 24 \text{ N/mm}^2$ e módulo elástico de $23,0 \pm 0,4 \text{ GPa}$. Em adicional, a liga M3 apresentou potencial de corrosão em circuito aberto de -1483 mV após 350 segundos de exposição em solução de Kokubo, polarização potencial-dinâmica em -1484 mV e densidade de corrente de corrosão da ordem de $0,9 \text{ mA / cm}^2$ na mesma solução, além de taxa de degradação de aproximadamente $1 \text{ mg cm}^2 / \text{dia}$, o que é semelhante a outras ligas de Mg fundidas e tratadas termo-mecanicamente descritas na literatura.

Palavras Chave: metalurgia do pó, implantes cirúrgicos bioabsorvíveis, ligas de MgZnCa

ABSTRAT

Bioabsorbable surgical implants manufactured by powder metallurgy are not commonly seen nowadays. However, the use of powder metallurgy can be a good way to manufacture surgical implants with different compositions, depending on the structural needs of the bone to be recovered, reducing the manufacturing costs due to the almost immediate achievement of the desired implant shapes (net shape). In this study, three different alloys of Mg-Zn-Ca, named M1 (Mg₅Zn₁Ca), M2 (Mg₂₉Zn₂Ca) and M3 (Mg₅₃Zn₄Ca), were manufactured by powder metallurgy, and their metallographic, mechanical and corrosion resistance properties were investigated in a simulated body fluid (Kokubo) in order to verify their viability as a bioabsorbable surgical device. Among the alloys evaluated, M3 (Mg₅₃Zn₄Ca) was considered potentially usable as a bioabsorbable implant due to its microstructure with grain sizes of $108.3 \pm 21 \mu\text{m}$, presence of second phases such as, MgZn₂, Mg₂Zn₁₁, Mg₂Zn₃ and Ca₂Mg₆Zn₃ in the eutectic regions and the phases Mg₅₁Zn₂₀, Ca₂Mg₅Zn₁₃ and Mg₁₂Zn₁₃ phases in the semi-peritertic region, its results in mechanical strength, presenting ultra-micro Vickers hardness values of $46,4 \pm 1,7$, elastic limit of $483,0 \pm 24 \text{ N/mm}^2$ and elastic modulus of $23,0 \pm 0,4 \text{ GPa}$. In addition, the M3 alloy showed an open circuit corrosion potential of -1483 mV after 350 seconds of exposure in Kokubo solution, potential-dynamic polarization at -1484 mV and corrosion current density of 0.9 mA / cm² in the same solution, and degradation rate of approximately 1mg cm² / day, which is similar to other cast and thermo-mechanically treated Mg alloys described in the literature.

Keywords: powder metallurgy, bioabsorbable surgical implants, Mg-Zn-Ca alloys.

1. INTRODUÇÃO

O sistema esquelético humano é uma estrutura tridimensional complexa e exerce funções únicas. A primeira é a função mecânica, que surge a partir da necessidade de se apoiar estruturalmente os diversos órgãos e tecidos do corpo humano. A segunda é a função estrutural propriamente dita, que envolve a ligação dos numerosos grupos musculares necessários para o movimento e locomoção do corpo (Fernandes et al, 2017), (Walker J., 2020). O esqueleto humano possui um total de 206 ossos, sendo que alguns fornecem proteção para os órgãos internos enquanto outros exercem funções especializadas (Walker J., 2020). Entretanto, apesar de suas notáveis propriedades mecânicas, o osso pode sofrer fraturas devido a acidentes, à fadiga gerada pelo estresse ou carregamento cíclico, ou como resultado de patologias e infecções ósseas tumorais (Gu et al. 2010). Nestes casos, dispositivos que possam auxiliar na recuperação destas fraturas passam a ser especialmente importantes (Becker e Shipley 2002); (Wang et al. 2010). A função resumida destes dispositivos é restabelecer as ligações entre as partes ósseas fraturadas/lesadas permitindo que haja uma completa recuperação e o reestabelecimento das funções estruturais do membro fraturado/lesado (X. Li et al. 2020).

Em se tratando de implantes metálicos, as ligas de magnésio têm sido muito estudadas por possuírem características importantes como, alta biocompatibilidade, toxicidade baixa, condições não cancerígenas, baixo peso, preço relativamente baixo e fácil processamento (Walker et al. 2014). Outra vantagem do magnésio frente outros metais são suas características mecânicas, como baixo módulo de elasticidade, boa resistência à tração, baixa densidade e boa ductilidade (Persaud-Sharma e McGoron 2012). A tentativa de uso de dispositivos implantados no corpo humano confeccionados a base de Mg é antiga, data do final do século 19 até meados do século 20 quando seu uso em aplicações vasculares e ortopédicas foi diminuído devido à verificação da grande propensão destas ligas para corrosão, elevada produção de hidrogênio no meio hospedeiro e excessiva perda prematura da força mecânica dos dispositivos desenvolvidos à época (Witte 2010). Recentemente, devido ao desenvolvimento de novas tecnologias de materiais e engenharia, a utilização de ligas de magnésio como biomateriais voltou a ser perseguida. O objetivo é alcançar uma liga onde se tenha um maior controle do seu processo de corrosão, além da adequação de sua resistência ao local que se deseja implantar, o que vem a permitir que o dispositivo desenvolvido possa ser além de biocompatível, bioabsorvível pelo corpo humano (Janbozorgi, Karimi Taheri, e Karimi Taheri 2019). Diferentes estudos apresentaram diferentes composições de ligas de Mg, a maioria

fundida em fornos, seguida de tratamento mecânico e superficial adicional para melhorar e reforçar suas características mecânicas e de corrosão. Alguns exemplos como AZ31, AZ91, WE43, LAE442, MZX30, Mg-Ca e Mg-Zn e outras ligas foram muito exploradas, mas não totalmente utilizadas como implantes cirúrgicos e nenhuma delas produzidas por metalurgia do pó (S. Zhang et al. 2010).

Alcançar uma composição de liga para a fabricação de dispositivos a serem implantados não é fácil, existem diferentes estudos neste sentido e, na maioria dos casos, a preferência ainda é por implantes metálicos fabricados por fundição, que produzam peças semiacabadas com subsequente trabalho a frio e/ou a quente para melhorar sua microestrutura e suas propriedades mecânicas e de corrosão e, finalmente, a usinagem e acabamento superficial. Para estes casos especificamente, os materiais mais utilizados são aços inoxidáveis ou ligas de titânio, perto de 80% do total (X. Li et al. 2020). Tais materiais, mesmo tendo uma boa biocompatibilidade devido à sua excelente combinação de resistência e ductilidade, não possuem característica de bioabsorvidade que tem sido requerida para os implantes cirúrgicos de última geração pesquisados (Walker et al. 2014). O desenvolvimento de ligas bioabsorvíveis é de extrema valia para o conforto do paciente implantado, pois ele não necessitará de uma intervenção cirúrgica adicional para a remoção do dispositivo implantado após a consolidação óssea do membro fraturado. Adicionalmente, a eliminação da etapa de remoção do dispositivo implantado poderá diminuir sensivelmente os custos operatórios envolvidos nestes tipos de procedimentos médicos (X. Li et al. 2020).

Como elemento químico, o Magnésio (Mg) é o quarto mineral mais abundante no corpo humano sendo essencial para o controle e desenvolvimento de nossa saúde. Aproximadamente 50% do Mg é localizado nos ossos, 49% deste total está presente nas células do tecido ósseo e órgãos e apenas 1% no sangue onde se mantém relativamente constante e é de extrema importância para a função sanguínea (Walker J., 2020). O Mg participa de centenas de funções no sistema nervoso central, no sistema muscular e no fortalecimento dos ossos com alguns importantes benefícios a saúde humana, incluindo a contração e relaxamento muscular, a facilitação e produção de proteínas e até mesmo a produção e distribuição de energia pelo corpo (Cha et al. 2013). Esses aspectos devem justificar o uso desse metal como base para a produção de implantes metálicos (Witte 2010), (Wolff et al. 2014).

Apesar das vantagens observadas, o magnésio tem uma grande limitação, sua alta taxa de corrosão. Entre os metais considerados estruturais, o magnésio possui maior reatividade no ambiente fisiológico. Sua reatividade está na faixa de -2,34V quando comparado ao potencial elétrico do hidrogênio (NHE) a 25°C. Na água, o magnésio exibe reatividade na faixa de -1,75V (NHE) devido à presença de um filme protetor (Bi et al. 2014). Isso significa que o magnésio corroerá mais rapidamente do que qualquer outro material metálico, especialmente na presença de íons Cl^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- e SO_4^{2-} , que é o caso no ambiente fisiológico humano e do plasma sanguíneo (Cha et al. 2013). O produto da reação do magnésio em soluções aquosas é o hidróxido de magnésio (MgOH_2). Em um ambiente fisiológico, a dissolução de magnésio é facilmente ativada devido ao pH do sangue que varia de 7,0 a 7,4. Em pH menor que 11,5, o hidróxido de magnésio se torna ainda mais solúvel, porque a presença de íons cloro em líquidos fisiológicos tende a formar cloreto de magnésio altamente solúvel (MgCl_2) (Walker et al. 2014).

São nos ossos onde se encontram os principais reservatórios de minerais no corpo, os ossos contêm aproximadamente 99% do cálcio do corpo, 85% de seu fosfato e, como já relatado, 50% de seu magnésio, (Bartl e Bartl 2019). Esses minerais são essenciais para manter a homeostase de minerais no sangue e os minerais armazenados no osso são liberados em resposta às demandas do corpo, com níveis mantidos e regulados por hormônios, como o hormônio da paratireoide (Walker J., 2020).

Em adicional, nas ligas a base de Mg, o Ca, em proporções baixas (<5%), pode fortalecer a liga por solução ou precipitação, e pode refinar o tamanho dos grãos e contribuir para o reforço dos limites dos grãos (S. Zhang et al. 2010), (Janbozorgi, Karimi Taheri, e Karimi Taheri 2019). Além disso, assim como o magnésio, o cálcio possui baixa densidade, muito próxima aos ossos do ser humano (Wang et al. 2010).

O zinco, por sua vez, é um elemento essencial para o ser humano e está envolvido no metabolismo ósseo, mantendo sua função fisiológica e aumentando a atividade do fosfato osteopático nos ossos (Nagata e Lönnerdal 2011). Nas ligas de Mg, o Zn pode melhorar a resistência mecânica das ligas de Mg e sua resistência à corrosão. Também é abundante no corpo humano e, portanto, seguro para aplicações biomédicas (Cai et al. 2012). Existem estudos que consideram as ligas de Zn como as novas tendências para a fabricação de implantes biocompatíveis e bioabsorvíveis (Y. Li et al. 2020). Por conta de tudo isso, o uso de Mg, Ca e Zn para o desenvolvimento de implantes cirúrgicos biocompatíveis e bioabsorvíveis parece ser óbvio, mas a quantidade de cada elemento

como componente da liga ainda não é consenso na comunidade científica (Ding et al. 2019a). A técnica da metalurgia do pó (MP) pode ser usada em diferentes situações para promover a formação de dispositivos de engenharia distintos, mas não é comum na produção de implantes cirúrgicos baseados em magnésio (Bram et al. 2013). Na MP, o uso de pós-distintos para formar diferentes ligas pode ser uma boa oportunidade para desenvolvimento de puros, melhores e específicos dispositivos para implantes cirúrgicos, considerando as elevadas diferenças da estrutura óssea do ser humano, o que pode permitir o sucesso de tratamentos de lesões ósseas específicas. Implantes ou revestimentos porosos que melhorem a fixação do implante através do crescimento ósseo pode ser outra boa característica alcançada pela PM. Além disso, o uso de novas tecnologias em MP, como o MIM (Metal Injection Molding) é promissor nas rotas de fabricação quando necessárias grandes quantidades de peças de implantes cirúrgicos de formatos complexos (Wolff et al. 2014). Adicionalmente, o uso de MP como alternativa para produzir diferentes composições de ligas pode contribuir e acelerar a obtenção de novos dispositivos de implantes cirúrgicos com bom potencial para serem produzidos industrialmente (Schaper et al. 2019). Isso, por si só, poderia ser considerado uma abordagem inovadora e justificar novos estudos sobre o assunto.

Neste estudo, como parte dos requisitos exigidos para doutoramento no Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da EEIMVR-UFF, três ligas cristalinas ternárias de Mg-Zn-Ca foram produzidas usando técnica da metalurgia do pó (MP). A ideia foi avaliar qualidade das ligas formadas por metalurgia do pó, verificar sua morfologia microestrutural, resistência à corrosão, presença de segundas fases, formação de filme passivo e também sua resistência superficial ao filme passivo formado, características necessárias para as aplicações cirúrgicas dos implantes bioabsorvíveis.

2. OBJETIVOS

Este trabalho de tese foi desenvolvido com o propósito de se usar a técnica da metalurgia do pó para a confecção de diferentes composições de liga de Mg-Zn-Ca para serem avaliadas como implantes cirúrgicos bioabsorvíveis.

2.1-Objetivos Específicos

Obtenção de ligas Mg-Zn-Ca pela técnica da metalurgia do pó;

Caracterização das diferentes ligas formadas quanto às resistências mecânicas superficiais e à corrosão;

Avaliar a influência dos elementos de liga Zn e Ca na confecção de ligas de Mg-Zn-Ca;

Caracterização das fases presentes nas ligas sinterizadas em diferentes temperaturas;

Levantar a taxa de degradação “in Vitro” das ligas formadas em ambiente fisiológico simulado;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica objetiva apresentar dados gerais sobre as ligas de Mg-Zn-Ca para biomateriais, a influência de elementos de liga no desenvolvimento de ligas com propósito de biomateriais, além de abordar as possíveis fases formadas após o processo de sinterização.

3.1-Metalurgia do pó.

A sinterização é uma técnica usada para produzir materiais metálicos ou cerâmicos com densidade controlada através de misturas de pós e aplicação de energia térmica. Nos anos recentes, esta técnica tem sido crucial para o desenvolvimento de novos materiais, tendo crescido em importância na comunidade científica (Kang 2005). Uma das mais importantes contribuições do uso da sinterização na era moderna é a fabricação de diferentes partes de máquinas para equipamentos diversos utilizando-se da metalurgia do pó e materiais cerâmicos.

A metalurgia do pó (MP) pode ser usada de maneira diferente e combinada para produzir peças de engenharia distintas. No entanto, não é comumente usada para produzir implantes cirúrgicos à base de magnésio (Bram et al. 2013). Na maioria dos casos, ainda é preferível que a aplicação de implantes metálicos seja fabricada pelo processo de fundição metalúrgica, cujo procedimento de produção inclui peças semiacabadas empregando subsequente trabalho a frio ou a quente para melhorar a microestrutura e as propriedades mecânicas e, finalmente, a modelagem por trabalho mecânico e acabamento a fim de se alcançar os requisitos de qualidade dimensionais e de superfície exigidos

(Witte 2010). Embora atinjam uma boa biocompatibilidade, devido à excelente combinação de resistência mecânica e corrosão superficial, a maioria dos materiais metálicos não atende ao recurso de biodegradação. Portanto, o desenvolvimento de novos materiais, levando em consideração inclusive distintas rotas de fabricação, se faz necessário, para melhor adequação à nova geração de implantes cirúrgicos biodegradáveis exigidos em todo o mundo (X. Li et al. 2020).

Na metalurgia do pó (MP), o uso de distintos pós para formar ligas em uma variedade de composição pode ser uma boa oportunidade para criar implantes cirúrgicos biodegradáveis mais puros e melhorados, considerando as particularidades das estruturas ósseas do ser humano, melhorando o sucesso de tratamentos personalizados (Schaper et al. 2019). Implantes ou revestimentos porosos controlados que melhoram a fixação do implante pelo crescimento ósseo pode ser outra boa característica alcançada pela PM com custo viável para quantidades flexíveis (de Oliveira et al. 2015). Além disso, o uso de novas tecnologias em MP, como moldagem por injeção de metal (MIM) combinada com tratamentos térmicos, é promissora nas rotas de fabricação se forem necessárias grandes quantidades de peças de implantes cirúrgicos de formato complexo (Wolff et al. 2014), (Schaper et al. 2019).

Outra forma de se usar a MP para a formação de implantes cirúrgicos está associada à Manufatura Aditiva (MA), recentemente, estudos foram conduzidos na fabricação de dispositivos de Zn e Mg para este fim com resultados bastante promissores em se tratando de biocompatibilidade e biodegradação (Y. Li et al. 2020), (Karunakaran et al. 2020). (Wen et al. 2002) verificou que no Magnésio poroso processado através da metalurgia do pó, com porosidade de 35% a 55% e tamanho do poro variando entre 70 e 400 μm apresentou resultados do módulo de elasticidade e da tensão de escoamento aumentado com a redução do percentual da porosidade e do tamanho de poros.

As propriedades mecânicas do magnésio poroso assemelharam-se às do osso esponjoso natural. (Alias, Harun, e Ayu 2019) investigaram o uso das rotas de MP na fabricação de dispositivos a base de magnésio, com diminuição da complexidade, refinamento de grãos e incremento nas propriedades mecânicas, concluindo que a MP pode ser um processo facilitador para a obtenção de características específicas de cada dispositivo desejado, principalmente pela possibilidade de controle do processo de sinterização, a total densificação e a difusividade provida pela aderência entre as partículas dos elementos utilizados na confecção do material.

O compósito de matriz metálica de magnésio obtido por metalurgia do pó e pelo método de fundição por agitação (stirring cast method,) permite a incorporação de reforços como a hidroxiapatita (HA) e o polifosfato de cálcio, favorecendo a melhoria da resistência à corrosão e biocompatibilidade. A quantidade, a distribuição e tamanho destes reforços possuem uma importância fundamental para as propriedades mecânicas e corrosivas destas matrizes de magnésio. Em geral, matrizes compostas de magnésio com quantidades abaixo de 20% em peso de reforços distribuídos de forma homogênea são desejáveis (N. Li e Zheng 2013). Na maioria das vezes estes reforços são duros e quebradiços e geralmente promovem melhor resistência à compressão, enquanto sua resistência à tração e alongamento são inferiores às das ligas sem os mesmos.

A hidroxiapatita pode estabilizar a taxa de corrosão da matriz, uma vez que ela estimula um ataque corrosivo mais uniforme à superfície do material. Entretanto, Gu et al (Gu et al. 2010) verificou que a taxa de corrosão do compósito Mg/HA é maior do que a apresentada por um volume de Mg puro. Além disto, este autor afirmou que ocorre uma elevação da taxa de corrosão em função do aumento no teor de HA. Isto seria devido à formação de mais locais anódicos, os quais criam acoplamentos galvânicos na matriz composta por Mg/HA.

Annur (Annur et al. 2016a) descreveu estudos em ligas de Mg-Ca-Zn utilizando-se de sinterização por metalurgia de pó. Neles, três diferentes composições de liga foram avaliadas frente à corrosão e propriedades mecânicas de compressão. Além disso, caracterizações microscópicas dos compostos formados puderam ser avaliadas em microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica e difração de raios-X. Os resultados apresentados indicaram que o Mg-Ca-Zn podem ser sinterizados pela técnica de metalurgia do pó e que as ligas formadas podem desenvolver resistências à corrosão e compressão suficientes para produzirem materiais com propriedades melhoradas frente ao Mg comum.

Neste estudo, a liga Mg-29Zn-1Ca apresentou a melhor característica mecânica dentre as outras avaliadas, atingindo limites de resistência à compressão da ordem de 159,81MPa. O aumento da resistência desta liga foi atribuído ao endurecimento por precipitação e pelo mecanismo de refinamento dos grãos e à formação de fases intermetálicas Mg_2Zn_{11} e $Ca_2Mg_5Zn_{13}$.

3.2-Bioabsorvidade

O tecido ósseo possui densidade que varia de 1,0 a 2,1 g/cm³ e é constituído de dois tipos de arranjos estruturais, osso cortical e osso medular (Lu et al. 2013). O osso é um compósito natural constituído de uma fase primária orgânica composta por fibrilas colágenas e outra fase envolta por um componente nanocristalino inorgânico.

A fase orgânica dá flexibilidade ao osso, enquanto a fase inorgânica proporciona rigidez estrutural. Isto se reflete em propriedades mecânicas únicas, tais com resistência, força e rigidez. A combinação destas propriedades proporciona ao osso uma notável capacidade de suportar as diversas cargas mecânicas estruturais encontradas durante a atividade física regular de um ser humano. Tanto o osso cortical quanto o osso medular são compostos das mesmas fases orgânicas e inorgânicas comentadas acima. Porém há diferenças na quantidade de cada fase presente, na porosidade e em seu arranjo estrutural, o que afeta a resistência e características estruturais de cada osso (Becker e Shipley 2002).

O processo de cicatrização fisiológica envolve três fases ou estágios diferentes, quais sejam: inflamatória, reparativa e de remodelação. A fase inflamatória inicial, geralmente dura de 3 a 7 dias e consiste na resposta natural do sistema imunológico do corpo humano ao dispositivo biomédico implantado. Nesta fase, o meio pode passar de ligeiramente alcalino para ácido com pH da ordem de 4 a 5. A fase reparativa geralmente dura de 3 a 4 meses e engloba o tempo de integração do implante com os novos tecidos regenerados. Nesta fase, o paciente implantado já apresenta certa mobilidade e os implantes precisam suportar parte dos esforços aplicados à região fraturada em um pH do meio da ordem de 7,2 a 7,4.

A fase final da consolidação óssea é a chamada fase de remodelação. Esta é a fase mais longa, podendo levar de vários meses a anos para ser completamente concluída. Nesta etapa, o paciente estará com suas funções biomecânicas recuperadas e o implante metálico adotado, sendo bioabsorvível, deverá ser totalmente absorvido pelo meio. De forma a atender as exigências relativas a cada uma das etapas comentadas, a taxa de corrosão dos materiais utilizados como implantes bioabsorvíveis deve ser bem controlada de forma a não sofrer a imediata degradação depois de implantado e também não se prolongar muito na região fraturada, de forma a prejudicar a consolidação óssea desejada. Este é o balanço perfeito que a comunidade científica busca com o desenvolvimento de ligas metálicas para biomateriais ortopédicos bioabsorvíveis (Babilas et al. 2014).

Dentre os metais considerados estruturais, o magnésio é o que apresenta maior reatividade com o meio. O Magnésio reage na presença de água formando um filme protetor em sua superfície com características anticorrosivas. No entanto, este filme não é suficiente para proteger a superfície por longos períodos de tempo não sendo o filme termodinamicamente estável em ambientes neutros e ácidos apesar de ser bastante estável em ambientes altamente alcalinos (Witte 2010). O magnésio possui uma reatividade bastante alta, na faixa de -2,34V quando comparado com o potencial elétrico do hidrogênio (NHE) a 25°C. Em água, o magnésio exibe um potencial de -1,75V (NHE) devido à presença do filme protetor criado (Cha et al. 2013). Isto significa que ele sofrerá corrosão mais rapidamente que qualquer outro material metálico, principalmente em presença de íons Cl^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- e SO_4^{2-} que é o que se passa nos meios fisiológicos humanos e no plasma sanguíneo.

Idealmente, a dissolução do magnésio deve ser controlada para permitir, ao menos, que o tempo necessário à total consolidação óssea do membro fraturado seja alcançado. Fernandes, (Fernandes, 2017) cita Pourbaix que estudou a reatividade eletroquímica do magnésio em soluções aquosas e levantou diagramas (potencial eletrolítico - pH) observando que a dissolução do magnésio ocorre mais intensamente em pH 11,5 (dependendo da concentração dos íons) enquanto a formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ acontece em valores de pH bastante altos (acima de 11,5). Em ambiente fisiológico, a dissolução do magnésio é facilmente ativada devido ao pH do sangue que gira em torno de 7,0. O $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em pH menor que 11,5 torna-se um hidróxido solúvel. Outro fator de dissolução do hidróxido é a presença dos íons de cloro presentes nos líquidos fisiológicos que tendem a formar o MgCl_2 altamente solúvel. Concentrações de cloro acima de 30mMol/litro aceleram a conversão do hidróxido de magnésio em MgCl_2 .

A concentração de íons de cloro nos líquidos fisiológicos é da ordem de 150mMol/litro o que acelera ainda mais o processo corrosivo destas ligas. O fato dos implantes serem expostos a fluidos fisiológicos, solução salina com presença de íons de Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_2 e HCO_2 , suas falhas podem ser aceleradas. Implantes metálicos adquirem resistência à corrosão devido a formação superficial de filmes passivos superficiais de óxidos estáveis, compactos e contínuos que minimizam o ataque químico à sua base metálica. Entretanto, o filme passivo pode ser localmente dissolvido com o tempo de exposição a estes íons, principalmente aos íons cloretos.

3.3-Ligas de magnésio como biomaterial

O 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) (Lu et al. 2013). O Mg^{+2} é um nutriente essencial para a vida humana e o quarto elemento mais abundante presente no corpo humano. É um dos sete macros minerais essenciais para a manutenção da saúde dos humanos sendo que, para a saúde de um adulto, são necessários 320-420mg de magnésio por dia. Existe em média cerca de 19mg de Mg em um adulto de 70kg por exemplo, sendo que aproximadamente 65% desta quantidade é encontrada nos ossos e dentes e os outros 35% são distribuídos entre o plasma sanguíneo, fluidos corporais, órgãos e outros tipos de tecidos humanos (Radha e Sreekanth 2017). Além disso, o excesso de Mg^{+2} nos fluidos corporais, pode ser excretado pela urina, diariamente (Hou et al. 2019a).

O magnésio é um metal extremamente leve, com uma densidade de $1,738$ g/cm³ tendo uma excelente combinação de propriedades que o qualificam para uso como biomaterial tais sejam; grande biocompatibilidade, baixíssima toxicidade, não carcinogênico, baixo peso, preço relativamente baixo, fácil processamento fabril podendo ser utilizado em larga escala, além de vantagens estruturais, como por exemplo; baixo módulo de elasticidade, baixa densidade, boa ductilidade e resistência mecânica (Gu et al. 2010) (Witte 2010). Além disso, o magnésio frente a outros biomateriais é um metal com características muito similares aos ossos humanos (Tabela 1).

Tabela 1: Comparação de diferentes biomateriais com as propriedades dos ossos (Denkena e Lucas 2007).

Biomaterial	Densidade (g/cm ³)	Módulo de Young (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento Total (%)
Osso Compacto	1,8 - 2,1	03 - 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	---

Apesar destas vantagens, o magnésio possui uma grande limitação que é sua elevada taxa de corrosão. Tal característica se deve a sua natureza alcalina-terrosa e estrutura hexagonal (Z. Li et al. 2008) . Além disso, a liberação de hidrogênio em presença de ambiente salino é um inconveniente para sua aplicação em implantes, já que se alojam no tecido formado na superfície do implante.

A adição de elementos como cálcio e zinco ao magnésio, contribui para a melhoria das propriedades mecânicas e de biocompatibilidade destas ligas. O magnésio e o cálcio são elementos majoritários e essenciais ao corpo humano. Assim como o magnésio, o cálcio possui densidade próxima aos ossos ($1,55\text{g/cm}^3$) e seus íons ao serem liberados em meio fisiológico humano podem contribuir para a cicatrização do membro fraturado (Z. Li et al. 2008), (Cha et al. 2013). O zinco por sua vez, pode melhorar tanto a resistência à corrosão quanto as propriedades mecânicas do magnésio e é reconhecido como um dos elementos essenciais e mais abundantes no corpo humano e, portanto, seguro para aplicações biomédicas (S. Zhang et al. 2010), (Cai et al. 2012). Recentes estudos demonstram grande potencial de ligas Mg-Zn-Ca para aplicações como implantes biocompatíveis e bioabsorvíveis onde a composição química fora alcançada mediante a adaptação das propriedades eletroquímicas e da microestrutura das fases presentes na liga (N. Li e Zheng 2013), (X. Li et al. 2020), (Janbozorgi, Karimi Taheri, e Karimi Taheri 2019). Observa-se ainda, que os melhores resultados em relação à liberação de gás de H_2 ocorrem em ligas com percentuais de Zn variando de 1,5 a 3% em peso.

Quando em teores acima de 0,5% em peso de Zn, verifica-se uma corrosão uniforme e plana, ao invés da típica corrosão por pite, característica dos compostos de Mg. Nesta modalidade de corrosão, a resistência da liga não é perdida de forma abrupta, o que favorece o processo de cicatrização biológica (Gu et al. 2010). Segundo pesquisas (Ding et al. 2019a) e (N. Li e Zheng 2013), a liga extrudada $\text{Mg}_5\text{Ca}_{11}\text{Zn}$ apresenta grande potencial de ser a próxima geração de material ortopédico biodegradável, pois, sua qualidade eletroquímica e microestrutural pode ser comprovada no uso como implante através da verificação de uma microestrutura modificada produzida por extrusão mecânica seguida de um aumento potencial eletrolítico em circuito aberto da fase Mg_2Ca , induzida pela dissolução de Zn nas fases do material. Tais ações permitiram um comportamento corrosivo uniforme desta liga, bem como a manutenção de suas propriedades mecânicas durante o período de cicatrização óssea, além da não promoção da liberação de gás H_2 no mesmo período. Neste mesmo estudo, os autores comprovaram por meio de análises por microscopia eletrônica, que ao invés do composto intermetálico $\text{Mg}_6\text{Ca}_2\text{Zn}_3$ impedir a corrosão, a fase Mg_2Ca com Zn dissolvido não se mostrou excessivamente corrosiva e o processo de extrusão da liga $\text{Mg}_5\text{Ca}_{11}\text{Zn}$ promoveu o refinamento dos grãos para valores da ordem de $10\mu\text{m}$, induzido pelo controle do crescimento dos grãos pelas partículas precipitadas (pinning), reduzindo a taxa de corrosão da liga.

3.4-Influência do Zinco nas ligas de Magnésio

O Zinco (Zn) é um dos elementos mais abundantes no corpo humano estando presente em todos os seus tecidos e, portanto, essencial para o seu bom funcionamento. De uma maneira geral, o Zn é um mineral essencial para plantas, animais e micro-organismos estando presente em centenas de enzimas biológicas e em seus fatores de transcrição genética. Mais de 85% do Zn é presente nos músculos e ossos humanos. A quantidade de Zn diária requerida para o corpo humano é de aproximadamente 15mg (Radha e Sreekanth 2017). O Zn é um elemento essencial no corpo humano estando envolvido no metabolismo dos ossos, mantendo sua função fisiológica e aumentando a atividade do fosfato osteoplástico nos ossos (Nagata e Lönnnerdal 2011). Um dos métodos mais eficientes para superar o problema da liberação de gás H₂ pelas ligas de magnésio é através da adição de zinco. Testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizados em diferentes ligas com variações de percentual de Zn. Verificou-se que as ligas com menor teor de Zn exibiram forte liberação de gás H₂ durante a degradação nos fluidos corporais simulados, enquanto as ligas ricas em Zn (acima de 28% em peso) não liberaram o hidrogênio. A adição de zinco na liga de magnésio atenua o processo de liberação de hidrogênio em duas etapas (equação 1 e 2). A primeira é que os íons de Zn são removidos da solução, e em seguida, estes íons competem com os íons Mg²⁺ para a ligação com os ânions livres de OH⁻, formando um hidróxido de zinco [Zn(OH)₂], reduzindo a quantidade de gás H₂ livre, conforme equações propostas abaixo:



A corrosão in vivo de ligas de magnésio com a presença de Zn será menos prejudicial ao organismo humano comparado a outros elementos de liga possíveis porque o Zn é facilmente absorvido pelo organismo para cumprir suas funções biológicas. (Zheng 2015) e (Ding et al. 2019b) verificaram que ligas binárias de Mg-Zn possuem boa biocompatibilidade tanto in vivo como in vitro, mas que sua taxa de corrosão, principalmente in vivo carece de melhoramento. (Radha e Sreekanth 2017) comenta que o Zn possui resistência similar às ligas de Mg, mas seu módulo de elasticidade é pouco maior que a do Mg, o que poderá influenciar negativamente no processo de cicatrização óssea devido à transferência de carga desuniforme entre o implante e o calo ósseo sendo formado. Comenta ainda que o Zn ajuda a superar o efeito corrosivo das impurezas do ferro e níquel presentes nas ligas de Mg.

Zhang (S. Zhang et al. 2010) demonstrou que há redução da corrosão galvânica por formação de solução sólida na liga extrudada Mg₆Zn. Além disso, houve a constatação de um baixo grau de citotoxicidade in vitro e uma baixa taxa de hemólise. Estes resultados indicaram uma boa biocompatibilidade in vitro desta liga e suas propriedades mecânicas foram consideradas apropriadas para aplicações em implantes biomédicos.

Posteriormente, hastes desta liga foram implantadas em fêmur de coelhos, sendo gradativamente reabsorvidas a uma taxa de degradação de 2,32 mm/ano, havendo nova formação óssea ao redor deste material. As dosagens bioquímicas e os exames histológicos das vísceras destes coelhos não demonstraram haver qualquer tipo de dano aos órgãos após a degradação da liga. Nas ligas ternárias, o aumento do teor de Zn de 0 a 3% em peso reduziu o tamanho de grão de 12 para 4 μm, aumentando consideravelmente as propriedades mecânicas. Acima de 3% Zn em peso, o tamanho de grão deixou de reduzir, não havendo mais ganho na resistência, enquanto o alongamento caiu significativamente (Witte 2010).

Como apresentado (Fig. 1), o Zn possui solubilidade máxima no Mg de 6,2% em peso podendo contribuir para a formação de soluções sólidas que levarão ao fortalecimento da liga e o endurecimento por envelhecimento (Radha e Sreekanth 2017), (Witte 2010).

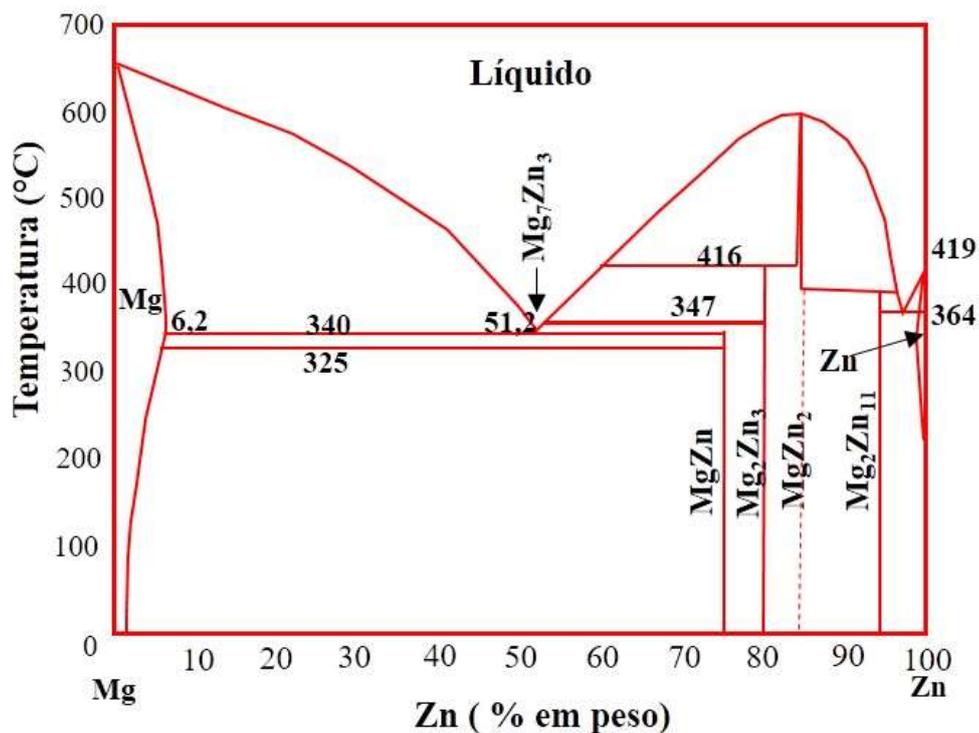


Fig. 1

Fig. 1-Diagrama Mg-Zn, adaptada (Radha e Sreekanth-2017)

3.5-Influência do Cálcio nas ligas de Magnésio

O Cálcio (Ca) é de vital importância ao corpo humano e possui numerosas funções. Os ossos são formados por uma complexa matriz de proteínas onde o Ca e outros minerais são depositados. Os ossos contêm 99,5% do total de Ca no organismo. Junto com o fosfato (PO_4^{3-}) e o Mg, o Ca é o mineral mais abundante e importante presente nos ossos.

A combinação do Ca com o PO_4^{3-} produz o complexo cristalino chamado hidroxiapatita (HA) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) que é responsável pela dureza e rigidez dos ossos, suportando os tecidos mais leves e estocando o Ca para outras funções no organismo humano. O Ca é essencial para a manutenção do nível de massa dos ossos de forma a fazê-los suportar o peso do corpo humano. Ajuda no refinamento da microestrutura de ligas a base de Mg e melhora a resistência da liga e suas propriedades de ruptura devido à formação de fases intermetálicas estáveis (Radha e Sreekanth 2017). O cálcio pode ser adicionado ao magnésio para formar ligas com densidade semelhante à dos ossos. A adição de Ca promove o refinamento do grão das ligas de Mg-Ca, melhorando sua ductilidade e sua resistência à corrosão, além de influenciar na tendência de formar fase amorfa nas ligas Mg-Zn-Ca (Danez, 2011).

O cálcio é o principal componente dos ossos, além de ser um elemento essencial para a sinalização química celular. O Mg é necessário para a incorporação do cálcio nos ossos e a liberação de seus íons é benéfica para a cicatrização deste tecido. A presença do Ca na liga resulta na formação de hidroxiapatita (HA) na superfície do dispositivo biomédico implantado, como resultado de sua biocorrosão. A HA mineral existe naturalmente na forma de apatita de cálcio e possui semelhança química com os componentes minerais dos ossos e dentes. Esta similaridade estimula as células ósseas a “atacar” a superfície do implante, promovendo uma adequada ligação osso/implante (Aksakal e Hanyaloglu 2008a). As ligas Mg-Ca são compostas principalmente de uma fase α -Mg e uma fase Mg_2Ca (Fig. 2).

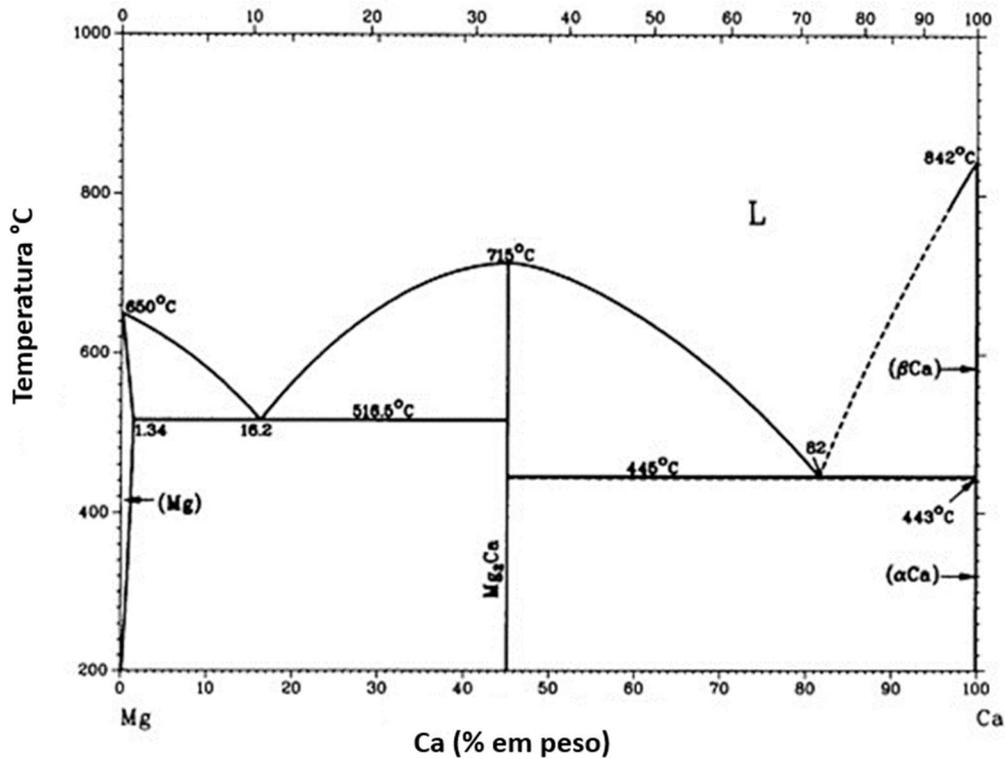


Fig. 2-Diagrama Ca-Mg, adaptada (A.A. Nayeb-Hashemi e J.B. Clark-1988).

Em meio eletrolítico, um circuito galvânico é formado entre estas fases, levando a uma rápida e seletiva corrosão não uniforme da fase Mg_2Ca , promovendo a deterioração da resistência da liga (Cha et al. 2013). Com o aumento do teor de Ca ocorre a precipitação de uma fase mais grosseira Mg_2Ca (45,2 % em peso de Ca) ao longo dos contornos de grãos, enfraquecendo tanto as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão da liga Mg-Ca fundida. O limite de solubilidade do Ca em Mg é de 1,34% em peso (Fig. 2). Teores acima de 6% de Ca fragilizam a liga e acima de 10% de Ca reduzem significativamente sua tendência de amortização, tornando o cálcio o responsável direto pelo processo de cicatrização (Danez, 2011). A adição de Ca em ligas de Mg forma precipitados de Mg_2Ca , os quais são capazes de aumentar a resistência à tração e a fluência da liga formada. O Cálcio pode aumentar a temperatura de fusão da liga à base de Mg e promover uma menor corrosão devido à formação de uma camada de óxido estável (Fei et al. 2013a).

3.6-Ligas de Mg-Ca-Zn como biomateriais

Biomateriais são dispositivos usados para a substituição, estabilização e fixação de fragmentos ósseos, procedimentos de reconstrução de tendões e ligamentos, união total de artroplastias entre muitos outros procedimentos. Historicamente, materiais não degradáveis, confeccionados a base de aços inoxidáveis e ligas de titânio são comumente mais utilizados para este fim, pois possuem boa resistência mecânica, resistência à corrosão e características biocompatíveis (Farraro et al. 2014).

Até recentemente, estudos de biodegradabilidade de ligas AZ (Mg-Al-Zn), ZE (Mg-Zn-Re), MZ(Mg-Zn-Mn), ZK(Mg-Zn-Zr) foram realizados, no entanto, a maioria destas ligas acabaram sendo direcionadas para outras aplicações de engenharia, tais como, a indústria automobilística e aeroespacial, pois, para aplicações biomédicas, os elementos de liga e suas quantidades adicionadas devem ser cuidadosamente selecionados de forma a minimizar ou até mesmo eliminar os potenciais riscos de intoxicação humana e por conseguinte, a rejeição do material implantado.

Com o desenvolvimento da engenharia funcional óssea e de novos processos de confecção de ligas metálicas, a perspectiva do desenvolvimento de ligas que possam ser bioabsorvíveis no corpo humano passou a ser perseguida, como demonstra o gráfico da Fig. 3. Nele se evidencia que, em detrimento das ligas inoxidáveis, a comunidade científica vem buscando, cada vez mais, o desenvolvimento de ligas a base de magnésio para biomateriais.

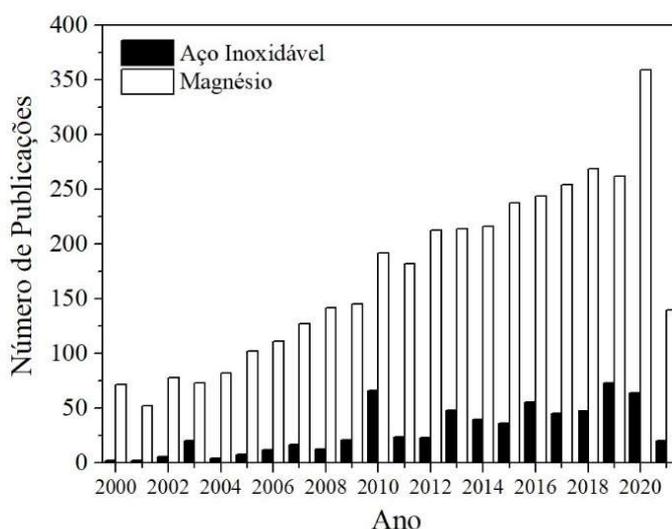


Fig. 3-Histograma com publicações de ligas de aço inoxidável x ligas de magnésio, (www.scopus.com).

Como já mencionado, o magnésio oferece propriedades únicas que o qualificam como material biocompatível e bioabsorvível. Além disso, a liberação dos íons provenientes de seu processo corrosivo não gera impactos negativos aos seres humanos e, dependendo dos compostos da liga, podem auxiliar no processo de cicatrização e consolidação óssea do membro fraturado. Algumas destas propriedades se aproximam bastante das dos tecidos ósseos, o que resulta em outra grande vantagem em sua utilização para a confecção de implantes para recuperação óssea (Witte 2010).

Em contrapartida, o magnésio possui grande propensão à corrosão, principalmente quando em presença de meios aquosos salinos, como os encontrados nos meios fisiológicos. Para mitigar este efeito, o uso de elementos de liga, tais como o cálcio e zinco, podem ser úteis.

O cálcio em baixas proporções ($< 5\%$) nas ligas de magnésio pode fortalecê-la tanto por solução como por precipitação, podendo refinar o tamanho de grão e contribuir para o reforço dos contornos de grão (Z. Li et al. 2008). Além disso, o cálcio apresenta densidade baixa, bem próxima do osso humano (Cha et al. 2013). O Zinco por sua vez, pode melhorar tanto a resistência mecânica das ligas de magnésio como sua resistência à corrosão. É também abundante no corpo humano e, portanto, seguro para aplicações biomédicas (Persaud-Sharma e McGoron 2012).

Devido à excelente biocompatibilidade do Ca, ligas cristalinas ternárias de Mg-Zn-Ca foram amplamente estudadas. Tais ligas possuem composição química que se aproximam do ponto eutético no sistema binário Mg-Zn com forte propensão a formação de cristais amorfos vídricos. Estes sistemas amorfos apresentam-se com resistência mecânica e de corrosão melhorada em relação ao Mg puro além de serem biocompatíveis (Witte 2010). Até recentemente, os diversos estudos considerando as ligas Mg-Zn-Ca como biomateriais bioabsorvíveis apresentaram apenas relatos de análises fenomenológicos limitados, sendo que muitos destes trabalhos se concentraram apenas em mostrar o potencial de corrosão médio de todas as fases constituintes deslocado para uma orientação mais ou menos inerte, indicando que os compostos intermetálicos ternários podem estar relacionados, mais intensamente, com o aumento da resistência à corrosão destas ligas (Witte 2010).

De uma forma geral, a composição de liga Mg-Zn-Ca ideal para uso como biomaterial bioabsorvível ainda não foi alcançada. O trabalho que mais se aproximou desta possibilidade foi realizado por (Cha et al. 2013), neste trabalho, a composição química da liga fora alcançada mediante a adaptação das propriedades eletroquímicas e da microestrutura das fases presentes na liga. Os componentes da liga Mg-Zn-Ca foram fundidos a 750⁰C e posteriormente extrudados a 350⁰C a uma taxa de 25:1, seguido de resfriamento ao ar. O aumento do percentual de Zn na liga modifica a microestrutura passando de estrutura formada pela fase primária de Mg com uma estrutura eutética (lamelas de Mg e Mg₂Ca) para uma microestrutura mista de Mg e Mg₂Ca não lamelar com o Zn dissolvido. Esta modificação reduziu de forma significativa, a taxa de corrosão seletiva da fase eutética Mg₂Ca. Neste caso, os melhores resultados alcançados em relação à liberação de H₂ ocorreu em ligas com percentuais de Zn variando de 1,5 a 3% em peso. Em teores acima de 0,5% em peso de Zn, observou-se uma corrosão uniforme e plana ao invés da típica corrosão por pite, característica dos compostos de Mg.

Nesta modalidade de corrosão, a resistência da liga não é perdida de forma abrupta o que favorece o processo de cicatrização biológica. Após análises, verificou-se que em ligas com teores acima de 0,5% em peso de Zn ocorre uma distribuição não uniforme destes átomos indicando que o Zn é dissolvido para o exterior e para o interior dos limites de solubilidade nas fases de Mg primária e Mg₂Ca, respectivamente. Com o acréscimo de Zn acima de 1% em peso surge a fase intermetálica Mg₆Ca₂Zn₃ ligada à fase Mg₂Ca. Este composto intermetálico aumenta na medida em que o percentual de Zn também aumenta. Os autores comprovaram por microscopia eletrônica que, ao invés de o composto intermetálico Mg₆Ca₂Zn₃ impedir a corrosão, a fase Mg₂Ca com o Zn dissolvido não se mostrou corrosiva. O processo de extrusão da liga Mg₅Ca₁₁Zn promoveu o refinamento dos grãos para 10µm. O menor tamanho dos grãos da liga ternária extrudada foi induzida pelo controle do crescimento dos grãos pelas partículas precipitadas mediante o mecanismo de fixação (pinning). Esta redução do tamanho dos grãos permite também a redução da taxa de corrosão do material.

3.7-Fases presentes nas Ligas de Mg-Ca-Zn

Rahman e Medraj, (Wasiur-Rahman e Medraj 2009) apresentaram em um de seus estudos, o que chamou de “base de dados termodinâmicos auto consistentes para o sistema Mg-Zn-Ca”. Nele, três parâmetros de interação foram usados para alcançar consistência com os dados experimentais disponíveis na literatura.

Em seu trabalho, o modelo geométrico simétrico de Kohler foi utilizado para extrapolação dos dados, uma vez que nenhum dos binários constituintes mostra extrema dissimilaridade em suas propriedades termodinâmicas. Os diferentes compostos ternários reportados na literatura foram também considerados durante a verificação do estudo, tais como Clark 1957 e Paris 1934. Desta avaliação, concluíram que existem seis (06) pontos ternários eutéticos, discriminados de E1 a E6, onze (11) pontos semi peritéticos, discriminados de U1 a U11, um (1) ternário peritético, chamado de P1 e oito (08) pontos máximos, M1 a M8 presentes no sistema que são sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2: Pontos de equilíbrio das possíveis fases formadas no sistema ternário Mg-Zn-Ca, Adaptada (Wasiur-Rahman e Medraj-2009).

Tipo	Reações	Composição (%)			Temperatura (C°)
		Mg	Ca	Zn	
E1	L - Mg_Hcp + Ca2Mg6Zn3 + Mg2Ca	55.6	11.5	32.9	428
E2	L - Mg_Hcp + Ca2Mg6Zn3 + CaZn2	17.6	24.7	57.7	447
E3	L - CaZn2 + Ca2Mg6Zn3 + Ca2Mg5Zn13	17.1	19.2	63.7	447
E4	L - Mg_Hcp + Ca2Mg6Zn3 + Mg12Zn13	44.5	2.1	53.4	337
E5	L - Mg2Ca + Ca_Fcc + Ca3Zn	10.5	59.5	30.0	307
E6	L - Ca2Mg5Zn13 + MgZn2 + CaZn11	9.1	4.0	86.9	527
P1	L + Mg2Ca + Ca_Bcc - Ca_Fcc	17.0	78.7	4.3	435
U1	L + Mg51Zn20 - Mg_Hcp + Mg12Zn13	46.4	1.0	52.6	326
U2	L + Mg2Zn3 - Mg12Zn13 + Ca2Mg6Zn3	44.7	1.5	53.8	342
U3	L + Ca2Mg5Zn13 - Mg2Zn3 + Ca2Mg6Zn3	43.7	1.8	54.5	347
U4	L + MgZn2 - Mg2Zn3 + Ca2Mg5Zn13	35.3	2.2	62.5	409
U5	L + CaZn11 - MgZn2 + CaZn13	7.9	0.9	91.2	517
U6	L + CaZn5 - CaZn11 + Ca2Mg5Zn13	7.8	6.7	85.5	537
U7	L + CaZn5 - CaZn3 + Ca2Mg5Zn13	8.0	14.3	77.7	507
U8	L + CaZn3 - CaZn2 + Ca2Mg5Zn13	8.5	14.8	76.7	497
U9	L + CaZn2 - Mg2Ca + CaZn	10.0	47.4	42.6	325
U10	L + CaZn - Mg2Ca + Ca5Zn3	10.0	49.5	40.5	315
U11	L + Ca5Zn3 - Mg2Ca + Ca3Zn	10.2	55.2	34.6	307
M1	L - Mg_Hcp + Ca2Mg6Zn3	54.5	10.8	34.7	438
M2	L - Mg2Ca + Ca2Mg6Zn3	34.8	19.3	45.9	503
M3	L - Mg2Ca + Ca2Mg6Zn3	15.6	30.0	54.4	450
M4	L - CaZn2 + Ca2Mg6Zn3	17.1	21.0	61.9	449
M5	L - Ca2Mg6Zn3 + Ca2Mg5Zn13	23.6	13.7	62.7	467
M6	L - CaZn5 + Ca2Mg5Zn13	8.0	8.8	83.2	561
M7	L - MgZn2 + Ca2Mg5Zn13	13.4	4.5	82.1	551
M8	L - MgZn2 + CaZn11	8.6	2.6	88.8	531

A Fig. 4 apresenta diagrama de fases ternário do sistema Mg-Zn-Ca onde é possível a visualização da fase M_2Ca , além dos compostos ternários $Ca_2Mg_6Zn_3$ (destacado em vermelho (A) e $Ca_2Mg_5Zn_{13}$ (B). Este diagrama foi calculado com temperatura fixa de 608K (335⁰C) e apresenta valores bastante coerentes com os dados experimentais de Clark. Algumas discrepâncias podem ser observadas ao redor da fase $Ca_2Mg_6Zn_3$ devido ao fato de a modelagem ter sido feita considerando a fase sendo estequiométrica. Pode-se notar na mesma figura que uma região de fase líquida aparece no lado mais rico de Ca de sua fase ternária.

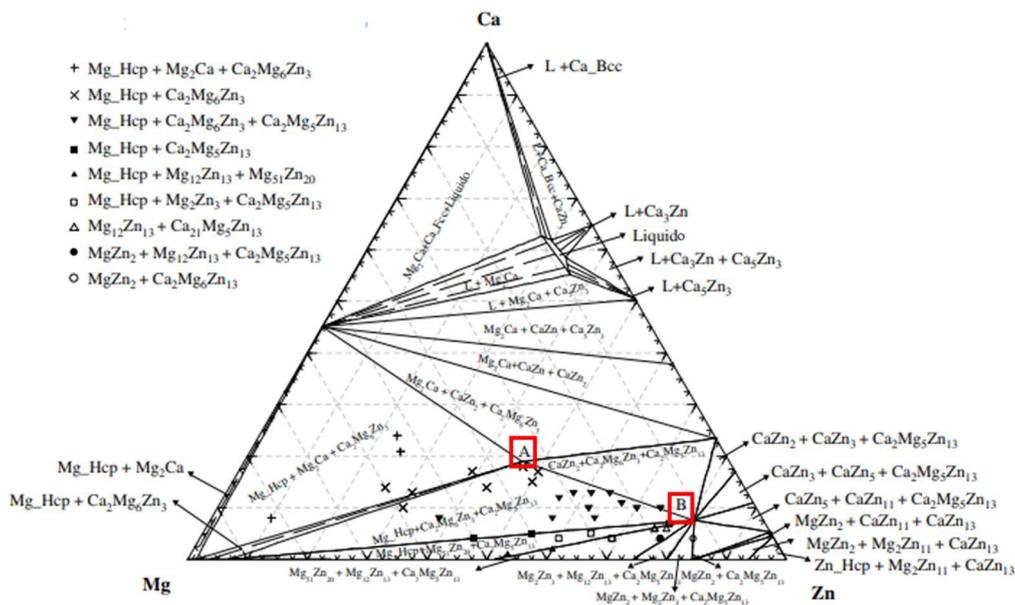


Fig. 4-Diagrama de fases do sistema Mg-Zn-Ca comparados com dados experimentais de Clark, adaptada (Wasiur-Rahman e Medraj-2009).

3.8-Indentação instrumentada

O ensaio de indentação instrumentada é realizado em um sistema onde a carga aplicada e o deslocamento do indentedor são monitorados durante o processo. A carga aplicada é transformada em força e o curso do indentedor em profundidade de indentação. Tem como objetivo 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.

Os resultados do carregamento e descarregamento, são registrados na forma de uma curva força em função da profundidade, representada na Fig. 5.

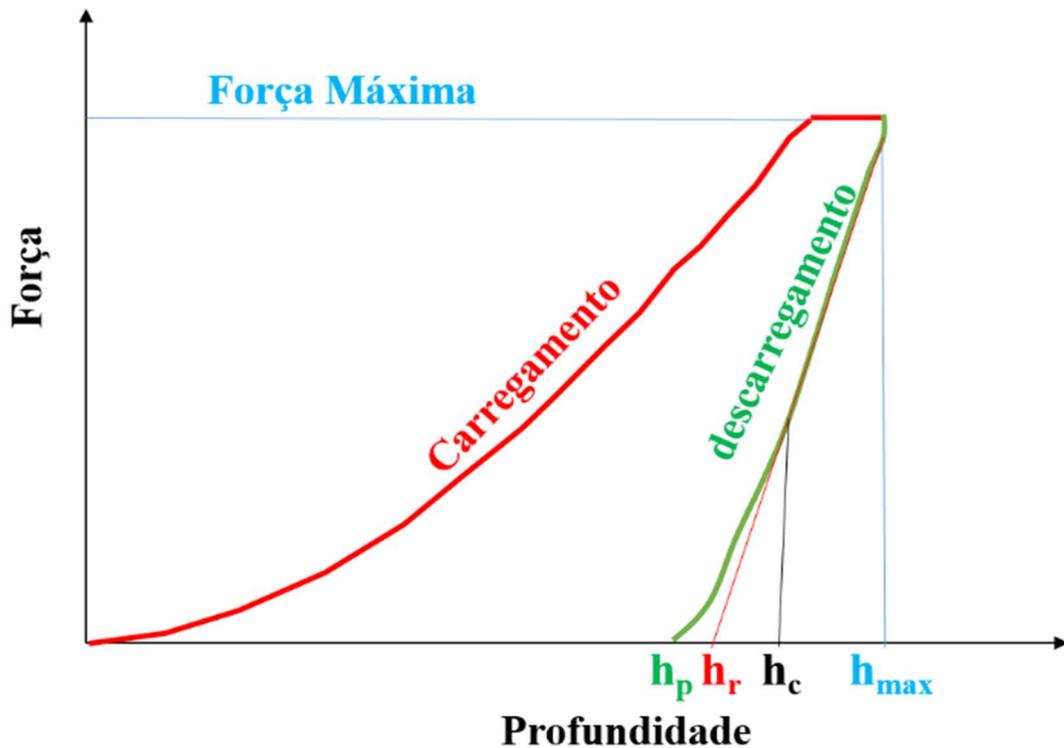


Fig. 5-Força em função da profundidade em ensaio de indentação instrumentada (Shimadzu-2009).

A designação do ensaio é definida em função da faixa de carga utilizada que pode ter uma variação no nome da medida executada, como microdurometro instrumentado (1 kgf a 0,01 kgf), ultra-micro-durômetro instrumentado (200 gf a 0,02 gf) ou nano-indentador instrumentado (para cargas inferiores, de 50 gf a 0,001 gf).

Com base nos dados obtidos com a curva de indentação instrumentada são calculados os parâmetros de caracterização do material (SHIMADZU, 2009). A dureza de indentação HV^* ($\text{mN } \mu\text{m}^{-2}$) é associada a um valor na escala Vickers através da dureza da indentação (Hit) por meio da Equação 3. A impressão gerada durante a indentação na amostra é uma função da geometria do indentador e da resistência da amostra à 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^* .

$$HV^* = 0.0924 H_{it} \quad (\text{Eq. 3})$$

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 deformação elástica e inicia-se a deformação plástica contida somente na área de contato (A_p) com o indentador, conforme Fig. 5. É calculada através da Equação 4.

$$H_{it} = F_{\text{máx}} / A_p \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde $F_{\text{máx}}$ é a força máxima aplicada, A_p é superfície de contato do indentador com a amostra, e pode ser calculado segundo a Equação 5.

$$A_p = 24.5 \times h_c^2 \quad (\text{Eq. 5})$$

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 6. 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.

$$h_c = h_{\text{máx}} - 0.75 (h_{\text{máx}} - h_f) \quad (\text{Eq. 6})$$

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 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 7, que é definido como a variação na profundidade da indentação no patamar de aplicação da força máxima durante o ensaio.

$$C_{it} = ((h_2 - h_1) / h_1) 100\% \quad (\text{Eq. 7})$$

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 8. A área sob a curva de carregamento resultante de um ensaio de indentação 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).

$$N_{it} = (E_r/E_t) 100\% \quad (\text{Eq. 8})$$

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 à deformação total (parcelas elástica e plástica).

Os parâmetros DHV-1 e DHV-2, durezas dinâmicas, Equação 9 e Equação 10, respectivamente, obtidas durante o processo de indentação. A dureza DHV-1 se refere à 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 à 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 à curva de descarregamento, a partir da F_{\max} , com o eixo horizontal da profundidade de indentação (Fig. 6).

$$\text{DHV1} = F_{\max} / h_{\max} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\text{DHV2} = F_{\max} / h_r \quad (\text{Eq. 10})$$

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 à profundidade de indentação (μm). O módulo Eit tem valores similares ao módulo de Young e é calculado pela Equação (11).

$$E_{it} = \frac{1 - (v_s)^2}{\left(\frac{S \sqrt{\pi}}{2 A_p}\right) - \left(\frac{1 - (v_i)^2}{E_i}\right)} \quad (\text{Eq. 11})$$

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 indentador e a amostra, sendo calculado pela derivada (dF/dh) da curva de descarregamento, Fig. 6.

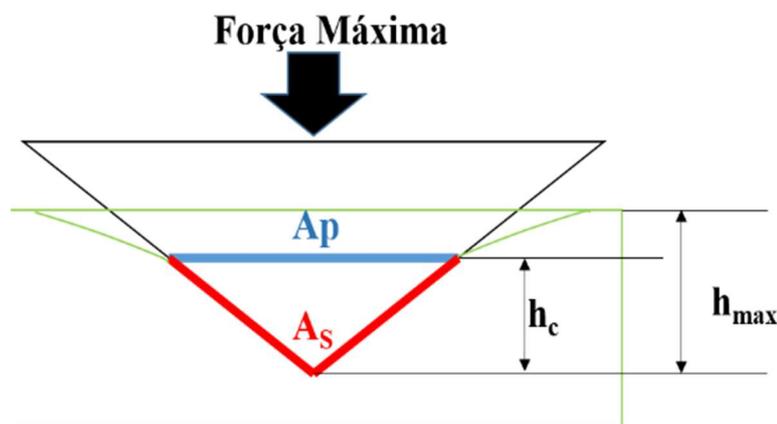


Fig. 6-Indentação resultante de um ensaio de nanoindentação (adaptado de Shimadzu-2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, as etapas fundamentais para a realização deste trabalho de pesquisa são abordadas. A Fig. 7 resume a rota da produção das amostras segundo as etapas adotadas.



Fig. 7-Rota usada para a produção das ligas adotadas neste estudo.

4.1-Matéria prima

Para produzir as ligas para este estudo, pós-elementares de elevada pureza de magnésio, zinco e cálcio foram gentilmente cedidos pelo Laboratório de Química Militar (LQM) do Centro Tecnológico do Exército Brasileiro (CTEx). A Fig. 8 apresenta os pós de Mg, Ca e Zn recebidos.

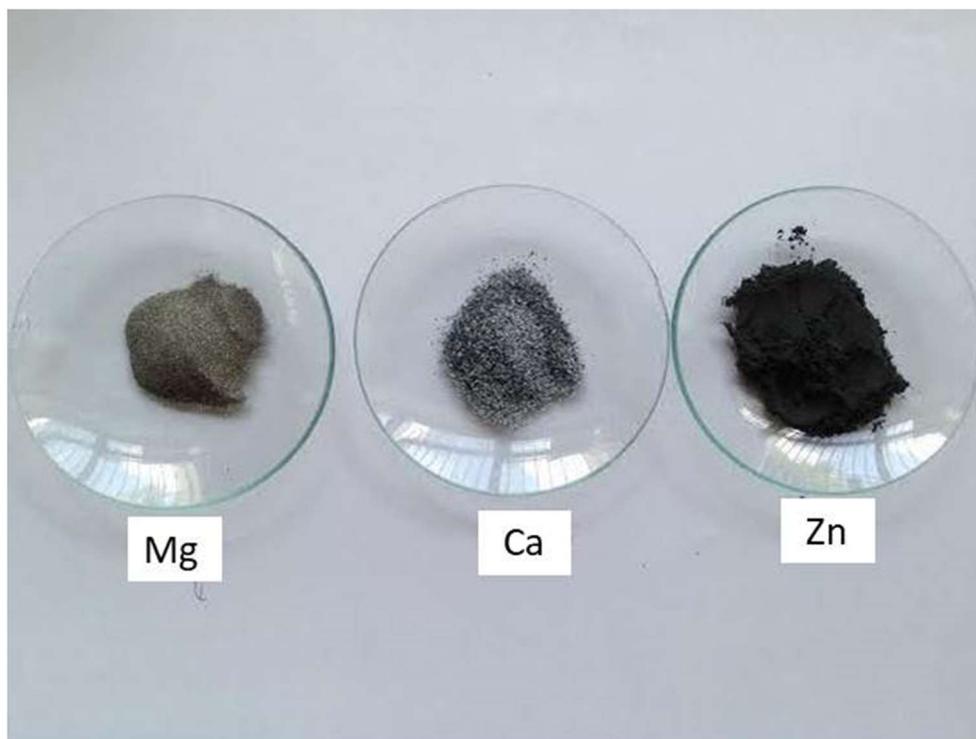


Fig. 8-Pós de Mg, Ca e Zn após processo de peneiramento.

4.1.1-Pureza dos pós de Mg, Zn e Ca.

O nível de pureza dos pós de Mg, Zn e Ca foram confirmados por espectrômetro de fluorescência de raios X (BRUKER - Modelo S8 Tiger / Software Spectra Plus 2.4.0.8) e todos os elementos químicos identificados foram discriminados percentualmente.

Os resultados do nível de pureza dos pós de Mg, Zn e Ca obtidos por espectrofotômetro de fluorescência de raios-X são apresentados na Tabela 3. Segundo resultado de análise, o nível de pureza do pó de Mg foi de 98,22%, do pó de Zn 99,74% e do pó de Ca 99,57%. Em cada pó analisado, alguns outros elementos químicos também foram identificados e listados.

Tabela 3: Nível de pureza de cada pó usado neste estudo.

Pó de Mg		Pó de Zn		Pó de Ca	
Elementos	m/m. %. Max.	Elementos	m/m. %. Max.	Elementos	m/m. %. Max.
Mg	98.22	Zn	99.74	Ca	99.57
P	0.606	Ca	0.187	Mg	0.137
Ca	0.329	P	0.120	Cl	0.057
Si	0.449	Ta	0.111	W	0.063
Mn	0.088	Si	0.080	Sr	0.060
Zn	0.047	Al	0.040	P	0.050
S	0.124	Fe	0.021	Si	0.038
K	0.059	Cu	0.021	Fe	0.016
Fe	0.040	Ag	0.013		
Cu	0.020				
Ni	0.016				

4.1.2-Dimensões dos pós de Mg, Zn e Ca.

As dimensões dos pós foram obtidas pelo processo de peneiramento em peneiras Tyler. Os pós foram peneirados na máquina vibratória modelo T e peneiras da série Tyler com formato circular, em aço inoxidável de 2 polegadas de altura (PRODUTEST). O tempo de peneiração adotado foi de 30 minutos para todos os pós utilizando o potenciômetro da máquina vibratória na posição oito (15 Hz).

Posteriormente, o material retido em cada peneira foi pesado. Como padrão, a dimensão do pó utilizada foi a correspondente à peneira, onde a quantidade de pó em peso foi mais retida, com variação para a peneira imediatamente anterior. Este procedimento foi repetido pelo menos três vezes para cada pó recebido usando 50g de pó por vez.

Obviamente, os pós utilizados para preparar as ligas foram os mais retidos, garantindo uma melhor homogeneidade. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos onde o pó de Mg apresentou dimensão majoritariamente de 0,125 mm, o pó de Zn de 0,025 mm e o pó de Ca, a dimensão foi de 0,50 mm.

Tabela 4: Dimensões dos pós iniciais usados neste estudo.

Pó	Peneira Tyler	% retido	Dimensão (mm)
Mg	120-100	43	0,125 – 0,149
Zn	500-400	55	0,025 – 0,037
Ca	35-30	46	0,50 – 0,59

4.1.3-Análises morfológicas dos pós de Mg, Zn e Ca.

Análises morfológicas dos pós iniciais de Mg, Zn e Ca, foram verificadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss-EVO-10 com detector de elétrons secundário Jeol JSM-5800. Sempre que necessário, os pós foram metalizados com ouro usando o equipamento Bal-Tec SCD 050 e os resultados foram descritos de acordo com padrões morfológicos conhecidos. Verificou-se que o pó de Mg consiste de partículas aciculares com pequena tendência ao arredondamento (Fig. 9 (a)). O pó de Ca se apresentou em formas aciculares, com tamanhos médios 5 vezes mais elevados que os pós de Mg (Fig. 9 (b)). Devido a esta característica, espera-se que o Ca tenha um papel significativo na porosidade final das ligas formadas.

Com relação ao pó de Zn, não foi possível caracteriza-lo de forma apropriada por microscopia eletrônica de varredura. Tal dificuldade está sendo relacionadas à sua baixa condutividade elétrica ($1,307 (\Omega \times \text{mm}^2/\text{m})^{-1}$) e suas dimensões bastante reduzidas, o que provoca uma intensa aglomeração de suas partículas, dificultando sua identificação individual. Mesmo adotando banho de ouro para aumentarmos sua condutividade, não houve nitidez suficiente para identificarmos com precisão sua morfologia. De toda forma, a melhor imagem obtida para o Zn, está sendo apresentada no capítulo dos Anexos, como Fig. 9.1.

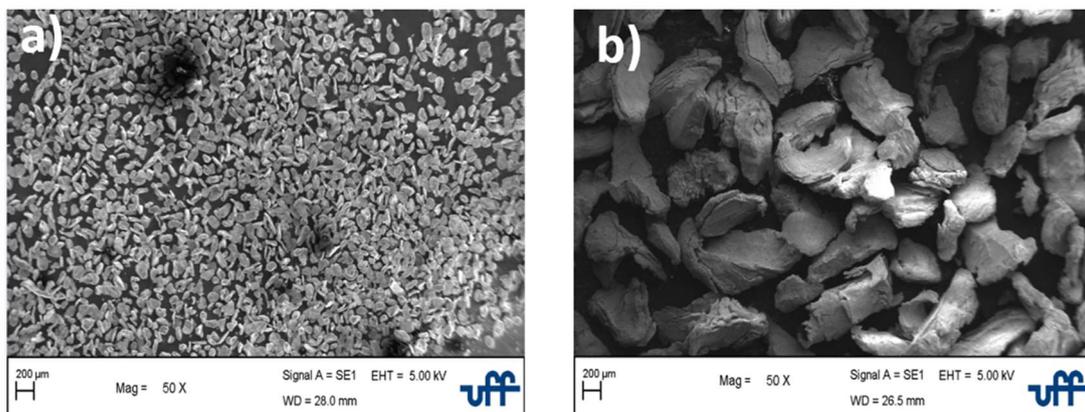


Fig. 9-Morfologia dos pós (a) Mg e (b) Ca.

4.2-Preparação das ligas

A composição das ligas utilizadas neste trabalho teve como referência inicial o trabalho de Annur et al. Na preparação das composições especificadas, a quantidade de cada pó utilizado foi obtida utilizando uma balança digital de precisão com resolução de 0,001g (modelo Marte: AY220). As ligas formadas foram identificadas como M1, M2, M3, M4, M5 e M6 conforme apresentado na Tabela 5

Tabela 5: Composição das amostras usadas no estudo.

Ligas	Percentual em peso (%)		
	Mg	Zn	Ca
M1 e M4	94,25	4,76	0,99
M2 e M5	68,99	29,06	1,95
M3 e M6	41,93	53,87	4,20

Segundo cada composição, os pós foram misturados durante 30 minutos em um moinho vibratório (Retsch: MM-400) com frequência de 15 Hz (Fig. 10).



Fig. 10-Moinho Vibratório Retsch-Modelo MM 400.

Após o período de mistura forçada, partiu-se para a etapa de compactação dos pós-mistos para a confecção dos compactos verdes. A compactação mecânica se deu em prensa hidráulica manual, de fabricação da SKAY que permite forças aplicadas de até 15 ton. Os compactos verdes foram obtidos sob carga uniaxial de 1ton e 2ton o que possibilitou pressões de compactação de 138MPa e 276MPa, respectivamente.

A matriz utilizada para a compactação dos pós possuía superfície arredondada com $74,5\text{mm}^2$, sendo desenvolvida na EEIMVR-UFF (Fig. 11). Toda compactação foi feita à temperatura ambiente gerando volume total compactado de aproximadamente $1,3\text{cm}^3$. Esses parâmetros foram selecionados após ensaios preliminares.



Fig. 11-Punção e Matriz utilizada para confecção dos compactos verdes.

4.3-Compactações das misturas de pós-metálicos

O resultado da prensagem das misturas de pó gerou corpos de prova cilíndricos compactos de aproximadamente 9,8mm de diâmetro e 13,0 a 17,5mm de comprimento (Fig. 12). Visualmente, os compactos verdes fabricados com pressões de 138MPa (Fig. 12 (b)) apresentaram-se com sua base cilíndrica menos compactada que os fabricados com pressões de 276 MPa (Fig. 12 (a)) o que gerou pequena perda de material após sua remoção da matriz. Todas as misturas compactadas geraram compactos verdes estáveis estruturalmente o que permitiu a sinterização destes na etapa seguinte.

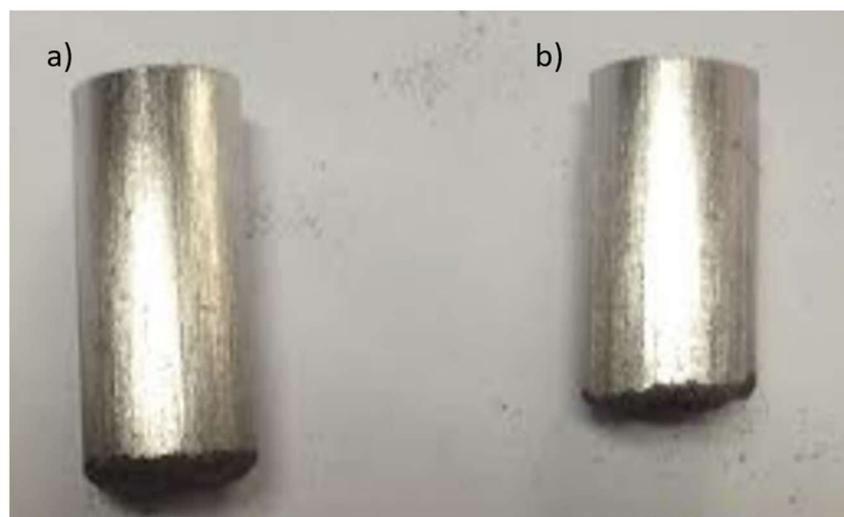


Fig. 12-Compactos verdes após prensagem, (a) 276 Mpa, (b) 138 MPa.

Posteriormente, partiu-se para a etapa de sinterização em atmosfera controlada dos compactos verdes formados. As amostras geradas foram sinterizadas em atmosfera de argônio com uma taxa de acréscimo de temperatura de 10°C por minuto até a temperatura final de 580°C e, então, mantidas nesta última temperatura por 60 minutos e resfriadas dentro do forno até a temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$). O aparelho utilizado para o processo de sinterização foi um Dilatometer Netzsch-Dill 402C e os dados coletados por software específico do aparelho denominado Proteus (Fig. 13).



Fig. 13-Dilatômetro DL 402C utilizado para a sinterização dos corpos de prova.

4.4-Sinterização dos compactos verdes (dilatometria).

A dilatometria é uma técnica que pode ser usada para estudar transições de fase em ligas. Esta técnica utiliza a mudança de volume da amostra associada às transições de fase, medindo a alteração do comprimento de uma amostra à medida que a mesma é aquecida e/ou resfriada a uma taxa fixa. As relações comprimento x tempo e temperatura x tempo são medidas simultaneamente, de modo a traçar a curva comprimento x temperatura. Quando uma nova fase possui um coeficiente de expansão térmica (CET) diferente, sua formação pode ser reconhecida em uma curva de dilatometria. Quando duas fases vizinhas têm CETs semelhantes, o método não é sensível. As barras da liga com extremidades planas são aquecidas gradualmente e seus comprimentos são monitorados por meio de um micrômetro ou um dispositivo óptico.

Neste estudo, a curva de sinterização foi calibrada para que os compactos verdes recebessem aporte de calor de 10 °C por minuto até atingirem a temperatura de 580 °C onde permaneceram por uma hora nesta temperatura. Terminado o tempo de permanência, o aporte de temperatura cessou e o produto da sinterização sofreu o resfriamento dentro do compartimento de sinterização obedecendo a sua taxa de resfriamento natural até a temperatura ambiente (± 25 °C). Importante salientar que a todo momento, desde o início do processo de aquecimento até o término do resfriamento, o corpo de prova sendo sinterizado foi mantido em ambiente inerte, devido ao fluxo de gás argônio aplicado a uma taxa de 200ml/s. O resultado das sinterizações gerou corpos de prova cilíndricos compactos (Fig. 14).

Todos os compactos verdes sinterizados apresentaram aspecto similar, visualmente falando, com pequenas variações em seu comprimento final, dependendo do nível da pressão de compactação adotado, 138MPa ou 276MPa, se transformando em um bloco único de material homogêneo que pode ser manuseado nas etapas experimentais seguintes. A superfície superior das amostras foi pintada com esmalte vermelho para evitar a exposição à corrosão.

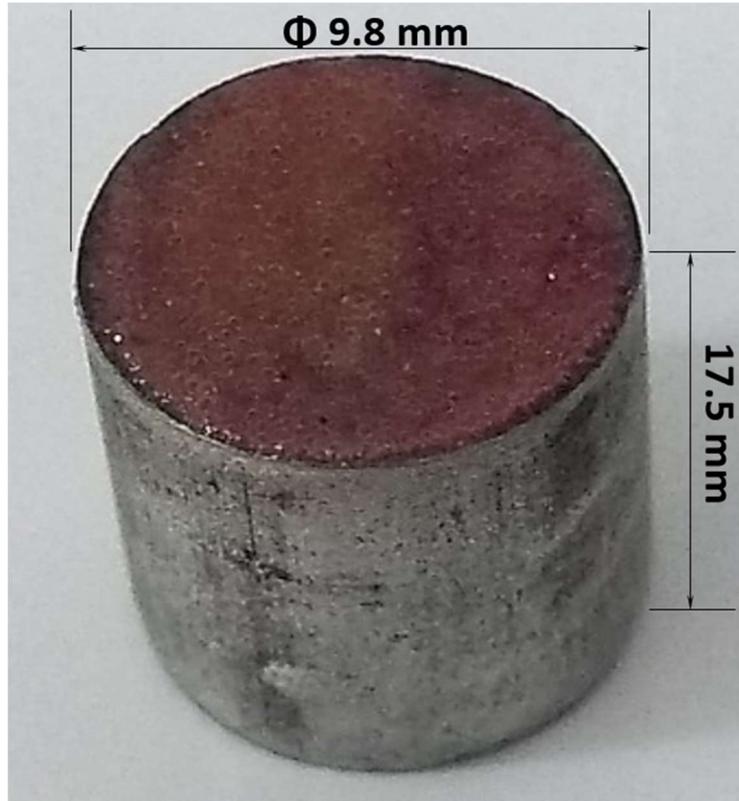


Fig. 14-Exemplo de corpo de prova gerado após sinterização a 580 °C por hora.

Após a sinterização, amostras foram geradas conforme Tabela 6:

Tabela 6: Amostras produzidas com dois níveis de compactação mecânica correspondentes.

Amostras	Mistura	Pressão
M1	Mg-5Zn-1Ca	276MPa
M2	Mg-29Zn-2Ca	276MPa
M3	Mg-54Zn-4Ca	276MPa
M4	Mg-5Zn-1Ca	138MPa
M5	Mg-29Zn-2Ca	138MPa
M6	Mg-54Zn-4Ca	138MPa

Depois da fabricação das amostras, partiu-se para a caracterização das amostras segundo critérios sumarizados na Fig. 15.

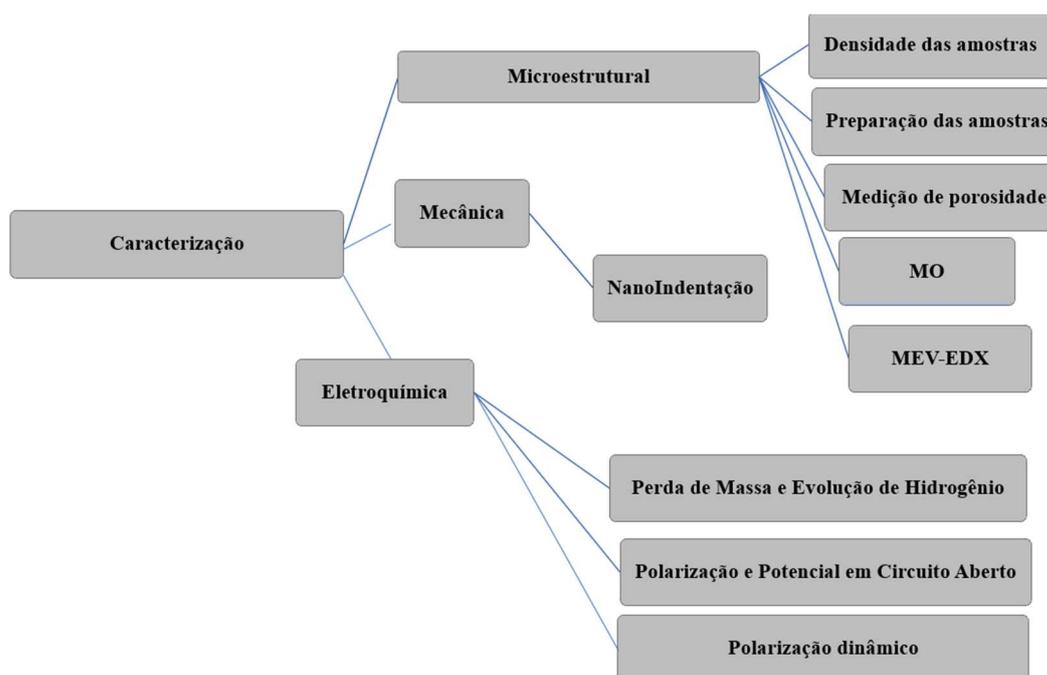


Fig. 15-Etapas de caracterização das ligas fabricadas para este estudo.

4.5-Preparação metalográfica dos corpos de prova

Posteriormente à sinterização, os corpos de prova foram cortados e embutidos em resina acrílica para processo de lixamento em lixadeiras semiautomáticas por via úmida, na sequência granulométrica de #220, #400, #600, #800, #1200, #2400 e #4000.

Nesta etapa, procedeu-se a lavagem em água corrente, bem como o giro a 90° da amostra, a cada nova granulometria de lixa utilizada. Para a etapa de polimento dos corpos de prova, politrizes rotativas semiautomáticas foram utilizadas, através de pano de feltro e abrasivo polidor de alumina em granulometrias de 1 e 0,05µm. As amostras foram polidas em movimentos circulares contrários a direção de rotação do pano e lavadas a cada mudança de granulometria com etanol.

4.6-Avaliação morfológica dos pós e microscópicas das ligas

A microscopia óptica (MO) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para avaliar as morfologias e fases produzidas em todas as ligas. A microscopia óptica foi realizada em um Olympus BX51M (Olympus, Tóquio, Japão) acoplado à câmera digital Olympus SC30 com o software básico de fluxo (Olympus, 8.1, Tóquio, Japão). Para análises de MEV, foi utilizado um equipamento FEI modelo Inspecione S50 com filamento de tungstênio e EDX-EDAX acoplado e também um Zeiss-EVO-10 com detector de elétrons secundário Jeol JSM-5800. A observação microestrutural e a caracterização morfológica foram realizadas em tensão aberta de 20kV.

4.7-Análises de indentação.

Os ensaios das propriedades mecânicas das ligas estudadas, foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais Multiusuários no Instituto de Ciências Exatas (ICEEx) da Universidade Federal Fluminense (UFF). As análises de ultra micro dureza foram obtidas após preparação padrão de lixamento e polimento de cinco amostras distintas de cada liga formada na seção transversal e os valores médios registrados. Tais análises foram realizadas em um ultra-micro-durômetro instrumentado da Shimadzu, Modelo DUH-211S, com indentador Vickers do tipo piramidal triangular de 115° (Fig. 16).

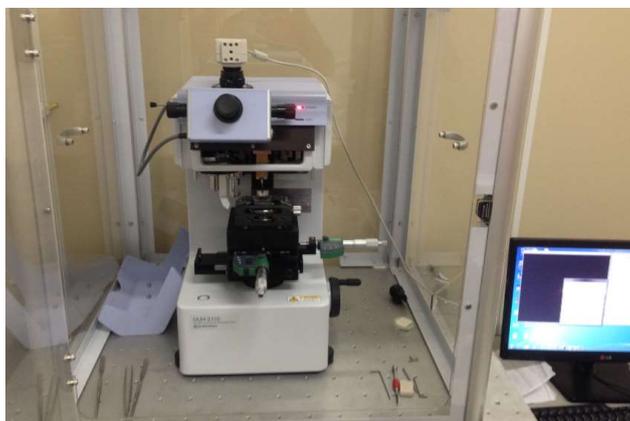


Fig. 16-Ultra-micro durômetro Shimadzu modelo DUH 211S.

O ensaio de ultra-micro-dureza 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 30 gf sob velocidade de carregamento / descarregamento de 1,0gf/s e 10 s de permanência na carga máxima. Para cada amostra analisada 05 medidas por amostras foram coletadas, aleatoriamente, de modo a estimar os valores médio do módulo da indentação (E_{it}), dureza da indentação (H_{it}), razão elástica da indentação (N_{it}) e a correspondência da dureza de indentação com a dureza Vickers (HV). A dureza Vickers (HV) foi calculada, conforme a equação (3) e seus respectivos valores de desvio padrão e erro padrão informados.

4.8-Análises de Corrosão

O comportamento da corrosão das ligas produzidas foi avaliado por três métodos diferentes. Foram realizados o potencial de circuito aberto (OCP), a curva de polarização potencial-dinâmica (PPC) e as curvas de taxa de degradação das ligas pela evolução do hidrogênio no ambiente (DR). Para todos esses três métodos, o ambiente em que as amostras foram testadas foi em um fluido corporal simulado (SBF) denominado solução de Kokubo. Esta solução foi preparada em laboratório, seguindo a receita apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Metodologia para a preparação de 1000 ml de SBF usada este estudo.

Ordem	Reagente	Quantidade
1	Cloreto de Sódio (NaCl)	7.996g
2	Bicarbonato de Sódio (NaHCO ₃)	0.350g
3	Cloreto de Potássio (KCl)	0.224g
4	Dipotássio fosfato de hidrogênio (K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O)	0.228g
5	Cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl ₂ 6H ₂ O)	0.305g
6	Ácido clorídrico (1 Kmol/m ³ HCl)	40 ml
7	Cloreto de cálcio (Ca ₂ Cl)	0.278g
8	Sulfato de Sódio (Na ₂ SO ₄)	0.071g
9	Tris – Hidroximetil aminometano ((CH ₂ OH) ₃ CNH ₂)	6.057g
10	Ácido clorídrico (1.0 mol HCl)	0-5ml

Para simular as condições fisiológicas humanas, o pH do SBF foi ajustado em 7,4 e a temperatura mantida em 37°C. Esses parâmetros foram frequentemente monitorados e mantidos constantes durante todos os testes de corrosão. As avaliações das amostras por OCP e PPC foram realizadas com o equipamento de potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204 - Metrohm e os dados coletados pelo software NOVA 2.1. A Fig. 17 ilustra o conjunto de aparatos utilizado. Para a célula de três eletrodos, uma célula de calomel saturada como eletrodo de referência (SCE) foi utilizada, uma célula de platina como contra-eletródo (CE) de 1cm² de área superficial também foi utilizada, além da amostra no centro como eletrodo de trabalho (WE).

As medidas eletroquímicas foram realizadas em $\pm 300\text{mV}$, com taxa de varredura de 1mV/s. Os testes foram realizados em 100mL da solução de Kokubo. Para os resultados de cada amostra, os testes foram realizados três vezes por uma questão de reprodutibilidade. O procedimento para testar a suscetibilidade de implantes na forma final à corrosão localizada, é descrito na norma ASTM F2129. Esse procedimento leva à construção de curvas de polarização potencio-dinâmicas a partir de testes eletroquímicos após o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) por um determinado tempo. Para cada liga analisada, o potencial de corrosão alcançado, E_{corr} , é o potencial de uma superfície sob corrosão por um eletrólito, relacionada a um eletrodo de referência. Vale lembrar que as amostras das ligas avaliadas tiveram suas superfícies polidas, a fim de se obter um acabamento superficial padrão para todas as amostras.

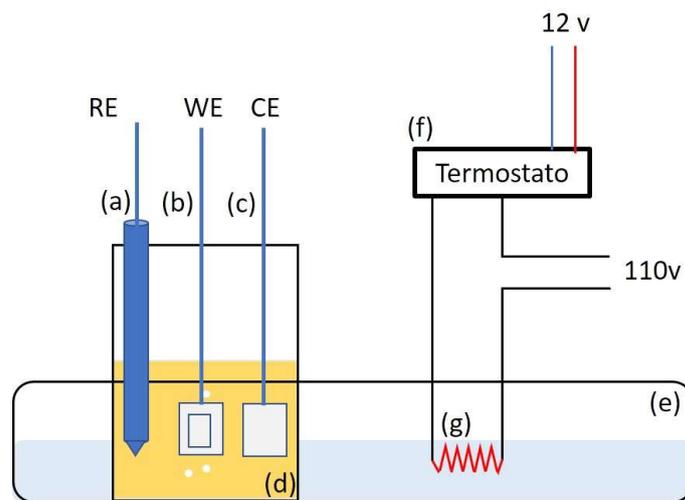


Fig. 17-Aparato para análise de corrosão (OCP e PPC). (a) eletrodo referência, (b) eletrodo com amostra, (c) eletrodo de platina, (proveta milimetrada (50 ml), (e) recipiente de 50x20x7 cm de vidro para aquecimento da solução, (f) termostato digital W1209 com histerese de 2 °C, (g) aquecedor resistência de 500W, em amarelo solução de Kokubo e em azul água natural. (Fernandes et al. 2021)

Para a avaliação da taxa de degradação de ligas (DR), a evolução do hidrogênio foi monitorada e convertida na taxa de degradação da amostra usando balanço de massa. O aparelho preparado para medir a evolução do hidrogênio durante o tempo de exposição no ambiente de corrosão é mostrado na Fig. 18 .

As medidas da evolução do hidrogênio seguem a metodologia descrita por Lu et al. Como pode ser observado, o funil foi colocado de cabeça para baixo sobre a amostra e um cilindro de medição foi posicionado acima do funil. Esta configuração permite coletar as bolhas de hidrogênio geradas a partir da amostra embebida, permitindo medir a degradação da liga pela diferença de altura do fluido corporal simulado usados dentro do cilindro de medição e uma balança de precisão. A solução foi mantida a 37°C usando um termo controlador elétrico. O aumento no valor do pH causado pela corrosão da liga afeta a taxa de degradação, exigindo que a solução seja atualizada a cada 24 horas. O mesmo protocolo foi utilizado para todas as medições para compensar esse efeito. Após diferentes tempos de imersão, as amostras embebidas foram retiradas e enxaguadas com álcool etílico e secas ao ar fresco. Em seguida, foi estimada a degradação da liga com o tempo de imersão e a evolução do hidrogênio.

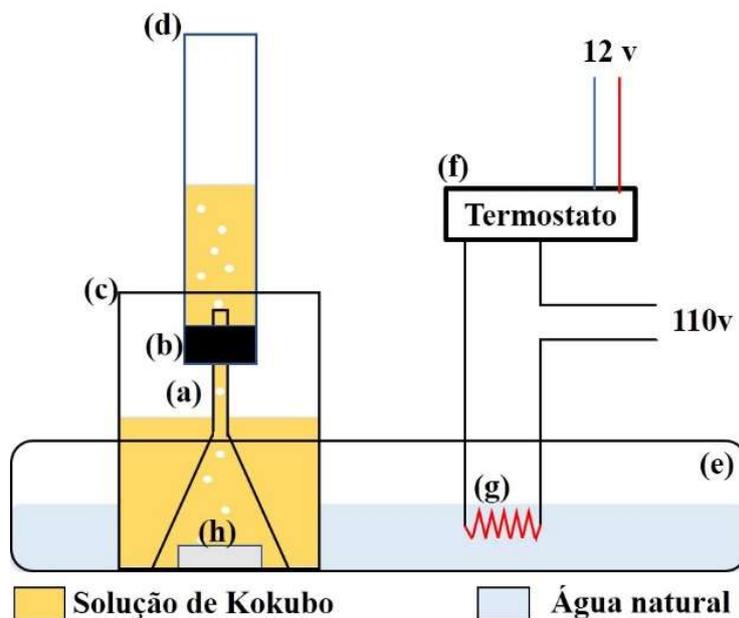


Fig. 18-Esquema de medição do volume desprendido de hidrogênio. (a) funil de vidro (60 ml haste curta), (b) rolha de borracha de 20mm de diâmetro, (c) Becker de 250 ml, (d) proveta milimetrada (50 ml), (e) recipiente de 50x20x7 cm de vidro para aquecimento da solução, (f) termostato digital W1209 com histerese de 2 °C, (g) aquecedor resistência de 500W e (h) amostra. (Fernandes et al. 2021)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo os resultados alcançados com os experimentos realizados são apresentados, bem como a discussão dos resultados a luz das referências bibliográficas consultadas.

5.1-Curvas de Sinterização das ligas (Dilatômetro).

Para este estudo, as curvas de sinterização apresentadas foram levantadas e comparadas uma a uma segundo a matriz de verificação apresentada na Tabela 8:

Tabela 8: Curvas de Sinterização levantadas.

Curva de sinterização A	M1 x M4
Curva de sinterização B	M2 x M5
Curva de sinterização C	M3 x M6

A Curva de sinterização 1 (Fig. 19) a amostra M1 (276MPa) e a amostra M4 (138MPa) foram avaliadas comparativamente. Nota-se uma razoável semelhança no comportamento de suas dilatações térmicas lineares e de seus coeficientes de expansão térmicos (CET) independente da pressão de compactação adotado. A presença de quase a totalidade da mistura (94%) de pó de magnésio e por conseguinte a possível menor interferência dos demais elementos (Zn e Ca) no processo de sinterização dos corpos de prova pode ser uma das explicações para esta semelhança. Entretanto, nota-se na curva correspondente a amostra M4 (linha vermelha), uma suave contração, próxima a temperatura de 580°C (Ponto em destaque 1) que pode estar relacionada a uma mudança na organização molecular da estrutura da amostra ou mesmo, simplesmente, uma mudança de fase.

Na amostra M1 (linha verde), logo no início do aporte térmico (Ponto em destaque 2), existe uma grande contração observada, que pode estar associada a pressão de compactação inicial do corpo de prova, que ao receber aporte térmico, tende a se acomodar.

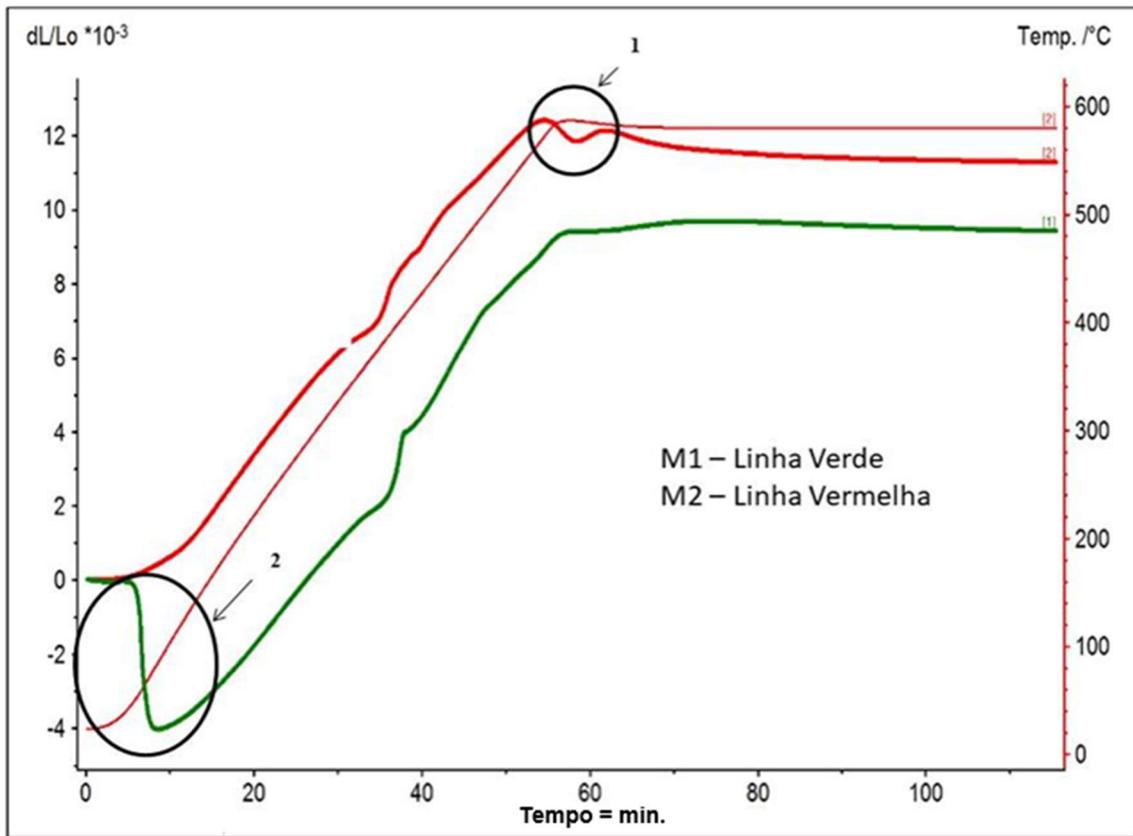


Fig. 19-Curva de sinterização 1: M1 (verde) x M4 (vermelha).

A curva de sinterização 2 (Fig. 20) buscou comparar as amostras M2 (276MPa) com a amostra M5 (138MPa). Para estas ligas, a quantidade de Zn e Ca na mistura adotada é maior e, portanto, a influência destes dois elementos na formação da liga deve ser mais sensível. Comparativamente entre si, as curvas tiveram comportamento semelhantes em matéria de dilatação térmica ao longo do tempo, apresentando inclusive, uma taxa de dilatação muito semelhante. Após atingirem temperaturas próximas a 580°C, no entanto, a amostra M5 (Verde) apresentou uma maior taxa de contração que a amostra M2 (Vermelho) provocando um descolamento entre as curvas.

O ponto 1 em destaque mostra o momento de descolamento entre as curvas analisadas, evidenciando a influência do nível de compactação adotado na formação da liga.

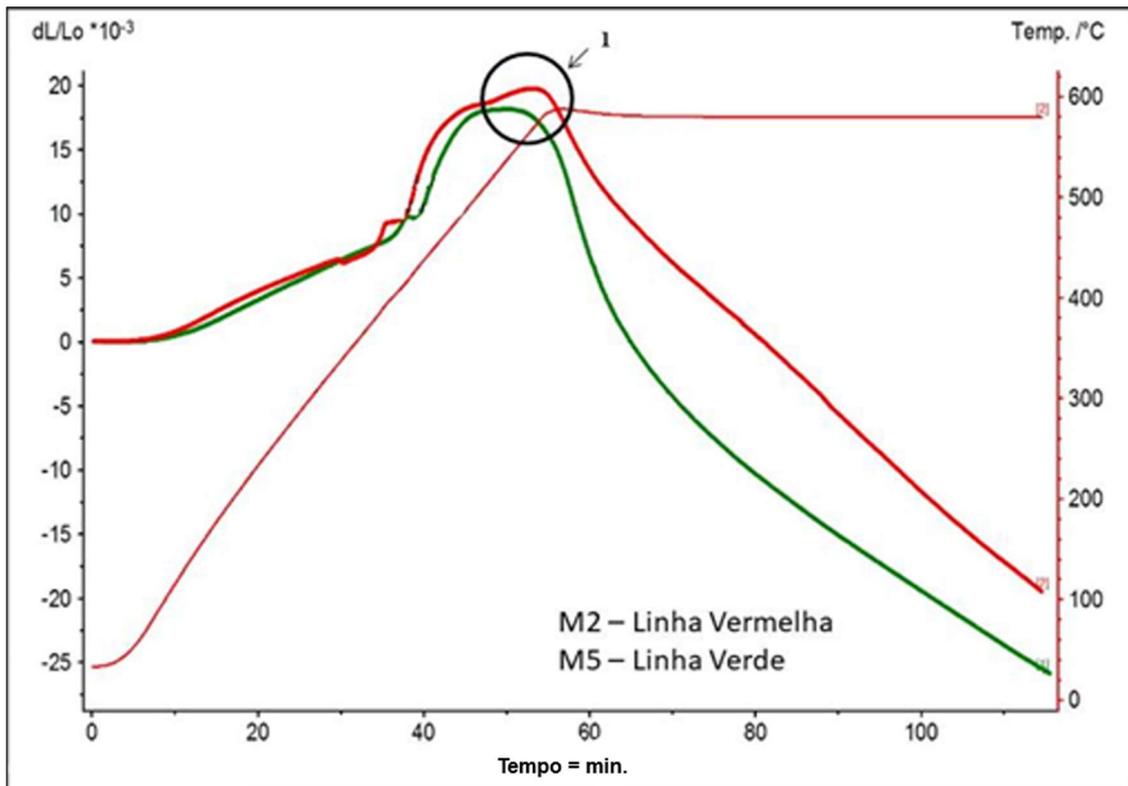


Fig. 20-Curva de sinterização 2: M2 (vermelha) x M5 (verde).

A curva de sinterização 3 (Fig. 21) comparou as amostras M3, compactada a 276MPa e a M6, compactada a 138MPa, nas mesmas condições de sinterização. A amostra M6 apresentou taxa de dilatação térmica intensa ao atingir temperaturas da ordem de 210°C e posterior contração quando se aproximou de 380°C (Ponto 1 em destaque).

O mesmo não se verificou na amostra M3, onde o processo de dilatação após uma depressão inicial intensa (Ponto 2 em destaque), transcorreu de forma gradual sem interrupções ou contrações visíveis. Possivelmente, tal fenômeno se deve à formação de fase líquida no corpo de prova de menor compactação e a presença de maior quantidade de Zn na mistura cuja temperatura de fusão é da ordem de 420°C. O fato deste fenômeno não ter sido verificado na amostra de maior compactação, pode estar relacionado à menor presença de espaços intersticiais na mistura devido à sua maior compactação o que permitiu uma rápida acomodação das fases líquidas por ventura geradas no processo de sinterização.

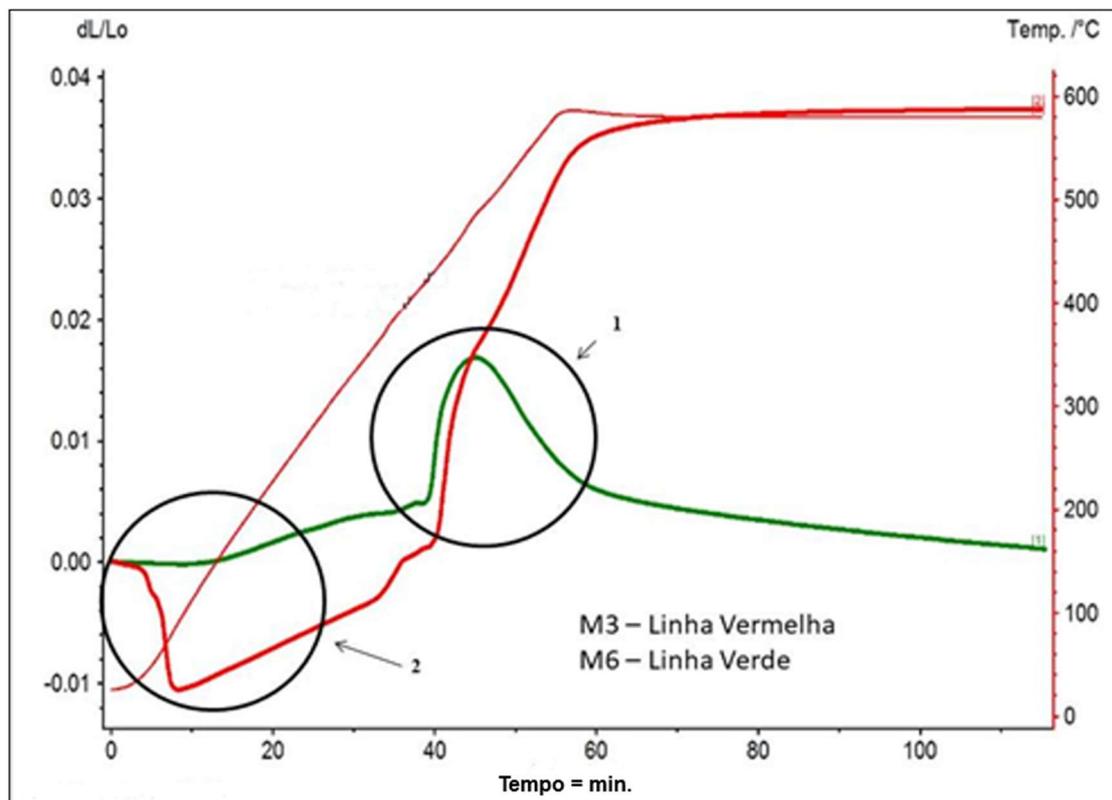


Fig. 21-Curva de sinterização 3: M3 (vermelha) x M6 (verde).

Quando se compara as curvas de sinterização (dilatações térmicas lineares e coeficientes de expansão térmicos (CTE)) geradas para as diferentes composições de liga adotadas (Fig. 19 a 21), nota-se a diferença de comportamento entre elas. Isso demonstra as características distintas de sinterização das ligas, dependendo da composição dos pós e das características intrínsecas de cada pó utilizado no processo de sinterização para a formação das ligas (Schaper et al. 2019).

5.2- Caracterização Microscópica das Ligas formadas

5.2.1- Microscopia Ótica

As microestruturas das ligas analisadas por microscopia ótica sem qualquer ataque químico são apresentadas nas Fig. 22 (a) a (f), para as ligas M1, M2, M3, M4, M5 e M6, respectivamente. Diferenças nas microestruturas de uma liga para a outra puderam ser notadas, principalmente, devido ao efeito das composições e misturas iniciais. Diferenças relacionadas ao nível de compactação das ligas M1 (Fig. 22 (a)), M2 (Fig. 22 (b)) e M3 (Fig. 22 (c)), que foram compactadas a 278MPa, e as ligas M4 (Fig.22 (d)), M5 (Fig.22 (e)) e M6 (Fig.22 (f)), compactadas a 138MPa, não foram relevantemente observadas por microscopia ótica.

Nas amostras avaliadas, regiões de empescoamento puderam ser observadas, confirmando a boa formação das ligas por MP. Nas amostras das ligas M3 e M6, respectivamente representadas pelas Fig. 22 (c) e Fig. 22 (f) o empescoamento foi difícil de ser identificado por MO devido ao alto número/tamanho dos poros presentes em sua superfície. No entanto, a coesão destas amostras pôde ser comprovada por outras análises, tais como a visual, ultra-micro-dureza e MEV.

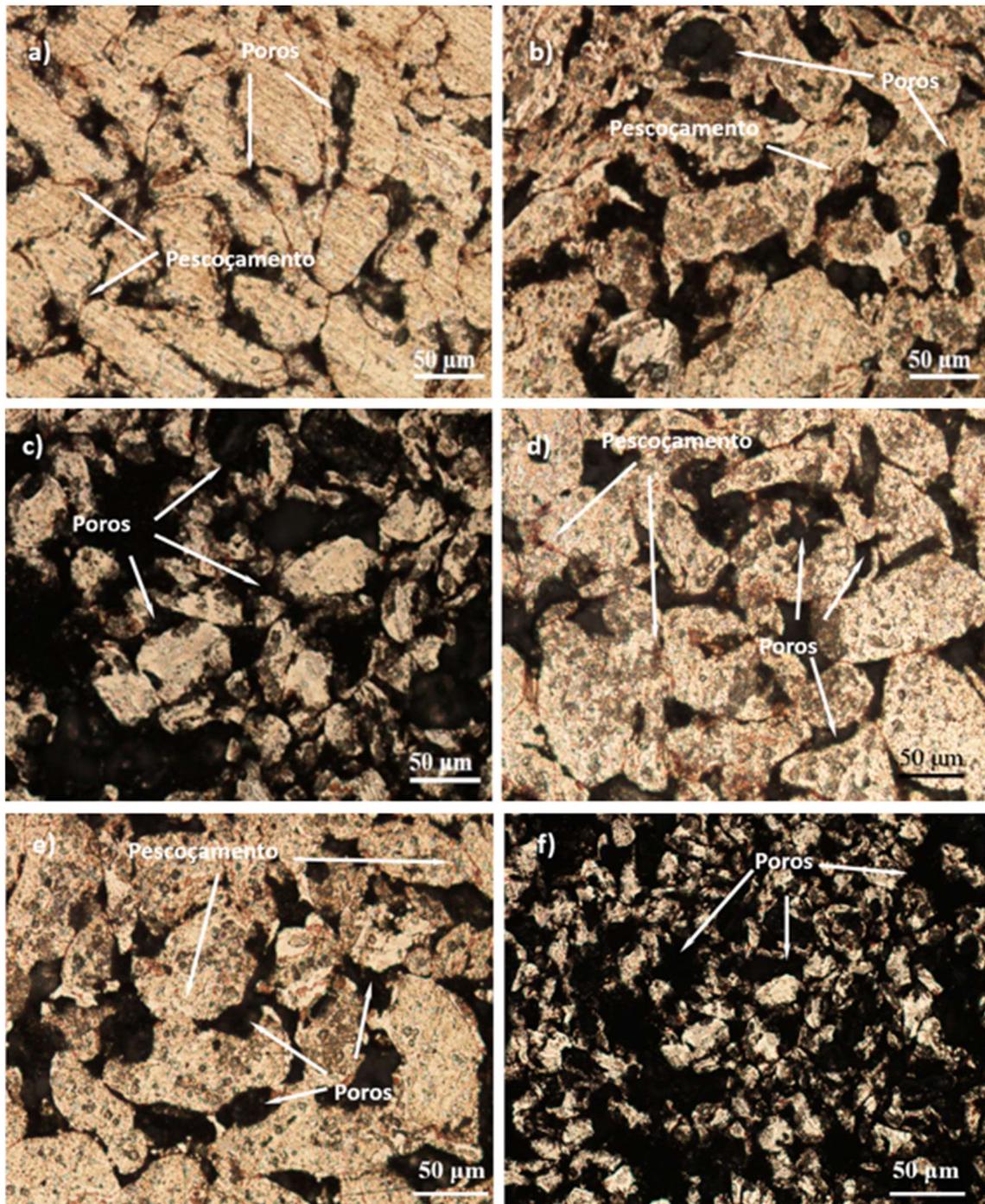


Fig. 22-Microestrutura ótica das ligas (a) M1; (b) M2; (c) M3; (d) M4; (e) M5; (f) M6.

5.3-Número de poros.

Peças produzidas por metalurgia do pó (MP) podem ser vantajosas para biomateriais metálicos leves, que são difíceis de usinar por métodos convencionais. A possibilidade de fabricação de implantes ósseos com rugosidade superficial bem definida ou porosidade funcional, também pode ser considerada um avanço, pois, pode diminuir o risco de proteção contra o stress, combinando uma melhor fixação do implante devido à interação com o crescimento ósseo da região fraturada e a adaptação das propriedades elásticas do implante poroso ao osso humano (M.Rúa et al. 2019) .

Oliveira (de Oliveira et al. 2015) comenta que, quanto maior a porosidade interconectada melhor será a biocompatibilidade dos dispositivos fabricados para implantes bioabsorvíveis. Afirma ainda que dispositivos macro porosos são geralmente associados a uma maior conectividade entre o tecido ósseo e o implante, o que favorece suas aplicações para implantes cirúrgicos. Graus de porosidade próximos a 60% levam a uma estrutura porosa que favorece o crescimento celular para o espaço poroso, a vascularização e o transporte de produtos metabólicos (Z. Li et al. 2008).

Neste estudo, análises de imagem utilizando o software ImageJ foram utilizadas para a verificação quantitativa/dimensional dos poros superficiais presentes nas diferentes composições de ligas/compactação adotadas. A Tabela 9 apresenta o resultado desta verificação.

Tabela 9: Porcentagem de poros e dimensão dos poros das ligas formadas determinados por análise de imagem utilizando o software ImageJ.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Poros (%)	23 ± 3	57 ± 5	66 ± 8	29 ± 5	62 ± 8	71 ± 11
Dimensão do Poro (µm)	58 ± 12	34 ± 9	182 ± 22	65 ± 10	37 ± 12	135 ± 12

Para a verificação dos poros internos das ligas formadas, análises adicionais para verificação quantitativa dos poros foi implementada pelo cálculo da densidade dos corpos de prova formados segundo estudos de Rúa (M.Rúa et al. 2019). Para tanto, levou-se em consideração a densidade teórica dos corpos de prova formados de acordo com as diferentes composições das ligas formadas e a densidade individual de cada elemento utilizado na composição das ligas, ou seja, 1,738 g/cm³ do Mg, 7,140 g/cm³ para o Zn e 1,550 g/cm³ para o Ca.

Posteriormente, após a sinterização dos corpos de prova adotados para o estudo, levantou-se também, a densidade geométrica real obtida para cada liga, considerando-se a área da amostra vezes sua altura, efetuando-se então, a relação entre estes valores. Segundo Rúa, os valores obtidos por esta relação, se aproximam muito da porosidade interna dos corpos de prova formados. A Tabela 10 apresenta o resultado desta verificação.

Tabela 10: Densidade dos corpos de prova formados e percentual de poros correspondentes.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Densidade teórica (g/cm ³)	1,995	3,292	4,648	1,596	3,334	4,183
Densidade real (g/cm ³)	1,486	1,646	1,836	1,136	1,448	1,619
Poros (%)	25,52	50,02	47,56	28,82	56,56	61,29

Esperava-se um aumento da porosidade (fracção de volume de poros) à medida que o teor de Ca aumenta na liga (Annur et al. 2016b). As amostras M2, M3, M5 e M6 confirmam esta tendência, apresentando fracção volumétrica de poros significativamente maiores que as amostras M1 e M2. Em um outro aspecto relevante, Schaper et al. (Schaper et al. 2019), observou, durante a avaliação da liga AZ81 para moldagem por injeção de metal em pó (MIM), que o aspecto e a granulometria média dos pós utilizados para a formação da liga por MP estão também relacionados com o processo de sinterização, devido aos diferentes elementos químicos utilizados e às suas dimensões. Estes parâmetros podem ser controlados e alterados, dependendo do equilíbrio das propriedades necessárias para a liga, e serão objeto de verificações em estudos posterior.

Tendo em vista os resultados isolados de fracção de poros encontrada pelos dois métodos apresentados nas Tabelas 10 e 11, as ligas M2, M3, M5 e M6 por possuírem porosidade próximas a 60% e densidade próximas aos ossos humanos, podem ser consideradas adequadas para implantes e, em menor medida, as ligas M1 e M4.

5.4-Microscopia eletrônica de varredura.

Análises de microscopia eletrônica de varredura foram conduzidas nas amostras sinterizadas, em todas as condições de misturas e de compactação. Observou-se que a sinterização foi bem sucedida e que corpos de prova compactos e estruturados puderam ser formados. A composição de liga (Mg-5Zn-1Ca) demonstrou ser mais homogênea em matéria de distribuição e tamanho dos grãos formados. Tanto para a pressão de compactação de 276MPa, M1 (Fig. 23 (a)) como para a de 138MPa, M4 (Fig. 23 (b)). Notou-se também a presença de poros nas duas condições de compactação.

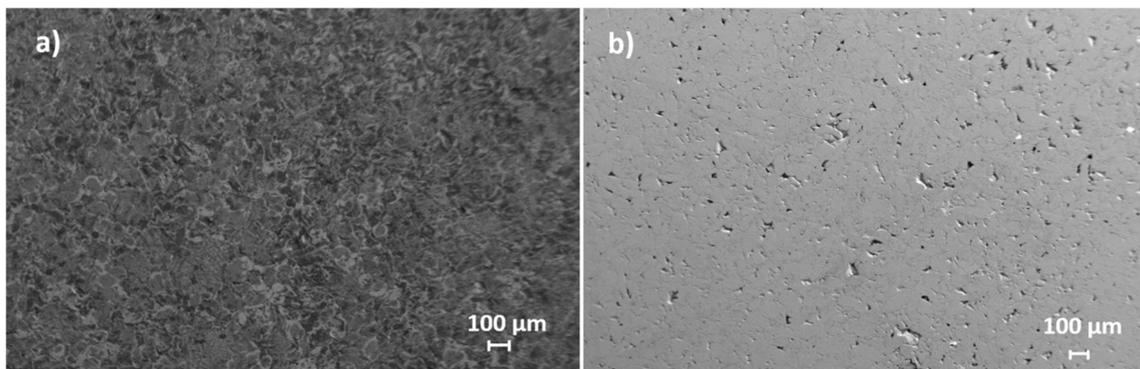


Fig. 23-Mg-5Zn-1Ca compactado a 276 MPa, liga M1 (a) e liga M4 (b) compactada a 138 MPa.

Tal comportamento se repetiu no produto da sinterização da mistura Mg-29Zn-2Ca como o apresentado na Fig. 24 (a), M2 e Fig. 24 (b), M5.

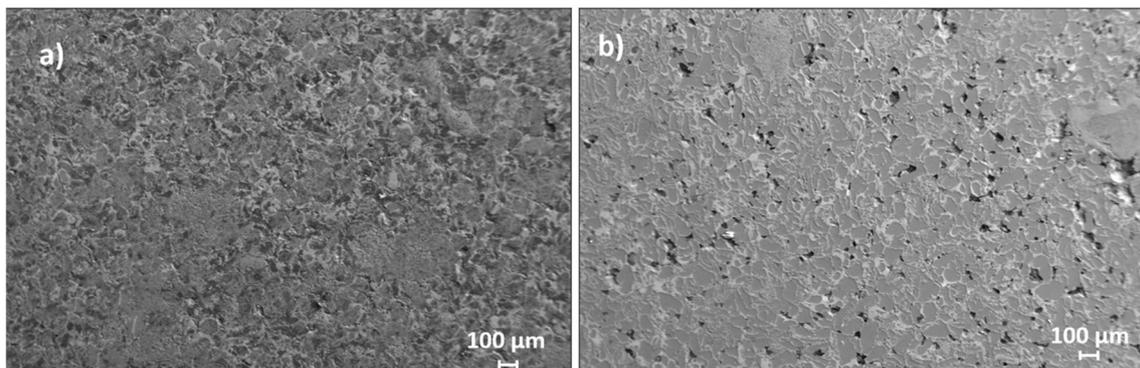


Fig. 24-Mg-29Zn-2Ca compactado a 276 MPa, liga M2 (a) e liga M5 (b) compactada a 138 MPa.

A Fig. 25 apresenta a condição microestrutural da liga Mg-54Zn-4Ca compactada em 276MPa e 138MPa, formando as ligas M3 (Fig. 25 (a)) e M6 (Fig. 25 (b)). Importante notar que existem aparentes diferenças de distribuição e dimensão dos poros e grãos formados em cada corpo de prova sinterizado conforme se alterou a compactação dos corpos de prova.

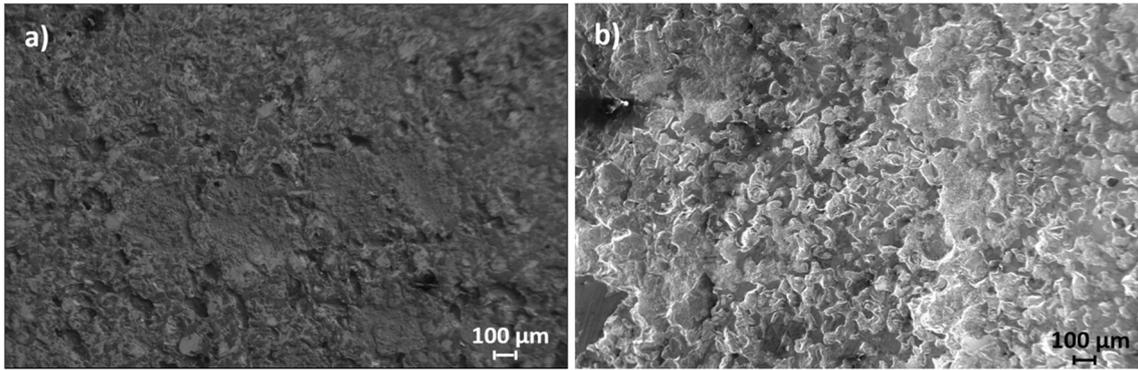


Fig. 25-Mg-54Zn-4Ca compactado a 276 MPa, liga M3 (a) e liga M6 (b), compactada a 138 MPa.

A comparação das imagens apresentadas do produto de sinterização da mistura Mg-54Zn-4Ca, sugere um maior tamanho de poros formados na amostra com menor compactação (Fig. 25 (b)) que a de maior compactação (Fig. 25 (a)).

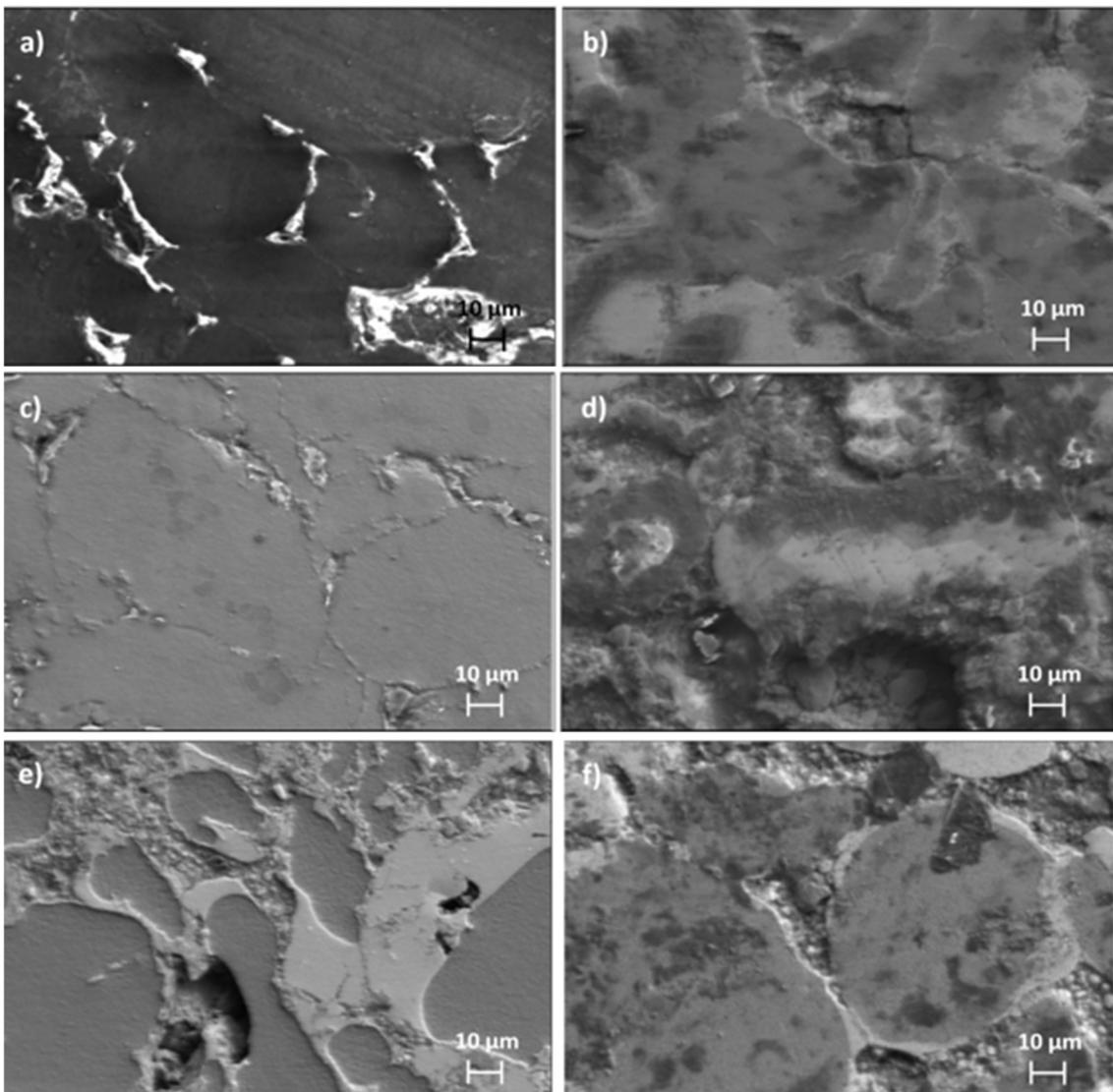


Fig. 26-Detalhamento dos grãos formados nas ligas M1 (a), M4 (b), M2 (c), M5 (d), M3 (e) e M6 (f).

A Fig. 26, apresenta o detalhamento do grão formado das ligas M1, M4, M2, M5, M3 e M6, respectivamente na Fig. 26(a) a Fig. 26(f). Observa-se um aparente refinamento dos grãos formados conforme se aumentou a quantidade de Zn e Ca presentes na mistura além de uma definição mais clara dos contornos formados. Outra observação importante está relacionada às dimensões dos grãos e sua forma. A maior compactação mecânica (276MPa) nas ligas M1, M2 e M3, favoreceu um maior arredondamento dos grãos e uma diminuição destes, em comparação com as amostras de menor compactação (138MPa) nas ligas M4, M5 e M6.

A Fig. 27 mostra imagens de MEV de amostras M1, M2 e M3, respectivamente como Fig. 27 (a), Fig. 27(b) e Fig. 27(c). A Fig. 27(a) confirma que a fase α -Mg (setas brancas) é dominante quando possui uma composição de liga predominantemente com Mg (mais de 93%) (Farraro et al. 2014), (Cha et al. 2013). A Fig. 27(b) mostra a fase α -Mg com presença de fases intermetálicas (setas vermelhas), confirmando estudos que identificaram maior tendência à formação da fase secundária em ligas de Mg com alta quantidade de Zn (Fei et al. 2013a), (Cha et al. 2013). A Fig. 27 (c) mostra a microestrutura da liga com maior quantidade de Zn do que Mg em sua composição, com maiores quantidades claras de precipitados (setas pretas). Além disso, observa-se alguma fase α -Mg isolada (setas brancas). Pode-se observar que o Zn formou uma solução sólida na matriz Mg e quando o conteúdo de Zn é superior a 5%, a microestrutura muda, favorecendo a formação de segundas fases precipitadas e eutéticas lamelares na microestrutura. As estruturas eutéticas lamelares são distribuídas principalmente nos limites dos grãos e menos nas áreas interdendríticas, confirmando o controle do mecanismo de difusão.

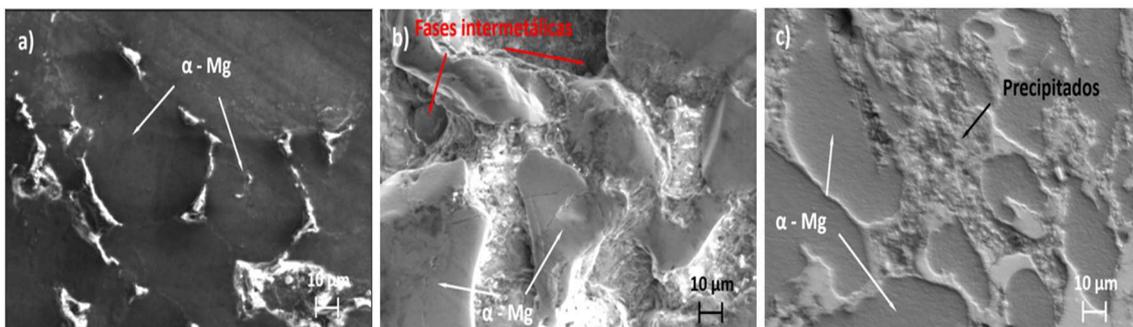


Fig. 27-MEV (a) liga M1; (b) liga M2 e (c) liga M3.

Com relação ao papel do Ca na microestrutura das ligas preparadas neste estudo, esperava-se que os efeitos do Ca fossem efetivos na aparência eutética lamelar da microestrutura da liga. Zhang (S. Zhang et al. 2010) confirmou essa tendência em estudos anteriores, alterando o teor de Ca nas ligas Mg-Zn-Ca e verificando suas morfologias microestruturais por meio de análises de MEV. Naquele estudo, observou-se que, à medida que o teor de Ca aumenta na composição da liga, a morfogênese da segunda fase muda da forma poligonal observada na liga M1 (Fig. 27(a)) para pequena partícula redonda (Fig. 27 (b)) e, posteriormente, para estrutura lamelar, quando o teor de Ca é muito maior (Fig. 27 (c)). Isso confirma o efeito combinado da quantidade variável de Zn e Ca nos parâmetros iniciais de liga, que podem favorecer a formação de diferentes fases e morfologia que determinam propriedades mecânicas e de biocompatibilidade. Portanto, o design adequado das matérias-primas, a eficiência da compactação e os parâmetros do processo de sinterização são importantes para obter o equilíbrio otimizado das propriedades que permitem implantes cirúrgicos personalizados com características de auto absorção. Annur (Annur et al. 2016b) identificou um tamanho de partícula maior das ligas sinterizadas com menor quantidade de Zn em sua composição. O mesmo comportamento foi confirmado pela comparação entre as três figuras representativas apresentadas (Fig.27). O tamanho médio de grão avaliado de acordo com ASTM E112 para amostras M1, M2 e M3 foi de $151,2 \pm 12 \mu\text{m}$, $204,7 \pm 38 \mu\text{m}$ e $108,3 \pm 21 \mu\text{m}$, respectivamente. E para as amostras M4, M5 e M6 foram de $201,7 \pm 21 \mu\text{m}$, $331,1 \pm 24 \mu\text{m}$ e $277,2 \pm 29 \mu\text{m}$, respectivamente. O aspecto e o tamanho médio dos grãos estão relacionados aos parâmetros da metalurgia do pó onde o tamanho dos diferentes elementos utilizados na composição da liga e também o ponto de fusão de cada elemento usado para formá-la no processo de sinterização pode ser controlado (Schaper et al. 2019). De fato, o Mg tem um ponto de fusão mais alto que o zinco ($650 \text{ }^\circ\text{C}$ e 419°C , respectivamente). Os fenômenos de difusão e transporte seriam mais rápidos se mais Zn fosse adicionado à liga, o que foi o caso da liga M3 e M6 (Fig. 26 (c) e (f)) e o oposto nas ligas M2 e M4 (Fig. 26(b) e (d)) e M1 e M3 (Fig. 26(a) e (c)).

5.5-Microconstituintes das ligas

A influência dos microconstituintes em ligas de magnésio já foi abordada em outros trabalhos e dependem da temperatura, do tipo e quantidade dos elementos de liga adicionados em sua matriz, influenciando tanto na resistência mecânica, como na resistência à corrosão das ligas fabricadas (Wei et al. 2020), (Delgado et al. 2017), (Fernandes et al. 2020), (Wasiur-Rahman e Medraj 2009). Neste estudo, verificou-se a

presença dos microconstituintes das ligas M1, M2 e M3 e, adicionalmente, a influência da temperatura de sinterização na liga M2 nas temperaturas de sinterização de 400°C, 450°C e 500°C. A cada temperatura de sinterização adotada, buscou-se caracterizar regiões específicas da amostra sinterizada destacadas (área quadrada em branco na imagem) na tentativa de melhor interpretar a distribuição dos microconstituintes.

5.5.1-Microconstituintes na liga M2 à temperatura de sinterização de 400°C.

O mapa da distribuição da liga M2 sinterizada a 400°C é apresentada na Fig. 28(a) e o gráfico de espectroscopia de raios X de dispersão em energia (EDS), apresentado na Fig. 28(b).

Pelo exposto no mapeamento (Fig. 28 (a)), mesmo tendo sido sinterizado em ambiente inerte, existe uma oxidação da liga distribuída homogeneamente por toda a superfície da amostra analisada, representada pelo nível de oxigênio identificado na matriz (Fig. 28 (b)), possivelmente relacionada a elevada taxa de oxidação das ligas de magnésio. O magnésio (Mg) e zinco (Zn) presentes, parecem ter se segregado em regiões específicas, enquanto o cálcio (Ca), pouco se manifestou na matriz formada.

Alguns elementos, teoricamente ausentes na composição inicial das ligas fabricadas, porém, identificados na análise por espectrômetro de fluorescência de raios-X (Tabela 6), também puderam ser observados, notoriamente o alumínio (Al) e o silício (Si). Assume-se que a presença destes elementos, bem como o aparente incremento do percentual em peso observado para cada um deles, tenha, também, relação com o método de preparo dos corpos de prova (lixamento e polimento) impactado pela já comentada presença de poros na superfície das amostras analisadas (Fig. 22).

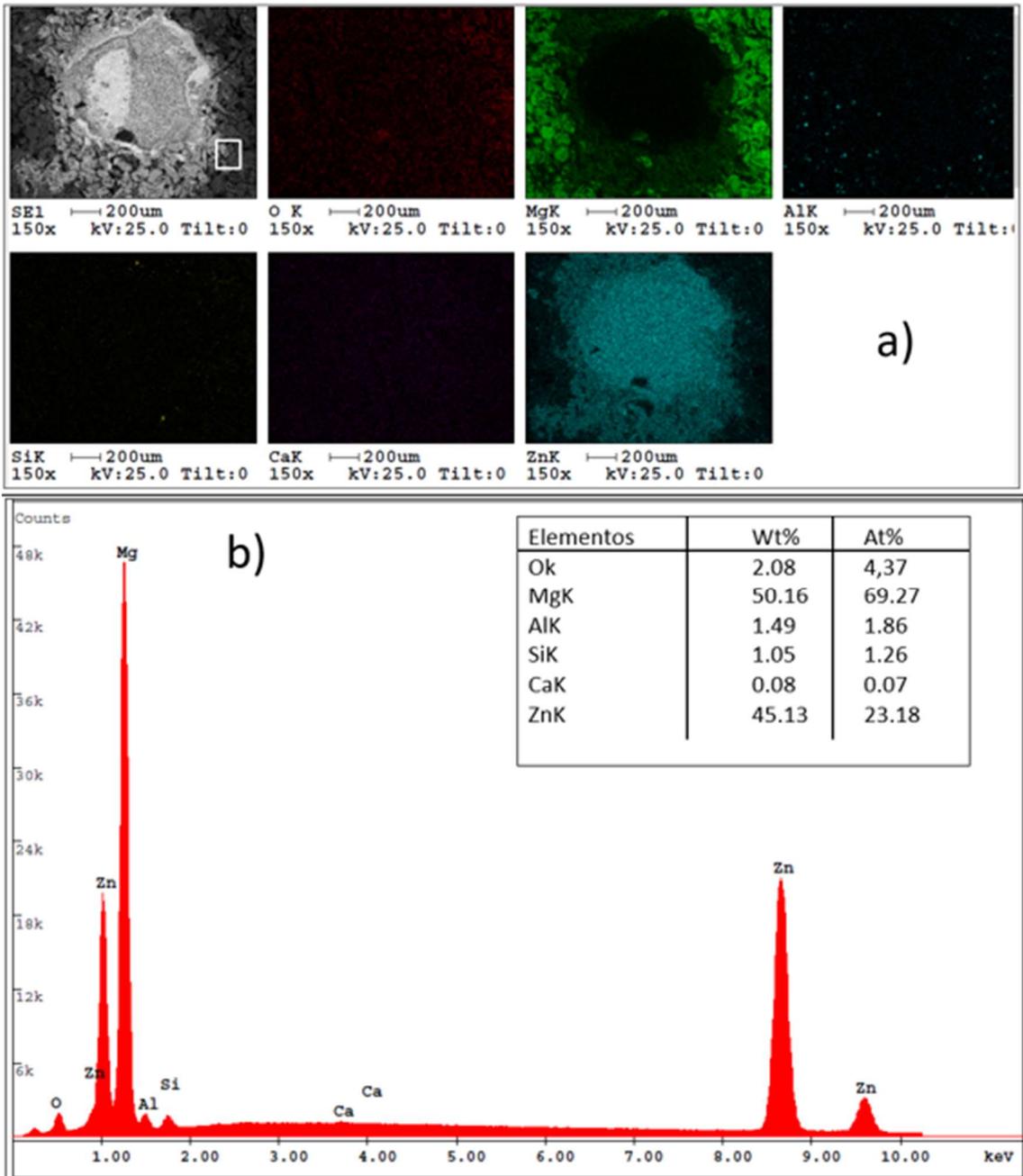


Fig. 28-Mapeamento da liga M2 sinterizada a 400 °C (a) e EDS (b).

Análises adicionais foram executadas em regiões específicas da amostra (área quadrada destacada em branco) com objetivo de se identificar os microconstituintes de cada região (Fig. 29). Além disso, a Tabela 11 resume o percentual atômico (AT%) obtido via EDS dos pontos destacados na Fig. 29.

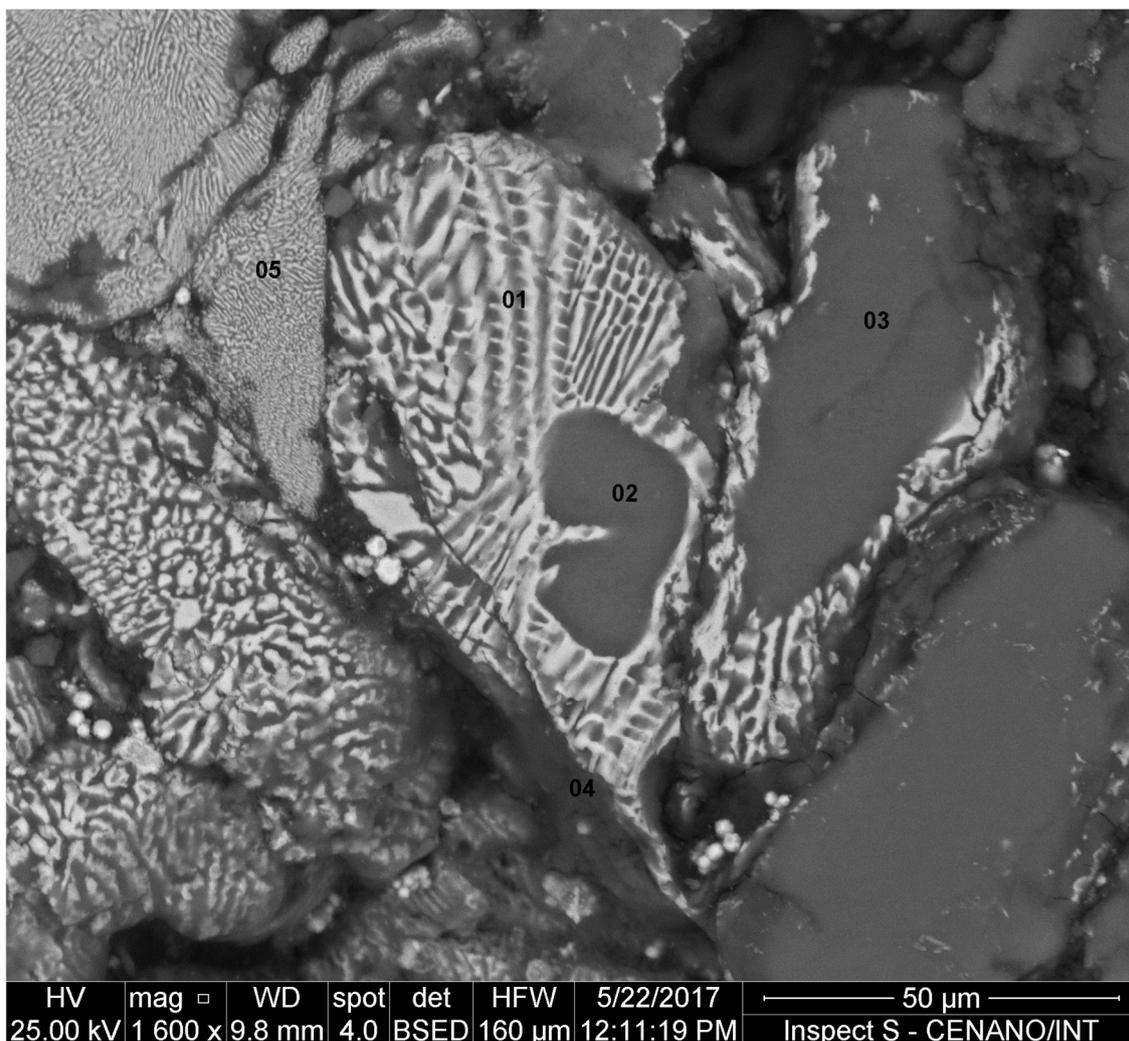


Fig. 29-Região da liga M2 sinterizada a 400 °C e pontos intermetálicos destacados para EDS.

Tabela 11: Percentual atômico (AT%) obtido via EDS dos pontos 1, 2, 3,4 e 5 na Fig. 29.

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
Mg (AT %)	67,12	92,34	93,52	69,91	70,10
Zn (AT %)	27,36	7,66	6,48	22,76	29,90
Ca (AT %)	-----	-----	-----	-----	-----
O (AT %)	2,21	-----	-----	4,95	-----
Al (AT %)	2,25	-----	-----	1,16	-----
Si (AT %)	1,07	-----	-----	1,22	-----

5.5.2-Microconstituintes da liga M2 à temperatura de Sinterização de 450^oC.

O mapa da distribuição da liga M2 sinterizada a 450^oC é apresentada na Fig. 30(a) e o EDS, apresentado na Fig. 30 (b). A oxidação da liga M2 sinterizada a 450^oC se mostrou

homogênea e distribuída uniformemente em toda a superfície da amostra analisada (Fig. 30 (a)), representada pelo nível de oxigênio identificado na matriz (Fig. 30 (b)). O magnésio (Mg) também se apresentou homogeneamente distribuído por toda a superfície da amostra caracterizando a provável formação de MgO. O zinco (Zn) por sua vez, se distribui de forma mais uniforme favorecendo a possível formação de segundas fases. A presença do alumínio (Al) de forma bem distribuída na superfície da amostra, também pôde ser verificado em quantidade acima do esperado e possivelmente pelo mesmo motivo já informado na análise da amostra sinterizada a 400°C. Interessante notar a ausência do Ca neste mapeamento.

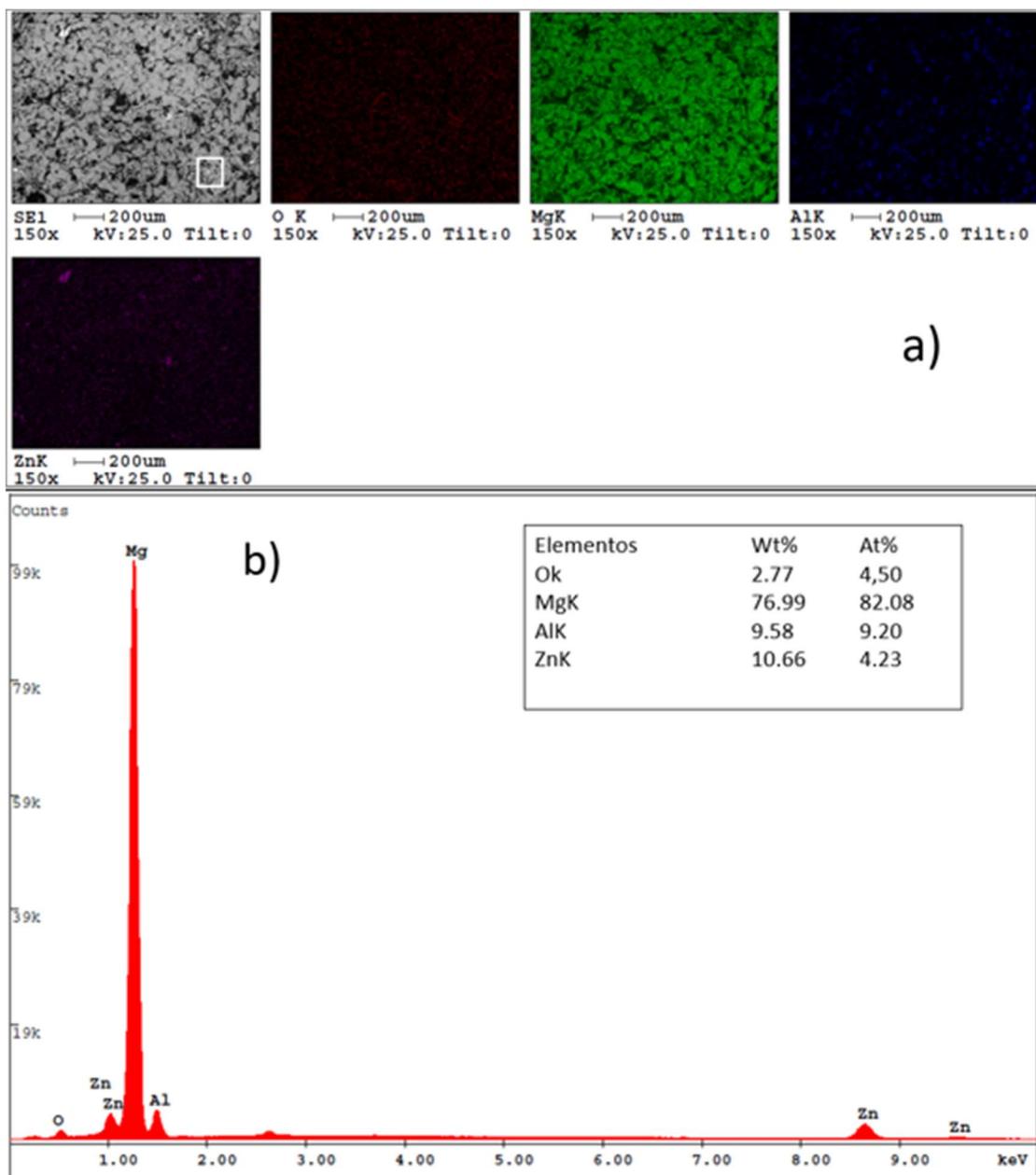


Fig. 30-Mapeamento da liga M2 sinterizada a 450 °C (a) e EDS (b).

Análises adicionais foram executadas em regiões específicas da amostra, com objetivo de se identificar os microconstituintes de cada região (Fig. 31). Além disso, a Tabela 12 resume o percentual atômico (AT%) obtido via EDS dos pontos destacados na Fig. 31.

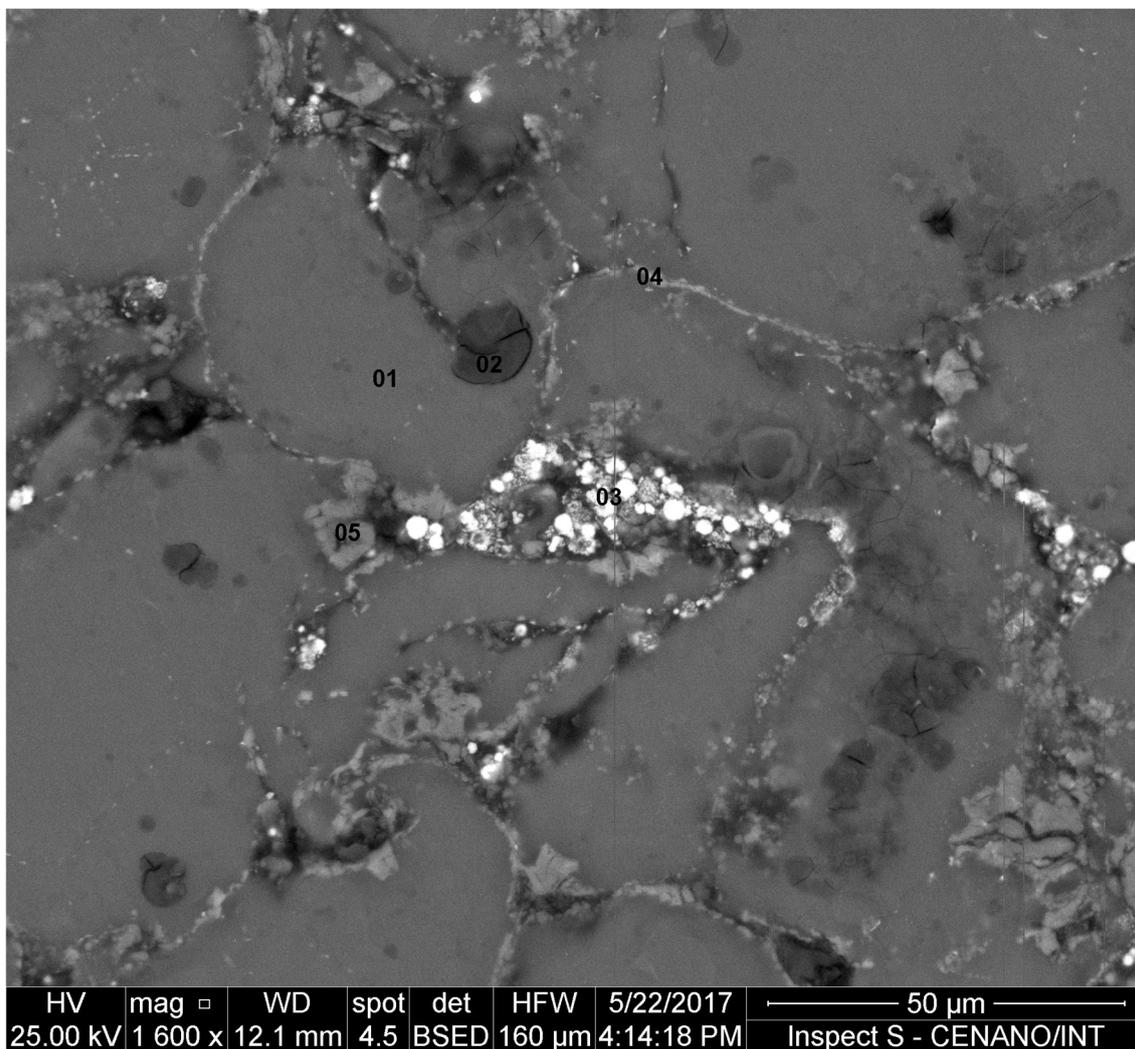


Fig. 31-Região da liga M2 sinterizada a 450 °C e pontos intermetálicos destacados para EDS.

Tabela 12: Percentual atômico (AT%) obtido via EDS dos pontos 1, 2, 3, 4 e 5 na Fig.31.

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
Mg (AT %)	96,05	82,49	64,90	89,39	88,60
Zn (AT %)	3,95	6,47	29,31	6,31	5,92
Ca (AT %)	-----	-----	-----	-----	-----
O (AT %)	-----	11,04	4,40	4,30	3,79
Al (AT %)	-----	-----	1,39	-----	1,69
Si (AT %)	-----	-----	-----	-----	-----

5.5.3-Microconstituintes da liga M2 à temperatura de sinterização de 500^oC.

O mapa da distribuição da liga M2 sinterizada a 500°C é apresentada na Fig. 32(a) e o gráfico de percentual de elementos presentes, apresentado na Fig. 32 (b). Pelo que se verifica no mapeamento apresentado (Fig. 32 (a)), a presença do Ca se manifesta de forma mais segregada em uma determinada região da amostra e em quantidade compatível com a composição da liga, segundo EDS levantado (Fig. 32 (b)). A presença do Zn de forma bem distribuída na superfície da amostra, demonstra uma melhor difusão deste elemento na amostra quando em temperaturas mais próximas de sua temperatura de fusão. Nota-se inclusive, uma maior presença do Zn nas amostras sinterizadas a 500°C (Fig. 32 (b)). A oxidação da amostra mostrou-se uniformemente distribuída em toda a superfície da amostra analisada assim como o magnésio (Mg).

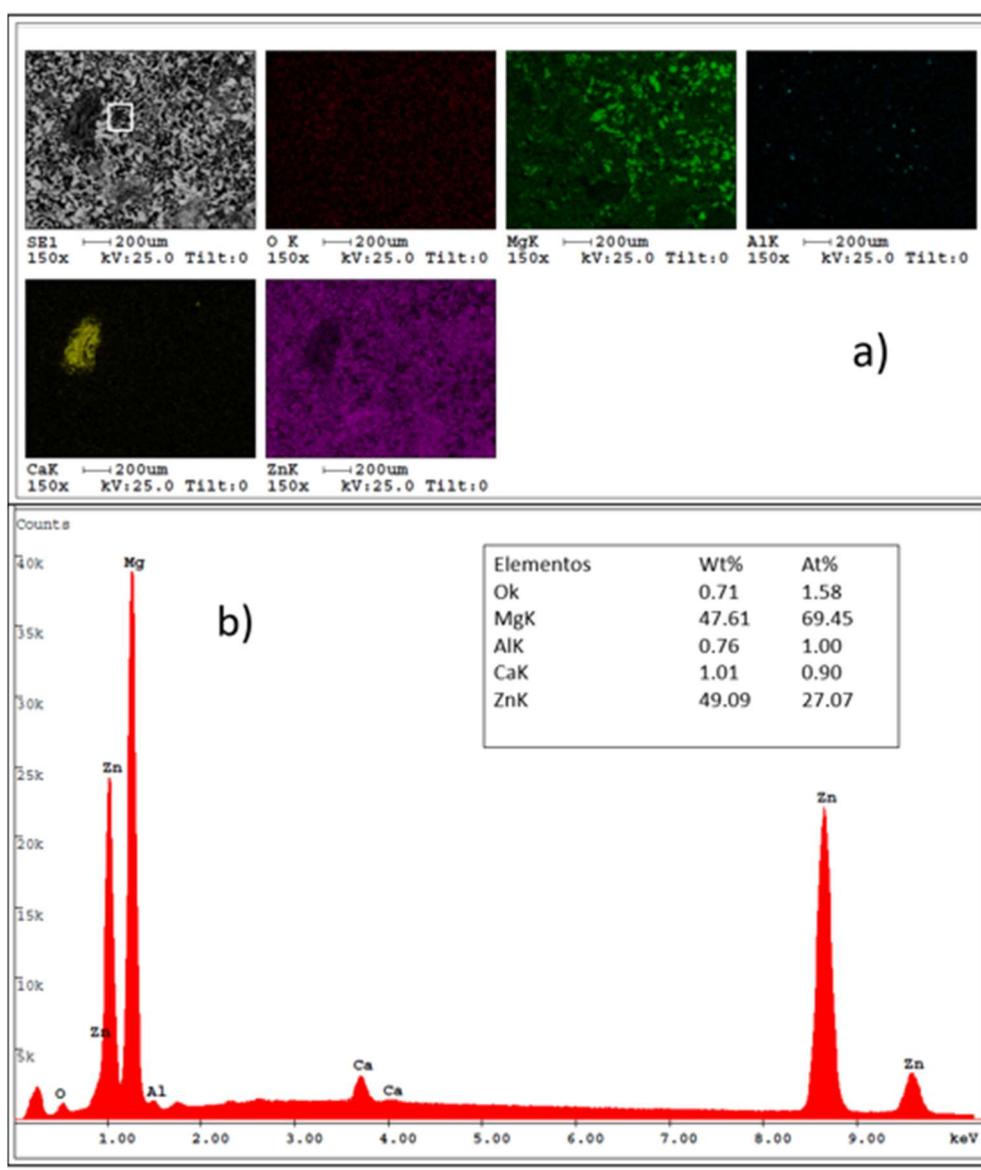


Fig. 32-Mapeamento da liga M2 sinterizada a 500 °C (a) e EDS (b).

Da mesma forma que as amostras sinterizadas a 400°C e 450°C. para as amostras sinterizadas a 500°C, análises adicionais foram executadas em regiões específicas, com objetivo de se identificar os microconstituintes de cada região (Fig. 33). Além disso, a Tabela 13 resume o percentual atômico (AT%) obtido via espectroscopia de RX por dispersão de energia (EDS) dos pontos destacados na Fig. 33.

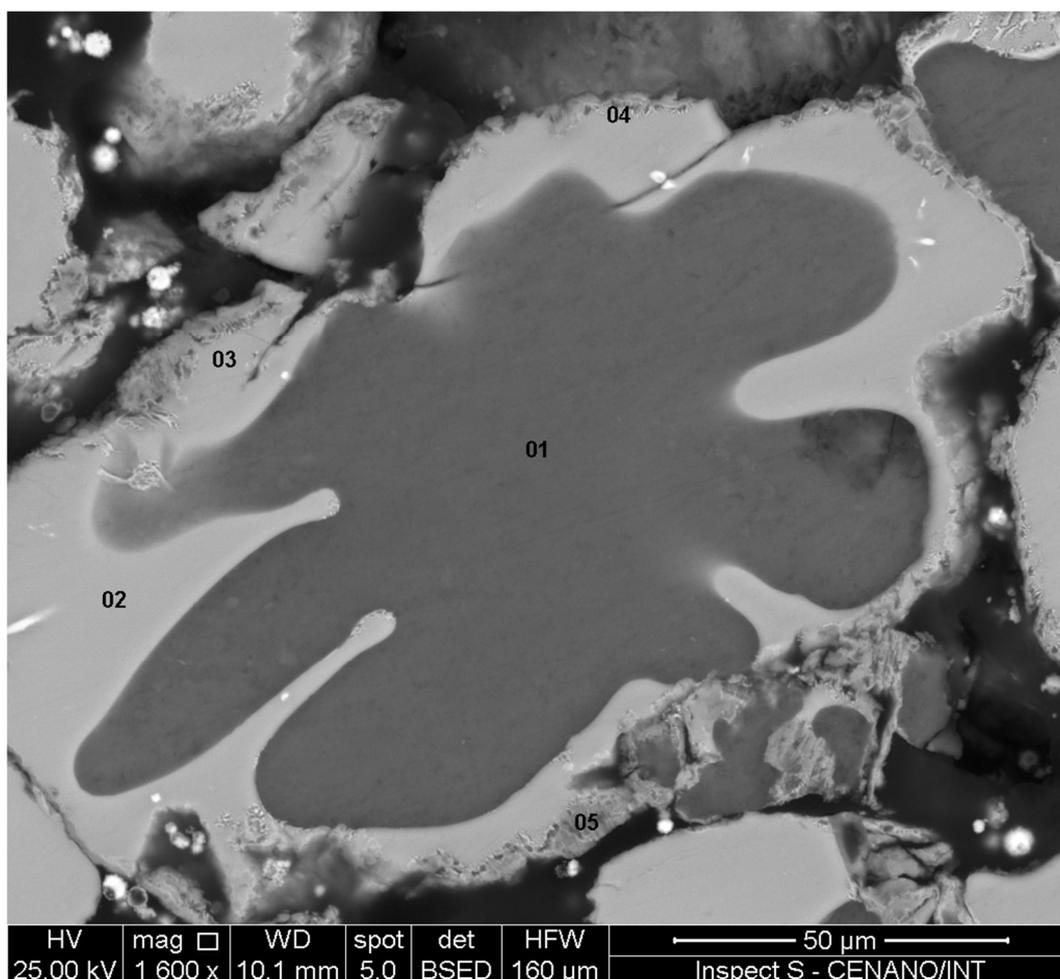


Fig. 33-Região da liga M2 sinterizada a 500 °C e pontos intermetálicos destacados para EDS.

Tabela 13: Percentual atômico (At%) obtido via EDS dos pontos 1, 2, 3, 4 e 5 na Fig. 33.

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
Mg (AT %)	91,98	64,62	69,12	70,71	77,37
Zn (AT %)	8,02	34,88	28,57	27,29	18,14
Ca (AT %)	-----	0,49	0,67	0,47	0,59
O (AT %)	-----	-----	1,64	1,53	3,89
Al (AT %)	-----	-----	-----	-----	-----
Si (AT %)	-----	-----	-----	-----	-----

A Fig. 34, apresenta as morfologias microestruturais representativas de cada amostra da liga M2, sinterizada a 400°C (Fig. 34 (a)), 450°C (Fig. 34 (b)) e 500°C (Fig. 34 (c)). Nota-se, claramente, morfologias distintas para uma mesma mistura de pós sinterizados em diferentes temperaturas.

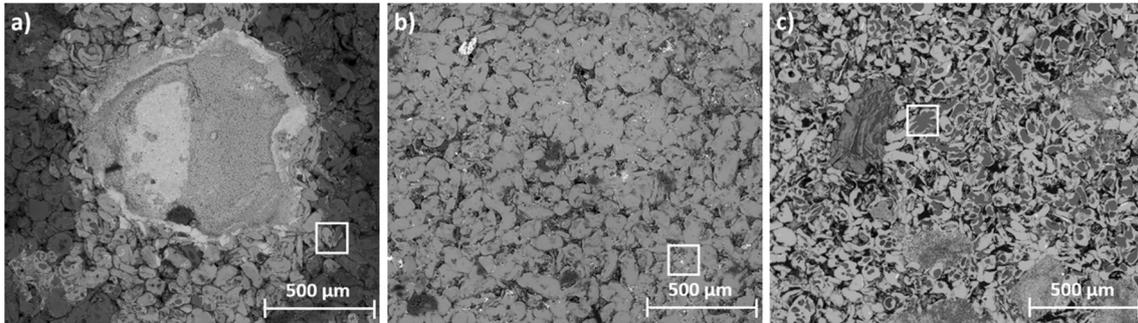


Fig. 34-Liga M2 sinterizada respectivamente a 400 °C (a), 450 °C (b) e 500 °C.

Apesar da solubilidade máxima do Zn no Mg em ligas binárias ser de 6,2% em peso e acontecer próxima a temperatura de 350°C, os grãos formados em maiores temperaturas de sinterização (500°C) parecem ter recebido maior influência do Zn e um refinamento destes pôde ser verificado (Fig. 34 (c)). Isso se deve, possivelmente, a uma maior difusividade do Zn em maiores temperaturas, e ao fato da presença do Ca na mistura, elevar a temperatura de fusão da liga formada. A distribuição do Zn no mapeamento realizado nas amostras em diferentes temperaturas de sinterização demonstra este efeito (Fig. 35). Note que na amostra sinterizada a 400°C, o Zn parece estar mais concentrado em regiões específicas da amostra do que nas demais temperaturas. Na temperatura de 500°C, o Zn parece estar bem melhor distribuído na liga formada.

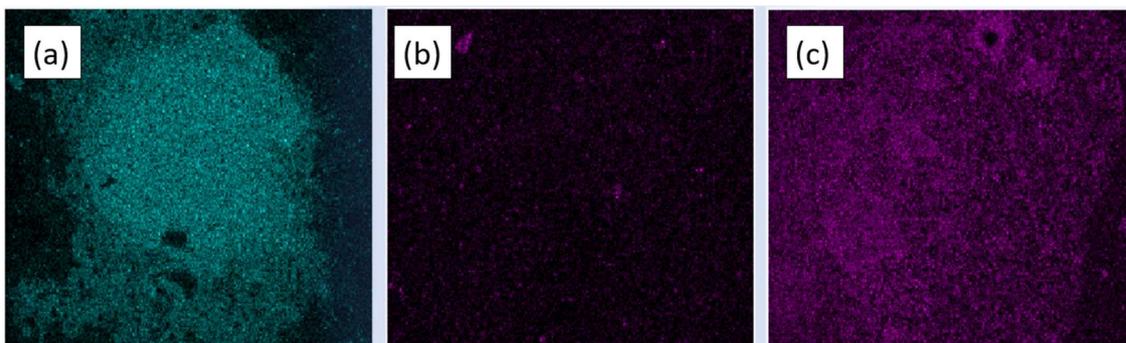


Fig. 35-Mapeamento do Zn na liga M2 sinterizada a 400 °C (a), 450 °C (b) e 500 °C (c).

Adicionalmente, as análises de EDS em regiões específicas nos grãos formados em diferentes temperaturas demonstram uma maior distribuição do Zn, proporcionalmente ao incremento de temperatura, como se verifica na temperatura de 400°C (Fig. 28), na temperatura de 450°C (Fig. 30) e para a temperatura de 500°C (Fig. 32). Espera-se então, que a formação de soluções sólidas que poderão levar ao fortalecimento da liga vá se manifestar, mais fortemente, nas ligas sinterizadas a maiores temperaturas.

Como comentado na bibliografia apresentada neste trabalho, o Cálcio também pode influenciar no refinamento dos grãos nas ligas de Mg. Entretanto, o mesmo somente se manifestou, de forma mais evidente, na amostra sinterizada a 500°C, como se pode observar nos mapeamentos realizados (Fig. 32 (b)). Tal fato pode justificar o aparente refinamento dos grãos na temperatura de 500°C, comparativamente às outras temperaturas avaliadas. A máxima solubilidade do Ca nas ligas binárias de Mg se dá a temperaturas próximas a 540°C e no máximo 1,34% em peso (capítulo 3.5). A ausência do Ca nas temperaturas de sinterização de 400°C e 450°C pode ser justificada pelo maior distanciamento destas, da temperatura de máxima solubilidade, o que pode provocar uma menor difusividade deste elemento na liga formada.

A presença e distribuição do Mg na liga formada em diferentes temperaturas de sinterização também foram verificadas conforme Fig. 36. Nelas se pode observar o processo de refinamento dos grãos bem como a maior difusividade do Zn conforme o aumento da temperatura de sinterização adotada.

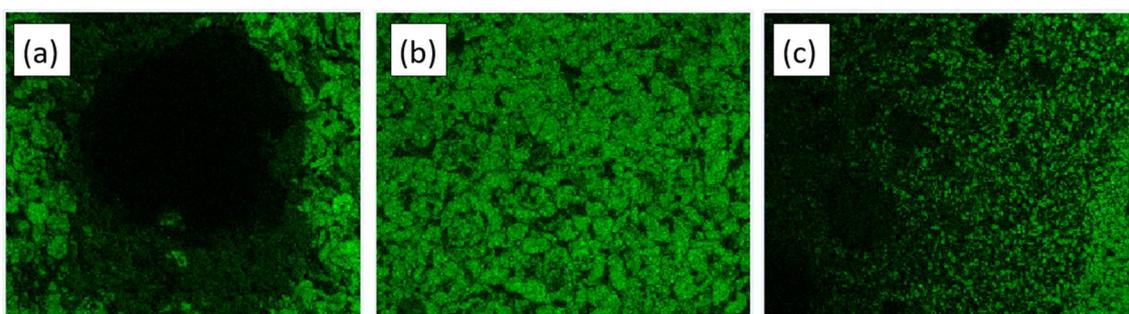


Fig. 36-Mapeamento do Mg na liga M2 sinterizada a 400 °C (a), 450 °C (b) e 500 °C (c).

Evidentemente, a presença de Zn e Ca na liga formou soluções sólidas na matriz de Mg, principalmente nas amostras sinterizadas a 500°C, o que permitiu a formação de precipitados na microestrutura. As estruturas eutéticas lamelares foram, na sua maioria, distribuídas dentro do limite do grão e menos distribuídas nas áreas interdendríticas.

5.5.4-Identificação dos microconstituintes.

Considerando a composição da liga M2 (Mg-29Zn-2Ca), as fases secundárias sugeridas seriam, principalmente, Mg_4Zn_7 , Mg_7Zn_3 e Mg_2Zn_{11} . Contudo, a presença do Ca na liga também pode contribuir para a formação de fases Mg-Zn-Ca com composições distintas como $Ca_2Mg_6Zn_3$. O tipo da segunda fase pode estar relacionado com a razão atômica Mg/Zn em ligas baseadas em Mg-Zn-Ca, onde a razão atômica de Mg/Zn maior que 1,25 geralmente leva à fase que consiste na solução sólida α -Mg e fase Mg-Zn-Ca ($Ca_2Mg_6Zn_3$) (Z. Li et al. 2008).

A influência do Ca na microestrutura da liga preparada neste estudo afetou o aspecto lamelar eutético da microestrutura da liga. Zhang e colaboradores, (B. P. Zhang, Wang, e Geng 2011) confirmaram esta tendência, alterando o teor de Ca em ligas Mg-Zn-Ca e avaliando suas morfologias microestruturais através de análises de MEV. Observaram que, à medida que o teor de Ca aumentava na composição da liga, a forma da segunda fase mudava de poligonal, para pequenas partículas arredondas e ainda para uma estrutura lamelar quando o teor de Ca era significativamente mais elevado. A estrutura lamelar da amostra M2 sinterizada a 500°C, confirma o efeito combinado do Ca na liga, o que pode favorecer a formação de diferentes fases e morfologia, influenciando nas propriedades mecânicas e de biocompatibilidade. No entanto, um estudo mais aprofundado destas suspeitas está para além do contexto deste estudo e poderá ser realizado em novas investigações. Na Fig. 33, os pontos identificados como 1 (dentro do grão) e 3 (na borda do grão) destacados, apresentam composição química determinadas por EDS. O resultando da razão atômica do Mg/Zn no ponto 2 é de $\sim 1,85$ que está próxima da composição da fase Mg_7Zn_3 ou Mg_2Zn_{11} . Para os pontos 3, 4 e 5, a presença de Ca pode levar as fases secundárias Mg_7Zn_3 e Mg_2Zn_{11} transformarem-se em fases Mg-Zn-Ca ($Ca_2Mg_6Zn_3$), distribuídas ao longo dos limites dos grãos.

Tendo como referência a Fig. 4 apresentadas na revisão bibliográfica deste trabalho, os possíveis microconstituintes da liga estudada, nas diferentes temperaturas avaliadas, se formarão na região eutética, como apresentado na Fig. 37, onde se predominam as fases Mg-Hcp, $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} , Mg_2Zn_3 e $Ca_2Mg_6Zn_3$. Existe também a possibilidade de formação de fases na região semi-peritética descritas como $Mg_{51}Zn_{20}$, $Ca_2Mg_5Zn_{13}$ e $Mg_{12}Zn_{13}$. A tabela 2 apresentada, reforça que as fases de equilíbrio estão próximas a E1 (eutética) e U1 (semi-peritética) variando de acordo com as temperaturas adotadas e composição da liga.

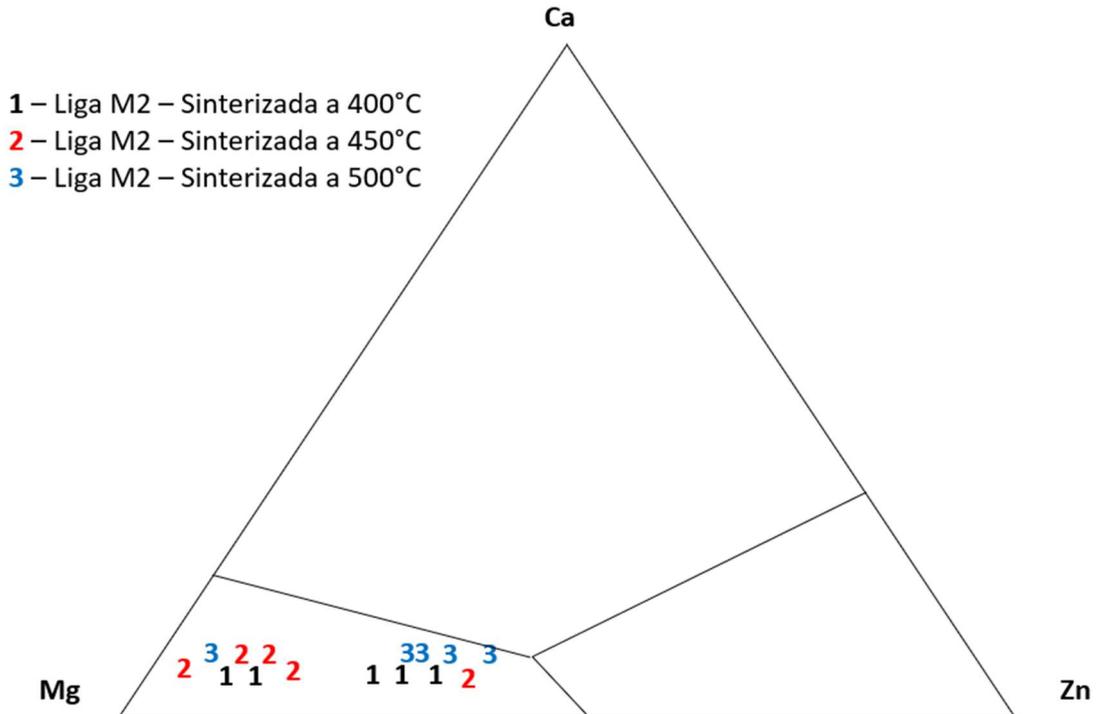


Fig. 37-Microconstituents formados de acordo com as temperaturas de sinterização adotadas.

5.5.5-Microconstituents da liga M1.

Amostras sinterizadas a 580 °C das ligas M1, foram analisadas em regiões específicas, com objetivo de se identificar os microconstituents de cada região (Fig. 38). A Tabela 14 resume o percentual atômico (AT%) obtido via espectroscopia de RX por dispersão de energia (EDS) dos pontos destacados na Fig. 38.

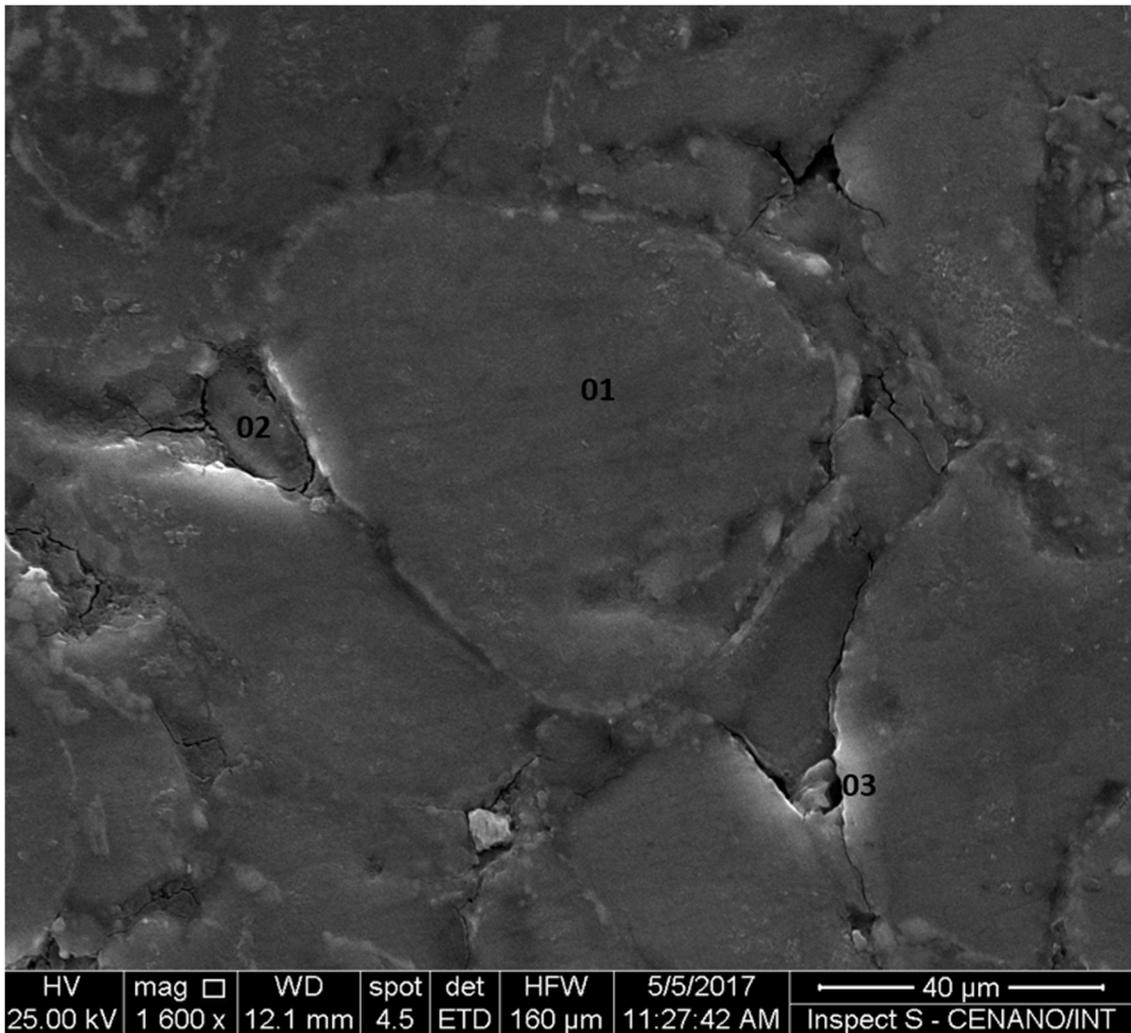


Fig. 38-Região da liga M1 sinterizada a 580 °C e pontos intermetálicos destacados para EDS.

Tabela 14: Percentual atômico (AT%) obtido via EDS dos pontos 1,2 e 3 na Fig38.

Elementos	Ponto 01	Ponto 02	Ponto 03
Mg (AT %)	83,97	86,51	60,22
Zn (AT %)	-----	4,67	15,95
Ca (AT %)	-----	-----	-----
O (AT %)	16,03	8,81	9,63
Al (AT %)	-----	-----	14,19
Si (AT %)	-----	-----	-----

5.5.6-Microconstituintes da liga M2.

Amostras sinterizadas a 580 °C das ligas M2, também foram analisadas em regiões específicas (Fig. 39).

A Tabela 15 resume o percentual atômico (AT%) obtido via espectroscopia de RX por dispersão de energia (EDS) dos pontos destacados na Fig. 39.

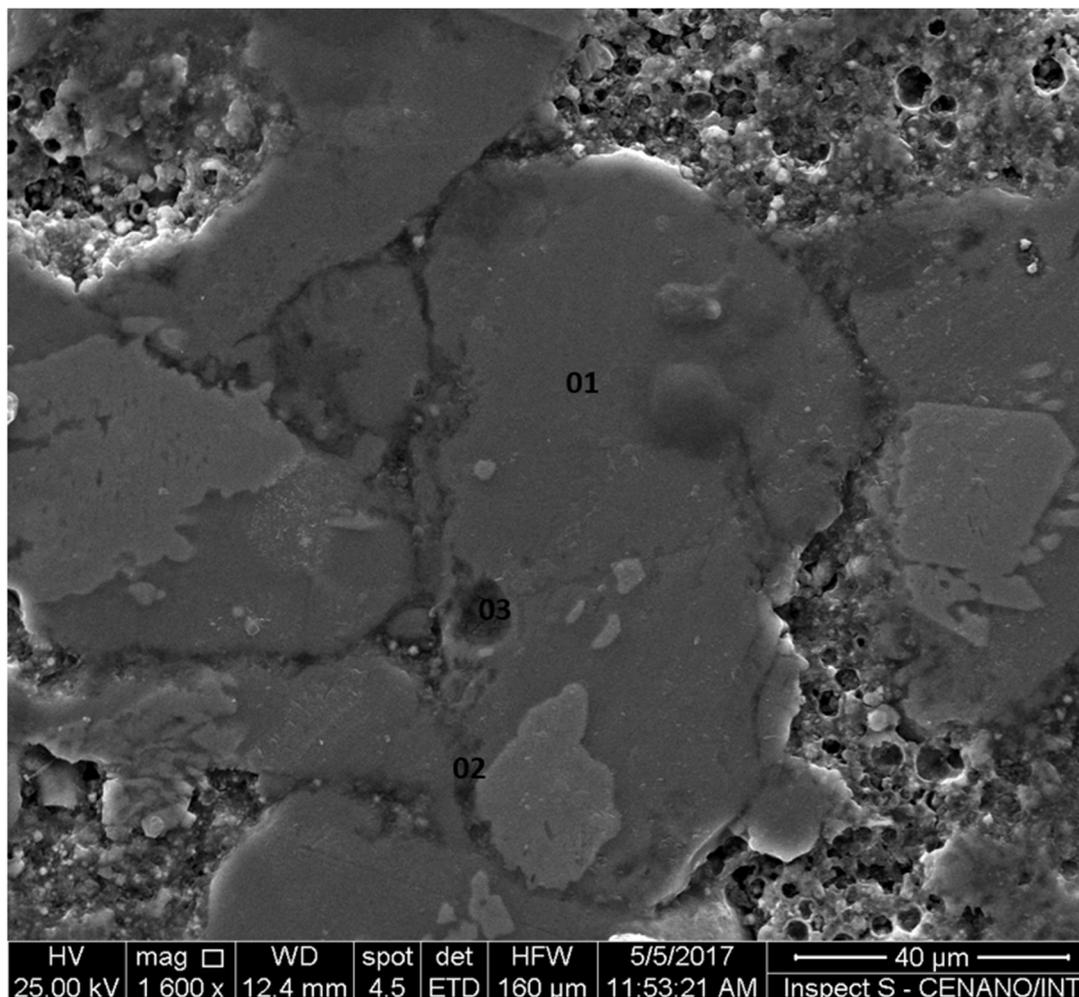


Fig. 39-Região da liga M2 sinterizada a 580 °C e pontos intermetálicos destacados para EDS.

Tabela 15: Percentual atômico (AT%) obtido via EDS dos pontos 1, 2 e 3 na Fig. 39.

Elementos	Ponto 01	Ponto 02	Ponto 03
Mg (AT %)	60,84	58,06	66,41
Zn (AT %)	39,16	29,47	21,92
Ca (AT %)	-----	0,47	-----
O (AT %)	-----	9,73	11,11
Si (AT %)	-----	2,26	-----

5.5.7-Microconstituintes da liga M3.

Amostras sinterizadas a 580 °C das ligas M3, foram analisadas em regiões específicas, destacadas (Fig. 40). A Tabela 16 resume o percentual atômico (AT%) obtido via (EDS) dos pontos 01, 02 e 03 destacados na Fig. 40.

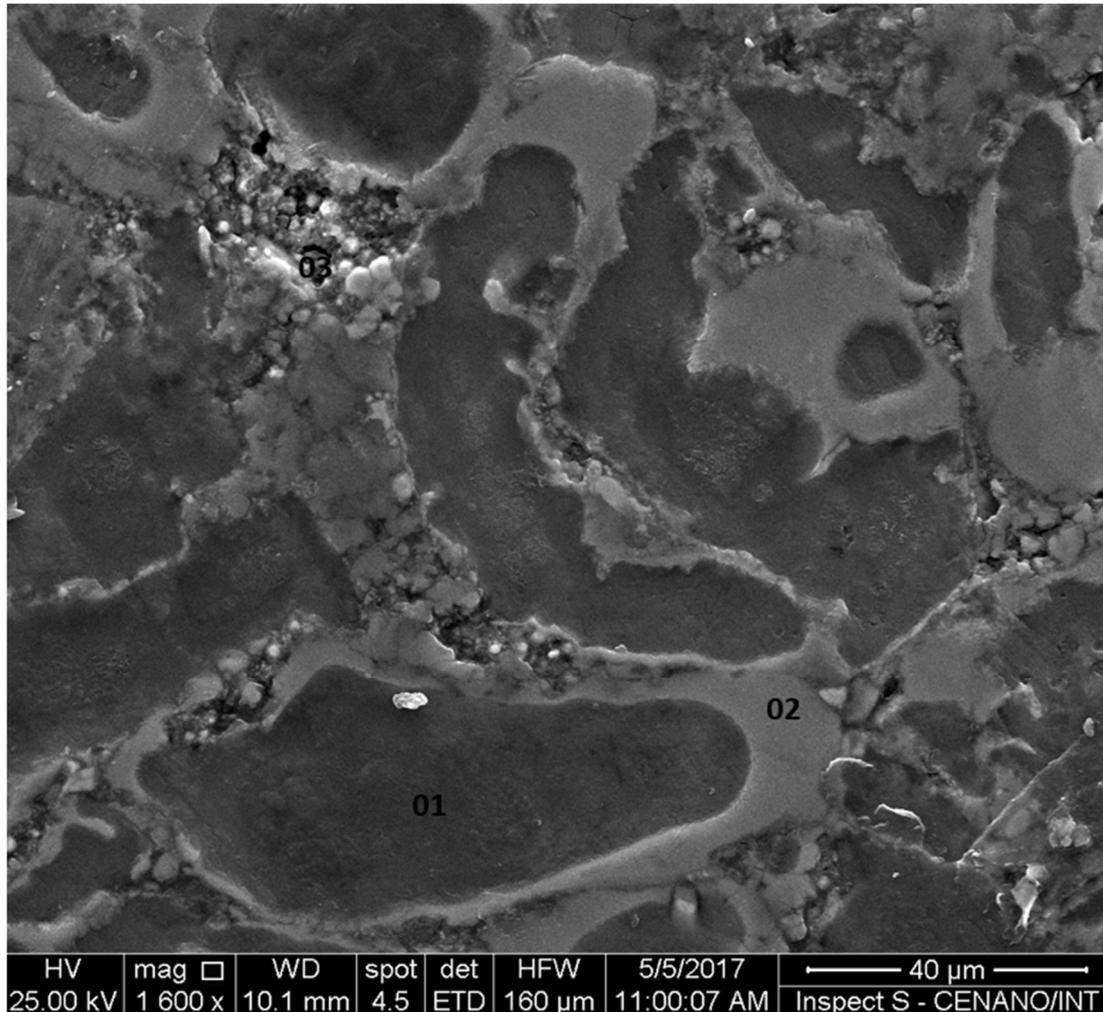


Fig. 40-Região da liga M3 sinterizada a 580 °C e pontos intermetálicos destacados para EDS.

Tabela 16: Percentual atômico (AT%) obtido via EDS dos pontos 1, 2 e 3 na Fig. 40.

Elementos	Ponto 01	Ponto 02	Ponto 03
Mg (AT %)	94,83	67,07	62,63
Zn (AT %)	5,17	32,06	26,05
Ca (AT %)	-----	0,32	-----
O (AT %)	-----	-----	9,47
S (AT %)	-----	-----	0,62
Si (AT %)	-----	-----	1,13

Seguindo a mesma análise feita no subcapítulo 5.5.4 (Identificação dos microconstituintes) quando as temperaturas de sinterização foram alteradas para a liga M2 e os microconstituintes posicionados no gráfico de transformação de fases ternário de Mg-Zn-Ca. Os possíveis microconstituintes das ligas M1, M2 e M3 estudadas, se formarão, parte na região eutética, E1 e parte na região como apresentado na Fig. 41, onde se predominam as fases Mg-Hcp, MgZn₂, Mg₂Zn₁₁, Mg₂Zn₃ e Ca₂Mg₆Zn₃. Existe também a possibilidade de formação de fases na região semi-peritética descritas como Mg₅₁Zn₂₀, Ca₂Mg₅Zn₁₃ e Mg₁₂Zn₁₃. A Tabela 2 apresentada, reforça que as fases de equilíbrio estão próximas a E1 (eutética) e U1 (semi-peritética).

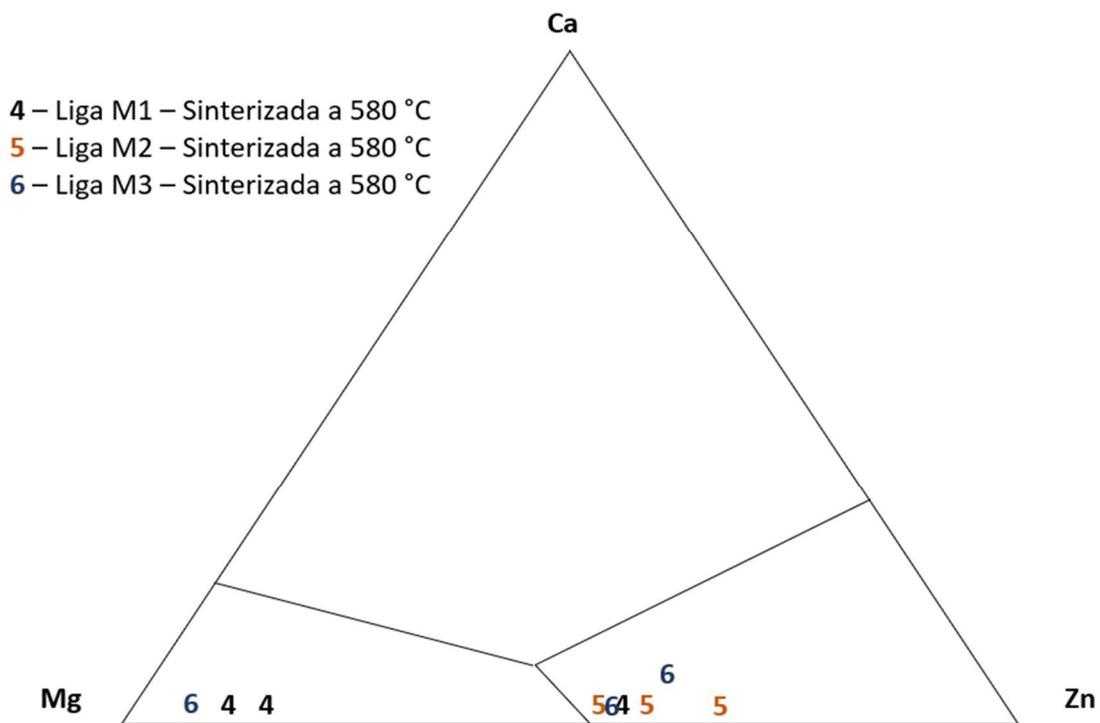


Fig. 41-Posicionamento das fases formadas das ligas M1, M2 e M3 sinterizadas a 580 °C.

Dhyah Annur et al (Annur et al. 2016b) já havia identificado a presença destas fases em ligas de Mg-Zn-Ca confeccionadas a partir da técnica de metalurgia de pó. Naquele estudo, houve a comprovação da melhor eficiência das ligas com maior percentual de Zn e Ca, não só com relação às propriedades mecânicas de compressão, como também frente a corrosão, devido à formação de α -Mg, MgO e fases intermetálicas Mg₂Zn₁₁ e Ca₂Mg₅Zn₁₃.

5.6-Ultra-micro-dureza Vickers

Como já relatado em diferentes trabalhos (Aksakal e Hanyaloglu 2008b), (Cha et al. 2013), (Fei et al. 2013b), uma das vantagens das ligas de magnésio em comparação com outros materiais como aço inoxidável, titânio e ligas de cobalto-cromo é o fato de terem seus módulos de elasticidade muito próximo aos ossos do ser humano, o que é muito importante para evitar o fenômeno de “stress shielding” durante o período de reconstrução óssea da fratura (Wen et al. 2002). Considerando diferentes aspectos das propriedades mecânicas das ligas de magnésio, a dureza da superfície pode fornecer uma indicação importante da resistência da liga. Para este estudo, a resistência da liga foi avaliada mecanicamente usando um testador de dureza Vickers em temperatura ambiente.

Para cada liga de magnésio, foram realizados cinco testes individuais e os valores médios considerados para discussão. A título de ilustração, as morfologias de indentação obtidas para as ligas M1, M2 e M3 são apresentadas nas Fig. 42 (a), (b) e (c), respectivamente.

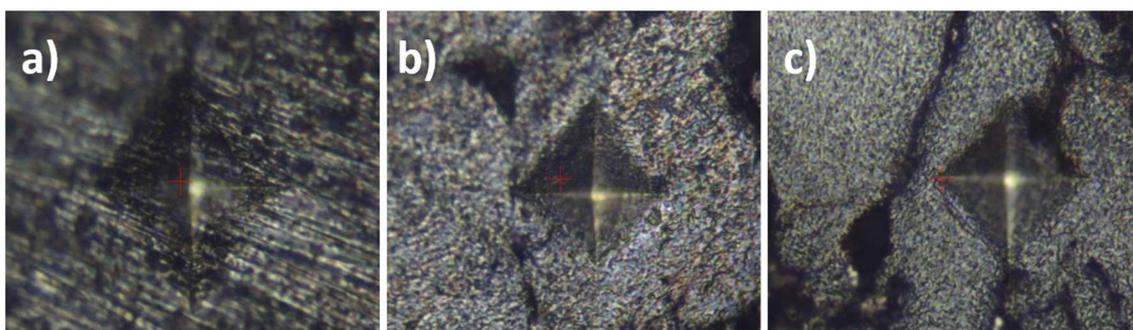


Fig. 42-Morfologia de indentação das ligas M1 (a), M2 (b) e M3 (c) (ampliação de 50X).

Os valores médios de cinco curvas individuais de carga de penetração (mN) em função da profundidade (μm) nas amostras das ligas fabricadas são apresentados na Fig. 43.

De uma forma geral, as ligas que foram fabricadas com nível de compactação em 276MPa (M1, M2 e M3) apresentaram maior resistência à penetração do indentador do que as ligas fabricadas com nível de compactação em 138MPa (M4, M5 e M6). Assume-se que ao aumentar a pressão de compactação, uma maior área de contato entre os pós utilizados para a fabricação das ligas é gerada e, por conseguinte, favorecendo maior adesão entre eles no processo de sinterização, permitindo uma melhor ligação (pescoçamento) (Schaper et al. 2019), (Kulyasova et al. 2014).

Os resultados atestam a melhor resistência à penetração da liga M3 quando comparados com todas as demais. A evidência utilizada para esta afirmação está relacionada à menor profundidade de penetração nas amostras M3 com a mesma carga máxima aplicada, seguida pelas amostras M2 e, em seguida, M4, M1, M5 e finalmente, a M6. Quando se isola por nível de compactação, M1, M2 e M3 (276MPa) e M4, M5 e M6 (138MPa) as amostras M4, M5 e M6 não apresentaram mesma tendência que as M1, M2 e M3 onde as ligas com maior teor de Zn e Ca em sua composição apresentaram maior resistência.

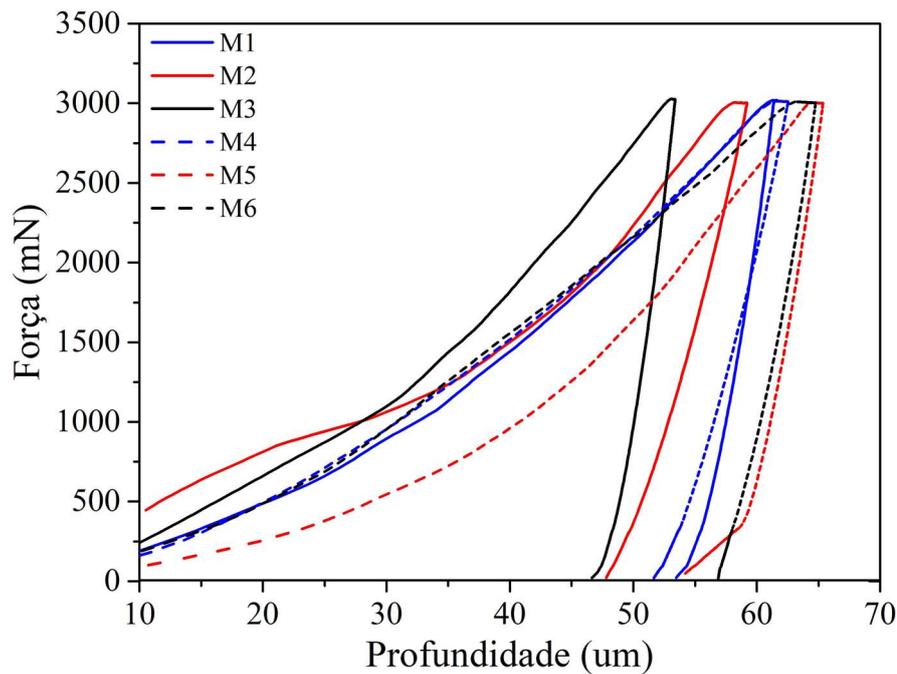


Fig. 43-Curvas médias de penetração (ultra-micro dureza) para ligas M1, M2, M3, M4, M5 e M6.

Os valores médios alcançados pelas análises de ultra-micro dureza foram $35,3\text{HV} \pm 1,5$, $41,7\text{HV} \pm 2,9$ e $46,4\text{HV} \pm 1,7$, respectivamente, para as ligas M1, M2, M3. E para as ligas M4, M5 e M6, os valores de ultra-micro dureza apresentaram valores médios de $36,8\text{HV} \pm 1,2$, $31,2\text{HV} \pm 1,6$ e $31,9\text{HV} \pm 2,3$, respectivamente (Fig. 44). É importante salientar o aumento de reforço das ligas com maior teor de Zn e Ca em sua composição, principalmente nas ligas M2 e M3. As ligas M5 e M6 apresentaram valores inferiores de ultra-micro dureza Vickers, sugerindo uma influência limitada dos teores de Zn e Ca em sua matriz, possivelmente, como já relatado, relacionado ao nível de compactação adotado.

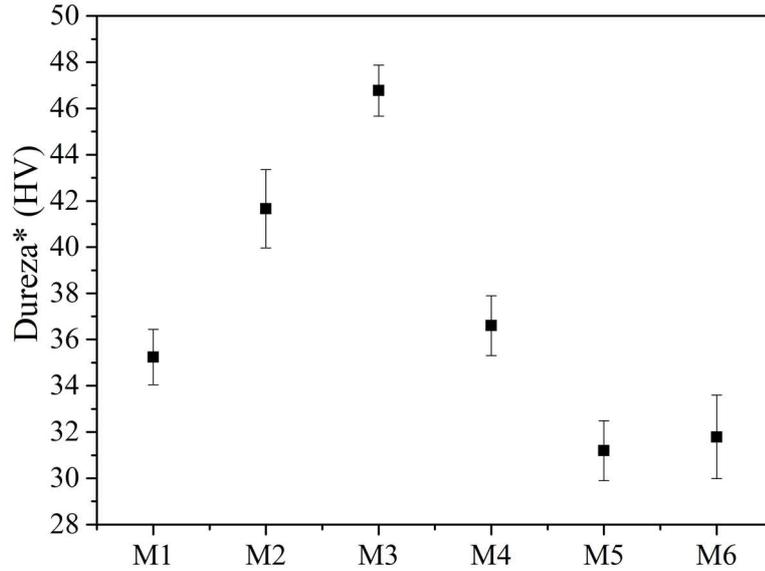


Fig. 44-Valores de ultra-micro dureza (Vickers) para ligas M1, M2, M3, M4, M5 e M6.

O valor de H_{it} tem correspondência com o limite de escoamento dos materiais e foi verificado para cada liga. Os valores médios do H_{it} alcançados foram de $373 \text{ N/mm}^2 \pm 11$, $438 \text{ N/mm}^2 \pm 14$ e $483 \text{ N/mm}^2 \pm 24$, respectivamente, para as ligas M1, M2, M3. Para as ligas M4, M5 e M6, os valores médios de H_{it} foram de $383 \text{ N/mm}^2 \pm 12$, $327 \text{ N/mm}^2 \pm 10$ e $339 \text{ N/mm}^2 \pm 15$, respectivamente (Fig. 45).

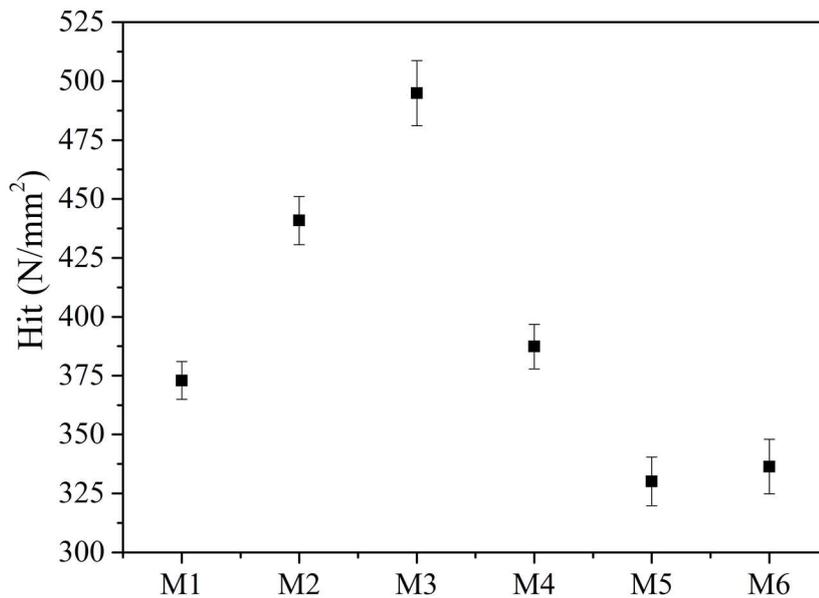


Fig. 45-Valores de H_{it} para ligas M1, M2, M3, M4, M5 e M6.

O módulo elástico das ligas fabricadas é apresentado na Fig. 46. Pelos valores levantados, todas as ligas fabricadas para este estudo poderiam ser utilizadas para implantes, pois o módulo elástico em média variou de aproximadamente 11,0 GPa \pm 0,7 (M4) a 23,0 GPa \pm 0,4 (M3), sendo estes valores muito próximos aos módulos elásticos apresentados pelos ossos humanos (Tabela 1). Os demais valores das ligas foram; 17,5 GPa \pm 0,8 (M1), 11,3 GPa \pm 0,3 (M2), 14,2 GPa \pm 0,3 (M5) e 14,4 GPa \pm 0,6 (M6).

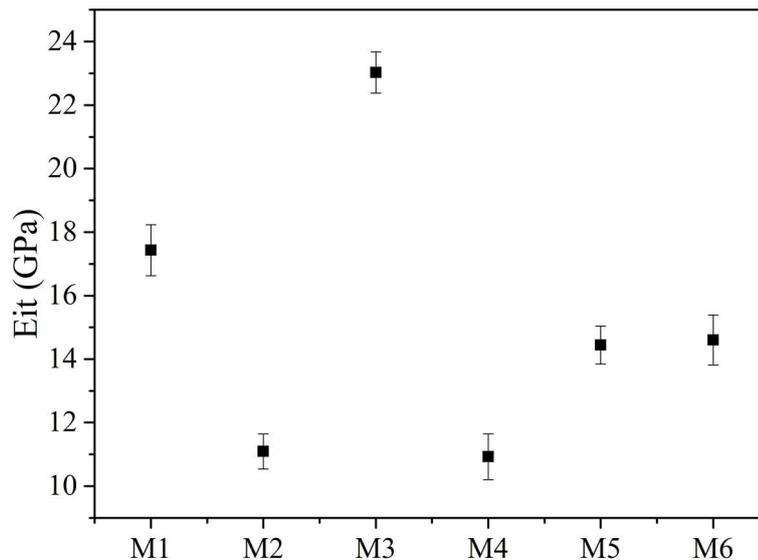


Fig. 46-Valores de Módulo Elástico (GPa) para ligas M1, M2, M3, M4, M5 e M6.

A melhor resistência mecânica das ligas M1, M2 e M3 pode estar associada ao maior refinamento dos grãos e à maior quantidade de segundas fases com a adição de Zn e Ca às composições de ligas de Mg (Cha et al. 2013). Os elementos Zn e Ca podem afetar o refinamento do grão durante o processo de solidificação na sinterização da fase líquida. De fato, considerando o mecanismo do fator de restrição de crescimento (GRF) quanto maior o valor de GRF, maior será a eficiência do refinamento. O GRF é uma medida do poder segregador de um elemento durante a solidificação. O valor de GRF para Zn e Ca é de até 5,31 e 11,94, respectivamente, portanto, Zn e Ca desempenham papéis importantes no controle do crescimento dos grãos nucleados e em nucleação adicional. O elemento Ca possui maior eficiência de refinamento pois possui um GRF significativamente alto, o que fortalece a interface sólido-líquido dos novos grãos, impedindo ou, dificultando, seu crescimento e dissolução e provocando a formação de segundas fases (Cha et al. 2013), (N. Li e Zheng 2013).

Isso é consistente com a literatura (Cha et al. 2013) onde se comprova que a segregação do Ca para os limites dos contornos de grão, restringe seu crescimento e, portanto, provocava refinamento. Zn e Ca segregam fortemente no derretimento e causam intenso resfriamento constitucional em uma camada de difusão antes da interface sólido / líquido, promovendo a nucleação e restringindo o crescimento de grãos. O enfraquecimento das texturas e grãos finos está relacionado à nucleação de recristalização estimulada por partículas e ao aparecimento da fase dessolventizante, que restringe o crescimento dos grãos recristalizados dinâmicos (N. Li e Zheng 2013), (Gu et al. 2010). Os grãos mais finos e o enfraquecimento da textura resultam em boa combinação de propriedades mecânicas. Em adicional, a baixa ductilidade do magnésio associada às características inerentes à estrutura do HCP, não possui sistemas de escorregamento ativos à temperatura ambiente (Bian et al. 2016). Esta característica, torna as ligas de magnésio muito mais sensíveis aos tamanhos de grãos. Nota-se uma tendência neste sentido (menores tamanhos de grãos/maiores resistências, principalmente para as ligas M1, M2 e M3).

A Tabela 17 sumariza os resultados mais relevantes de resistência e compara com resultados de outros estudos e os ossos.

Tabela 17: Resistência das ligas segundo análise de ultra-micro dureza.

Liga	H_{it} (N/mm²)	HV*	E (GPa)
Osso ⁽¹⁾	130 - 180	26,2 – 42,1	3 - 20
M1	373 ± 11	35,3 ± 1,5	17,5 ± 0,8
M2	438 ± 14	41,7 ± 2,9	11,3 ± 0,3
M3	483 ± 24	46,4 ± 1,7	23,0 ± 0,4
M4	383 ± 12	36,8 ± 1,2	11,0 ± 0,7
M5	327 ± 10	31,2 ± 1,6	14,2 ± 0,3
M6	339 ± 15	31,9 ± 2,3	14,4 ± 0,6
AZ31 ⁽²⁾	92,6 – 102,5	60,0 – 70,2	
ZM20 ⁽³⁾	538,7 – 558,5	49,8 – 51,6	32,1 – 32,7

(1) (Lu et al. 2013)

(2) (Almeida et al. 2020)

(3) (Fernandes et al. 2020)

5.7-Testes Eletroquímicos

5.7.1 Potencial de corrosão em circuito aberto (OCP).

Todas as três ligas apresentaram um potencial de corrosão muito rápido e seu potencial máximo e estável foi alcançado após pouco tempo de exposição no SBF (Fig. 47). Para a liga M1 (Fig. 47, curva azul), o potencial de corrosão começou em cerca de -1850 mV, atingindo um valor estável em -1712mV em aproximadamente 200 segundos. Comportamento semelhante foi observado para a liga M2 (Fig. 47, curva vermelha), que passa de -1700 a -1596mV em cerca de 300 segundos e a liga M3 (Fig. 47, curva preta) de -1510 a -1483mV em cerca de 350 segundos. Por essa análise, supõe-se ser este, o tempo para a formação de filmes passivos nas superfícies das ligas estudadas, quando estiverem em contato com os fluidos corporais. Após a formação do filme passivo, é comum observar uma flutuação do potencial devido à ocorrência de corrosão por pites e efeito autolimitado da corrosão por pites nas superfícies das amostras (N. Li e Zheng 2013). Entretanto, o efeito da flutuação do potencial de corrosão foi mínimo para as três ligas avaliadas e o filme de passivação pareceu fraco, não oferecendo proteção suficiente à superfície da liga contra ataques de corrosão. Entretanto, o filme passivo mais forte formado na superfície das ligas foi o da liga M3, seguido das ligas M2 e M1.

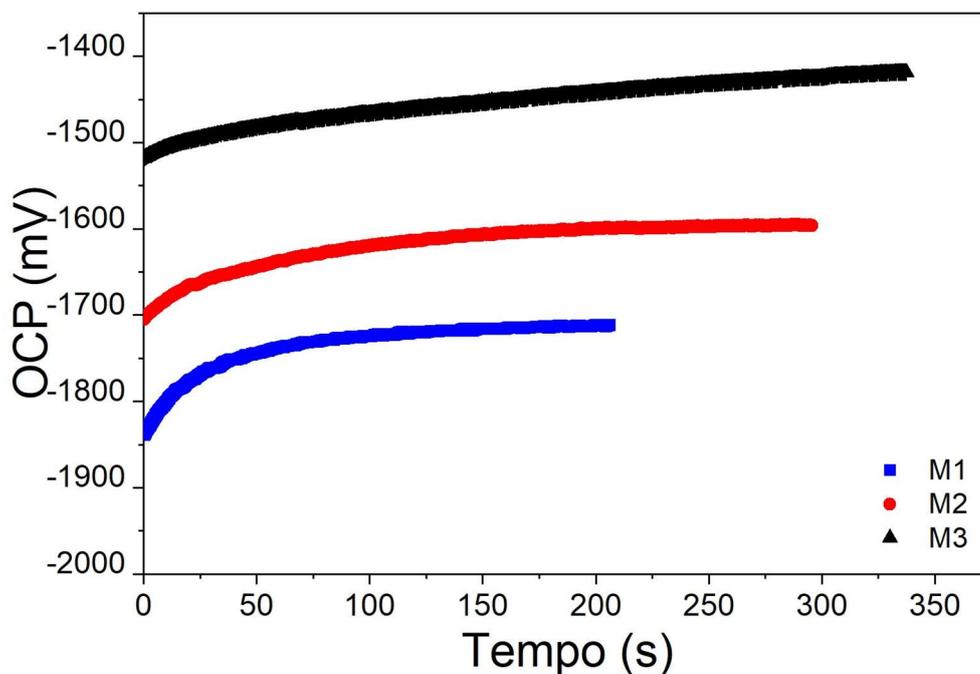


Fig. 47-OCP para as ligas M1, M2 e M3 na solução de Kokubo a 37 °C.

5.7.2-Curva de polarização potencial-dinâmica (PPC)

Os valores médios da curva de polarização potencial-dinâmica para as ligas M1, M2 e M3 são apresentados na Fig. 48.

As amostras exibiram um potencial de corrosão rápido, e o seu potencial máximo e estável foi alcançado após um curto período de exposição na solução fisiológica adotada (Kokubo). As curvas de polarização catódicas representam a evolução do hidrogénio catódico como resultado da redução em água. Ao mesmo tempo, as curvas de polarização anódica representam a dissolução da liga e a tendência de passivação, indicando a formação de películas de óxido na superfície da liga (Du et al. 2018), (Cai et al. 2012), (S. Zhang et al. 2010). Note-se que as formas das curvas são muito semelhantes, no entanto, os potenciais de corrosão são bastante diferentes, dependendo da liga.

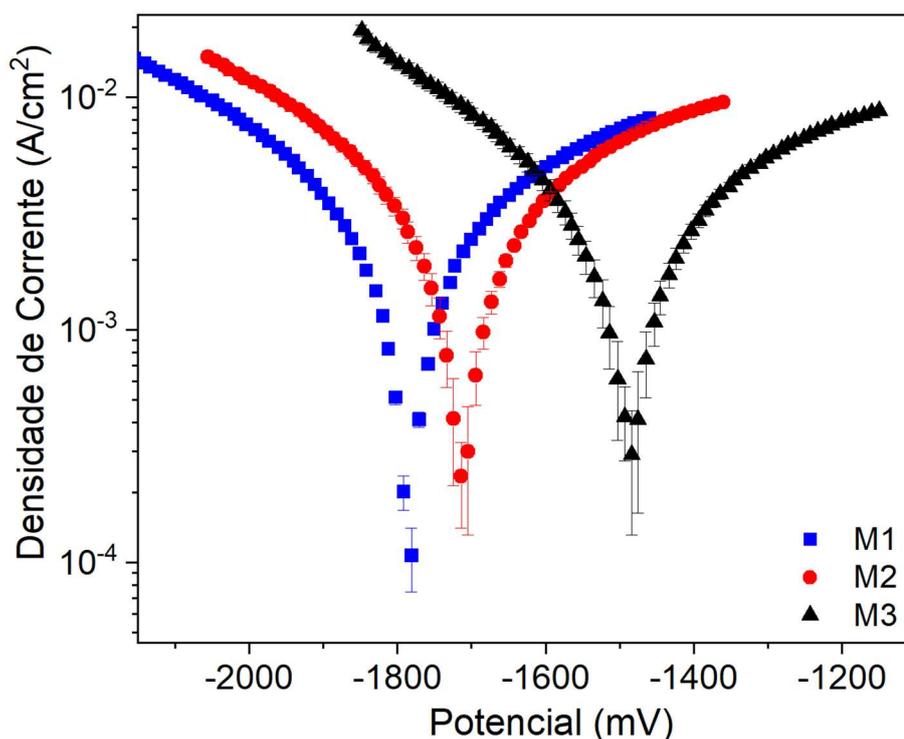


Fig. 48-Curva potencio-dinâmicas das ligas M1, M2 e M3 em solução Kokubo a 37 °C.

O potencial de corrosão obtido para as ligas foi -1781mV para M1 (Fig. 48, em quadrados azuis), -1714mV para M2 (Fig. 48, em círculos vermelhos) e -1484mV para M3 (Fig. 48, em triângulos pretos).

O potencial de corrosão indica que as reações eletroquímicas ocorrem na interface eletrodo/solução, sugerindo que a liga M3 exibiu menor suscetibilidade à reação eletroquímica do que as ligas M2 e M1.

A densidade de corrente de corrosão, j_{corr} , que também é inferido a partir das curvas da Fig. 48, é diretamente proporcional à taxa de corrosão para as ligas M1, M2 e M3, e foram dimensionadas em, respectivamente, 1,29mA/cm², 1,05 mA/cm² e 0,9 mA/cm².

Combinando o E_{corr} mais alto e o j_{corr} mais baixo, espera-se o melhor desempenho de corrosão dos materiais comparativamente. Durante a passivação eletroquímica, à medida que o potencial da amostra de metal aumenta na direção anódica, as taxas de dissolução também aumentam, atingindo um valor máximo e depois diminuindo para um valor muito baixo. Além disso, o aumento potencial tem pouco efeito sobre a corrente na região passiva até a passividade quebrar, onde a corrente aumenta rapidamente com o potencial. Portanto, pode-se observar que a curva anódica da liga M3 (Fig. 48 em triângulos pretos) apresentou melhor processo de passivação, indicando melhor efeito de passivação quando comparada às demais ligas.

5.7.3 - Taxa de degradação das ligas.

A taxa de degradação ou taxa de corrosão das ligas também pode ser avaliada monitorando a evolução do hidrogênio no ambiente pela quantidade de magnésio liberada devido à formação de hidróxido de magnésio. Os parâmetros monitorados são o peso de magnésio (em miligramas) da área corroída e o tempo de exposição da amostra ao ambiente fisiológico simulado, que fornece valores expressos em mg/cm²/dia (Lu et al. 2013), (S. Zhang et al. 2010), (Peron et al. 2020). O mecanismo dessas medições e sua preparação são fáceis de entender, assumindo a química da corrosão do magnésio em ambiente aquoso, conforme descrito nas equações: (12), (13) e (14).



A reação geral pode ser representada pela Eq. (15)



A Eq. (13) mostra que um mol de hidrogênio está relacionado a um mol de magnésio dissolvido na solução fisiológica. Considerando que o hidrogênio solubilizado pela solução fisiológica corresponde à mesma quantidade de perda de peso da liga durante o tempo de exposição, esses valores podem ser convertidos em $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$, portanto, considerando os valores obtidos (com unidade convertida) como taxa de degradação.

Para a taxa de degradação em $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$, Eq. (16) foi utilizado.

$$1 \text{ mL de liberação de } \text{H}_2 = 1,083 \text{ mg de Mg degradado} \quad (\text{Eq. 16})$$

Os resultados obtidos são expressos na degradação de magnésio por hora de cada liga estudada até o período total de 240 horas em solução SBF. Para cada liga avaliada, M1, M2 e M3, três amostras foram testadas nas mesmas condições. Pode-se observar a maior taxa de degradação (Fig. 49) nas primeiras 10 horas e, depois disso, a taxa de degradação tende a se estabilizar em diferentes níveis para cada liga.

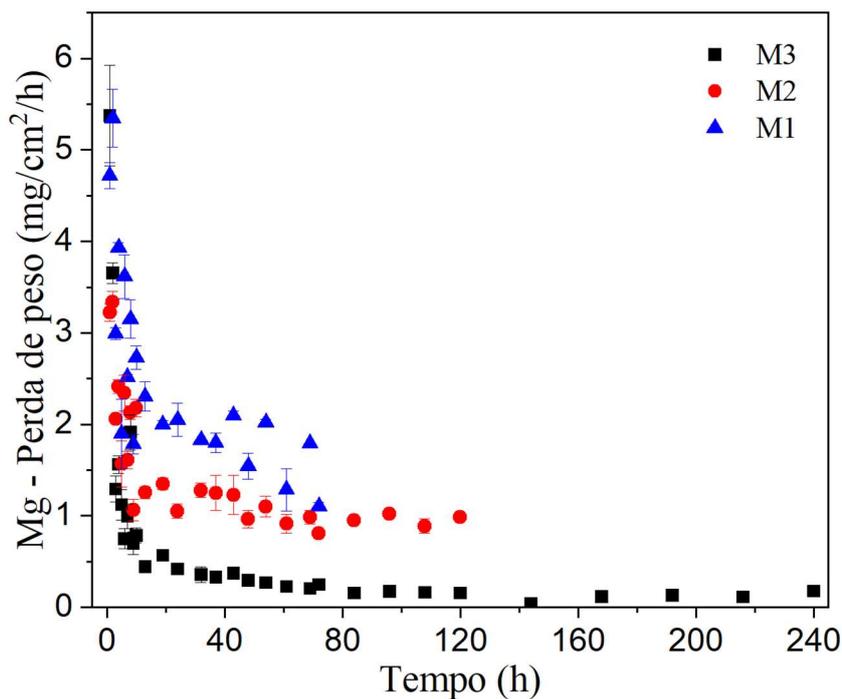


Fig. 49-Taxa de degradação da liga ($\text{mg}/\text{cm}^2/\text{hora}$) M1 (triângulo azul), M2 (círculo vermelho) e M3 (quadrado preto).

Vale ressaltar que as ligas M1 e M2 não suportaram o período total de 240 horas em contato com a solução SBF e foram totalmente degradadas em aproximadamente 72 horas e 120 horas, respectivamente (Fig. 50).

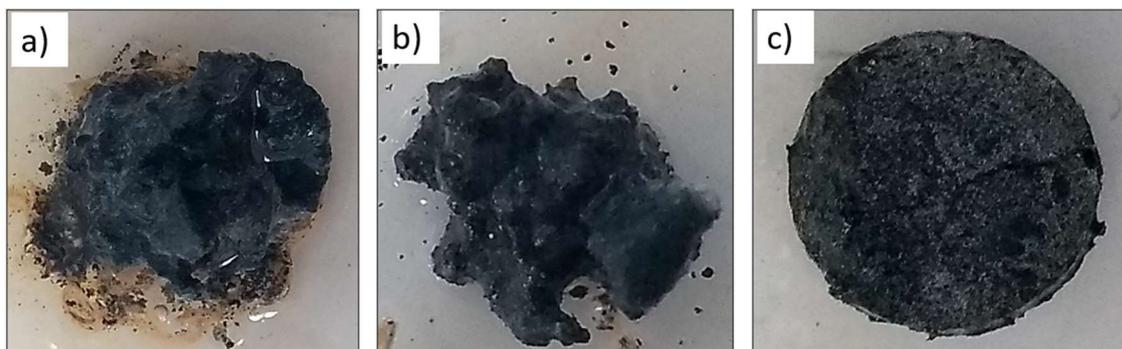


Fig. 50-Degradação das ligas M1 (a), M2 (b) e M3 (c) após 72, 120 e 240 h, respectivamente.

Todas as três amostras de ligas M1 e M2 apresentaram comportamento semelhante, com alto nível de degradação. Isso indicou que as ligas M1 e M2 não exibiram propriedades de corrosão para manter a função estrutural necessária durante o período de consolidação do trauma ósseo fraturado, sem necessidades de melhorias superficiais, tais como revestimentos e tratamentos termomecânicos, para que possam suportar a carga corrosiva em pelo menos 12 semanas, que é o tempo necessário para a consolidação óssea da maioria dos ossos humanos (Witte 2010).

Não obstante, observando o comportamento da liga M3, notou-se que todas as suas três amostras apresentaram baixo nível de degradação, mantendo sua estrutura mecânica durante 240 horas de exposição ao ambiente fisiológico simulado adotado. Considerando apenas as evidências dessa análise, a liga M3 mantém sua função estrutural por muito mais tempo. Após 48 horas de exposição à solução de SBF, sua taxa de degradação estabilizou-se perto de $0,03 \text{ mg/cm}^2/\text{h}$, o que é compatível com estudos anteriores sobre ligas de magnésio com tratamentos mecânicos, térmicos e revestimentos adicionais (Delgado et al. 2017), (Peron et al. 2020), (Lu et al. 2013), (Ding et al. 2019b), (Hou et al. 2019a), (Witte et al. 2008). A hipótese considerada para isso é a maior capacidade de formação de revestimento de passivação nas ligas M3 do que nas ligas M1 e M2. Aparentemente, existe uma formação mais estável, uniforme e contínua de filme de passivação superficial nesta liga, quando comparada às demais.

Devido a isso, a liga M3 apresentou melhor resistência à corrosão, o ataque químico foi reduzido, tornando sua base metálica mais preservada e com menor sensibilidade aos íons Cl^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- e SO_4^{2-} , presentes na solução fisiológica. Tal efeito pode também estar relacionado à microestrutura (organização dos grãos) da liga M3, formada com maior percentual de cálcio e a resistência química obtida devido ao maior teor de zinco em sua composição (Lu et al. 2013). Além disso, a passivação desta liga, parece manter sua degradação de forma contínua e controlada durante o tempo de exposição ao ambiente fisiológico, o que é uma propriedade desejável para sua bioabsorção e aplicação em implantes de auto absorção. A taxa de degradação é muito menor após a vigésima quarta hora de exposição na solução SBF para a liga M3 do que para as amostras M1 e M2 (Fig. 50).

A liga M3 continuou degradada com uma taxa de 1 mg/h após esse período, o que é bom para o desenvolvimento da biodegradação. Pesquisas anteriores já indicaram que o conteúdo de Zn apresenta esse comportamento (Hou et al. 2019b), (Gu et al. 2010), (Chen et al. 2010), (Kubásek e Vojtěch 2012). Existe uma forte relação da resistência à corrosão das ligas, com a presença de Zn nas ligas de magnésio que elevam e fortalecem a distribuição das regiões galvânicas, o que impacta decisivamente em sua taxa de corrosão. Da mesma forma, mas com intensidade diferente, as ligas M2 e M1 continuaram tendo sua taxa de corrosão ocorrendo ao longo do tempo. A liga M1 alcançou 16 mg / h na primeira hora e 9 mg / h após a vigésima quarta hora do tempo de exposição. A liga M2 alcançou uma taxa de corrosão de 12 mg / h na primeira hora e 5 mg / h após as vinte e quatro horas nas mesmas condições. É interessante notar que, mesmo para as ligas M1 e M2, pode ter ocorrido a formação de filme de passivação em suas superfícies com reações de corrosão aceleradas. Aparentemente, seus filmes de passivação podem não ter sido estáveis o suficiente e, durante o tempo de exposição, as taxas de degradação da superfície continuaram a ocorrer em altos níveis.

5.7.4 – Perda de peso acumulada das ligas.

A perda de massa acumulada para cada liga avaliada (mg/cm^2) em função da raiz quadrada do tempo ($\text{h}^{1/2}$) é apresentada na Fig. 51. A unidade de tempo foi adequada para facilitar a avaliação do comportamento de degradação. A linearização das curvas resultou nas equações modeladas com bom índice R. É evidente que a liga M3 apresentou uma menor perda de peso acumulada em comparação com as ligas M1 e M2.

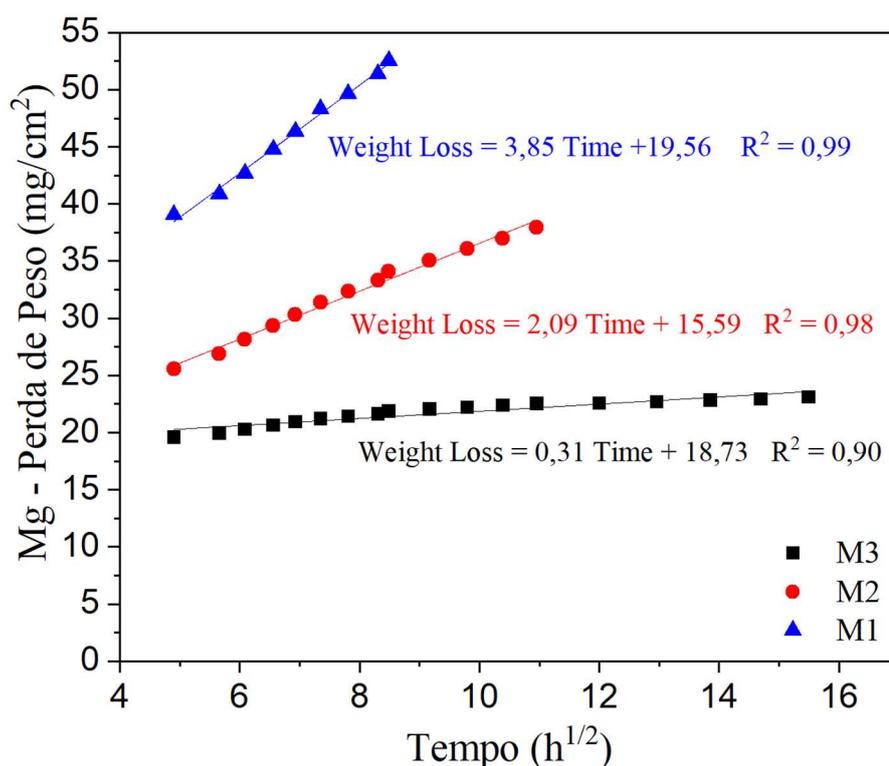


Fig. 51-Perda de peso acumulada (mg/cm²) para as ligas M1, M2 e M3 ao longo do tempo de exposição (h^{1/2}).

De acordo com Lu (Lu et al. 2013), o resultado para ligas puras de magnésio avaliadas em condições similares a este trabalho é próximo a 3,6mg/cm²/dia. A degradação acumulada para a liga M1 após 10 dias (240h) foi de aproximadamente 3,3mg/cm²/dia e para a liga M2 foi de 2,0mg/cm²/dia. Ambas as amostras apresentaram valores de degradação inferiores aos reportados para ligas de magnésio puro. Por outro lado, com uma degradação inicialmente intensa, a liga M3 manteve uma degradação quase estável a partir da vigésima quarta hora e após 240 horas em solução SBF produziu uma taxa de degradação acumulada média de 1,0 mg/cm²/dia (Carvalho et al. 2021). Isso é muito próximo dos valores para as ligas MZX30 recozidas e extrudadas a 420°C e revestidas com hidroxiapatita, que possui propriedades biodegradáveis reconhecidas. A título de comparação, a Tabela 18 apresenta avaliações em corrosão de diferentes implantes biodegradáveis (Mg-4Zn-0,2Mn, AZ31, ZM20) com o Mg-puro e as ligas M1, M2 e M3 (Du et al. 2018), (Peron et al. 2020), (Fernandes et al. 2020).

Tabela 18: Comparação em corrosão de ligas bioabsorvíveis com as ligas M1, M2 e M3 .

Ligas/Avaliações	Mg-puro	Mg-4Zn-0.2Mn	AZ31	ZM20	M1	M2	M3
Tempo (h)	720	960	100	240	240	240	240
Tipo do SBF	Hank	Hank	Kokubo	Kokubo	Kokubo	Kokubo	Kokubo
P_i (mm/year) ⁽¹⁾	2,08	0,68	0,09	0,16	0,29	0,24	0,20
Degradação(mg/cm ² /dia) ⁽²⁾	3,6	0,17	0,6	1,80	3,3	2,0	1,0
Potential (mV)	-1276	-1559	-1830	-1764	-1781	-1714	-1484
Corrente (mA/cm ²)	0,09	3,07 x 10 ⁻³	2,55 x 10 ⁻³	6,88 x 10 ⁻³	1,29 x 10 ⁻³	1,05 x 10 ⁻³	0,09 x 10 ⁻³

(1) Calculado pela curva de polarização dinâmica segundo (Delgado et al. 2017), (Shi e Atrens 2011)

(2) Calculado pela dissolução de H₂ segundo (Lu et al. 2013)

6. CONCLUSÃO

O uso da metalurgia do pó para a confecção de ligas de Mg-Zn-Ca para implantes cirúrgicos bioabsorvíveis é possível e suas características estruturais apresentam vantagens frente a outras técnicas de fabricação de ligas devido a possibilidade de formação de poros.

Neste estudo, foi possível produzir ligas de Mg-Zn-Ca, tais como M1 (Mg₅Zn₁Ca), M2 (Mg₂₉Zn₂Ca) e M3 (Mg₅₄Zn₄Ca).

O conteúdo de Zn e Ca nas ligas de Mg tem impacto significativo na sua microestrutura, e a liga M3 (Mg₅₄Zn₄Ca) exibiu fases mais intermetálicas e lamelares, bem como formação de precipitados, principalmente nos limites dos grãos e regiões dendríticas, com impacto no seu refinamento de grãos e formação de poros.

As fases Mg- α , MgZn₂, Mg₂Zn₁₁, Mg₂Zn₃ e Ca₂Mg₆Zn₃ na região eutética das ligas formadas foram identificadas, além das fases Mg₅₁Zn₂₀, Ca₂Mg₅Zn₁₃ e Mg₁₂Zn₁₃ formadas na região semi-peritética.

A liga M3 (Mg₅₄Zn₄Ca) mostrou-se mais resistente e menos propensa à corrosão acelerada em solução fisiológica simulada, apresentando uma taxa média de degradação de 1,0mg/cm²/dia.

A liga M3 (Mg₅₄Zn₄Ca) apresentou resultados compatíveis com outras ligas de Mg obtidas por distintas técnicas de fabricação, apresentando níveis de resistência mecânica e de taxa de degradação próximas às alcançadas em ligas de Mg fundidas, recozidas e extrudadas, podendo assim ser considerada para utilização em implantes cirúrgicos com características de biodegradabilidade.

7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.

Avaliar a liga M3 (Mg54Zn4Ca) em ambiente fisiológico simulado utilizando-se de diferentes possibilidades de revestimento, a fim de se promover uma desaceleração da taxa de degradação inicial da liga.

Avaliar diferentes composições dos elementos dos pós, dos parâmetros do processo de sinterização e da formação dos poros na matriz das ligas Mg-Zn-Ca.

Avaliar ligas fabricadas por metalurgia do pó com composições binárias, tais como Mg-Zn e Mg-Ca.

Efetuar a quantificação das fases cristalinas por método de Rietveld, a partir de dados de DRX a fim de comprovar os resultados apontados por este trabalho.

Avaliar a liga M3 quanto a citotoxicidade para certificação de sua biocompatibilidade.

Avaliar a liga M3 “In Vivo” para verificação de suas propriedades.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aksakal, Bunyamin, e C. Hanyaloglu. 2008a. “Bioceramic Dip-Coating on Ti–6Al–4V and 316L SS Implant Materials”. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19 (5): 2097–2104. <https://doi.org/10.1007/s10856-007-3304-2>.
- Alias, Juliawati, Wan Sharuzi Wan Harun, e Hassan Mas Ayu. 2019. “A Review on the Preparation of Magnesium-Based Alloys Prepared by Powder Metallurgy and the Evolution of Microstructure and Mechanical Properties”. *Key Engineering Materials* 796 (março): 3–10. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.796.3>.
- Almeida, D.S.S., D.D. dos Santos, N.B.G. Ferreira, C.Q. Correia, B.C. Gomes, E.A. Ferreira, L.P. Moreira, J.A. de Castro, J.A.O. Huguenin, e L. da Silva. 2020. “Ellipsometric Characterization of Surface Films on AZ31 Magnesium Alloy Exposed to a Na₂SO₄ Solution”. *Journal of Materials Research and Technology* 9 (5): 10175–83. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.030>.
- Annur, Dhyah, Franciska P. L., Aprilia Erryani, M. Ikhlasul Amal, Lyandra S. Sitorus, e Ika Kartika. 2016a. “The synthesis and characterization of Mg-Zn-Ca alloy by powder metallurgy process”. In, 020032. Semarang, Indonesia. <https://doi.org/10.1063/1.4945486>.
- ASTM. “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.” *E112*, 2013.
- Babilas, Rafał, Katarzyna Cesarz-Andraczke, Ryszard Nowosielski, e Andrzej Burian. 2014. “Structure, Properties, and Crystallization of Mg-Cu-Y-Zn Bulk Metallic Glasses”. *Journal of Materials Engineering and Performance* 23 (6): 2241–46. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0972-1>.
- Becker, William T., e Roch J. Shipley, orgs. 2002. “Failures of Metallic Orthopedic Implants [1]”. In *Failure Analysis and Prevention*. ASM International. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v11.a0001819>.
- Bian, Dong, Weirui Zhou, Yang Liu, Nan Li, Yufeng Zheng, e Zhili Sun. 2016. “Fatigue Behaviors of HP-Mg, Mg–Ca and Mg–Zn–Ca Biodegradable Metals in Air and Simulated Body Fluid”. *Acta Biomaterialia* 41 (Sept): 351–60. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.05.031>.
- Bram, M., T. Ebel, M. Wolff, A.P. Cysne Barbosa, e N. Tuncer. 2013. “Applications of Powder Metallurgy in Biomaterials”. In *Advances in Powder Metallurgy*, 520–54. Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857098900.4.520>.
- Cai, Shuhua, Ting Lei, Nianfeng Li, e Fangfang Feng. 2012. “Effects of Zn on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Mg–Zn Alloys”. *Materials Science and Engineering: C* 32 (8): 2570–77. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.042>.
- Carvalho, J. A. M., Fernandes, M. T, Ribeiro, A. A, e Castro, J. A. 2021. “In-vitro evaluation of Zn-42Mg-4Ca alloy fabricated by powder metallurgy as a biodegradable biomaterial”, *International Journal of Development Research*, 11, (01), 43935-43942. <https://doi.org/10.37118/ijdr.20924.01.2021>.

- Cha, Pil-Ryung, Hyung-Seop Han, Gui-Fu Yang, Yu-Chan Kim, Ki-Ha Hong, Seung-Cheol Lee, Jae-Young Jung, et al. 2013. “Biodegradability Engineering of Biodegradable Mg Alloys: Tailoring the Electrochemical Properties and Microstructure of Constituent Phases”. *Scientific Reports* 3 (1): 2367. <https://doi.org/10.1038/srep02367>.
- Chakraborty Banerjee, Parama, Saad Al-Saadi, Lokesh Choudhary, Shervin Eslami Harandi, e Raman Singh. 2019. “Magnesium Implants: Prospects and Challenges”. *Materials* 12 (1): 136. <https://doi.org/10.3390/ma12010136>.
- Chen, Ying, Shaoxiang Zhang, Jianan Li, Yang Song, Changli Zhao, e Xiaonong Zhang. 2010. “Dynamic Degradation Behavior of MgZn Alloy in Circulating M-SBF”. *Materials Letters* 64 (18): 1996–99. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.011>.
- Delgado, M.C., F.R. García-Galvan, I. Llorente, P. Pérez, P. Adeva, e S. Feliu. 2017. “Influence of Aluminium Enrichment in the Near-Surface Region of Commercial Twin-Roll Cast AZ31 Alloys on Their Corrosion Behaviour”. *Corrosion Science* 123 (julho): 182–96. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.027>.
- Ding, Pengfei, Yuanchao Liu, Xianghui He, Debao Liu, e Minfang Chen. 2019a. “In Vitro and in Vivo Biocompatibility of Mg–Zn–Ca Alloy Operative Clip”. *Bioactive Materials* 4 (dezembro): 236–44. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.07.002>.
- Du, Wenbo, Ke Liu, Ke Ma, Zhaohui Wang, e Shubo Li. 2018. “Effects of Trace Ca/Sn Addition on Corrosion Behaviors of Biodegradable Mg–4Zn–0.2Mn Alloy”. *Journal of Magnesium and Alloys* 6 (1): 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.01.004>.
- Farraro, Kathryn F., Kwang E. Kim, Savio L-Y. Woo, Jonquil R. Flowers, e Matthew B. McCullough. 2014. “Revolutionizing Orthopaedic Biomaterials: The Potential of Biodegradable and Bioresorbable Magnesium-Based Materials for Functional Tissue Engineering”. *Journal of Biomechanics* 47 (9): 1979–86. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2013.12.003>.
- Fei, Hou-jun, Guang-long Xu, Li-bin Liu, Hong Bo, Li-jun Zeng, e Cui-ping Chen. 2013a. “Phase Equilibria in Mg-Rich Corner of Mg–Ca–RE (RE=Gd, Nd) Systems at 400 °C”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23 (4): 881–88. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62543-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62543-1).
- Fernandes, D. J., Elias, C. N., de Souza Resende, C. R., Bolfarini, C.: Mechanical Strength and Surface Roughness of Magnesium-Based Metallic Glasses. *JOM*, v. 69, p. 1175-1184, 2017.
- Fernandes, Márcio Teodoro, Leonardo Martins da Silva, Patrícia Sousa Nilo Mendes, Anderson Vergílio de Queiroz, Jose Adilson de Castro, e Claudinei dos Santos. 2021. “A Degradation Kinetics Model of Mg–Zn–Mn–Ca Alloys in Kokubo Solution”. *Journal of Materials Research and Technology* 11 (março): 887–95. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.063>.
- Fernandes, Márcio Teodoro, Leonardo Martins da Silva, Bruno Xavier de Freitas, Gláucia Domingues, José Adilson de Castro, e Claudinei dos Santos. 2020. “Effects of Zn Content on Surface Deformability and Corrosion Resistance of MgZnMnCa

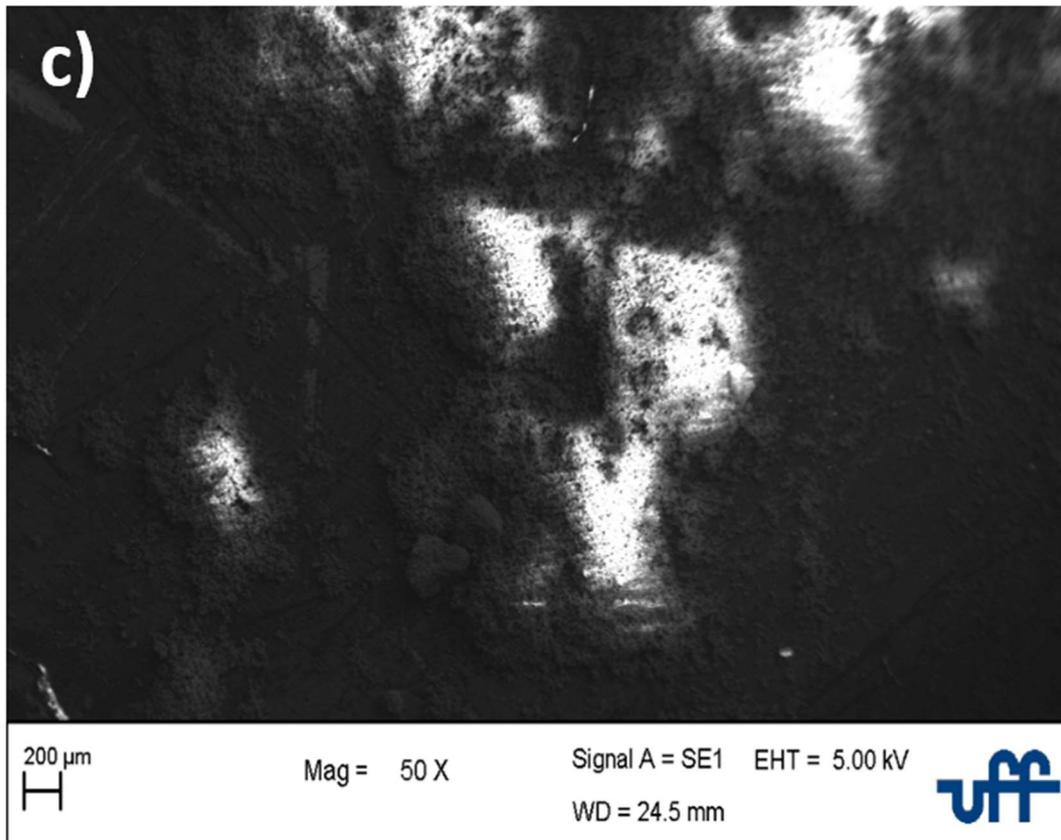
- Alloys”. *International Journal of Materials Research* 111 (6): 511–18. <https://doi.org/10.3139/146.111908>.
- Gu, X.N., W.R. Zhou, Y.F. Zheng, Y. Cheng, S.C. Wei, S.P. Zhong, T.F. Xi, e L.J. Chen. 2010. “Corrosion Fatigue Behaviors of Two Biomedical Mg Alloys – AZ91D and WE43 – In Simulated Body Fluid”. *Acta Biomaterialia* 6 (12): 4605–13. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.07.026>.
- Hou, Ruiqing, Jose Victoria-Hernandez, Pingli Jiang, Regine Willumeit-Römer, Bérengère Luthringer-Feyerabend, Sangbong Yi, Dietmar Letzig, e Frank Feyerabend. 2019a. “In Vitro Evaluation of the ZX11 Magnesium Alloy as Potential Bone Plate: Degradability and Mechanical Integrity”. *Acta Biomaterialia* 97 (Oct): 608–22. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.053>.
- Janbozorgi, Mohammad, Kimia Karimi Taheri, e Ali Karimi Taheri. 2019. “Microstructural Evolution, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of a Heat-Treated Mg Alloy for the Bio-Medical Application”. *Journal of Magnesium and Alloys* 7 (1): 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.11.002>.
- Kang, Suk-Joong L. 2005. *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure*. Materials Science & Engineering. Amsterdam: Elsevier.
- Karunakaran, Rakeshkumar, Sam Ortgies, Ali Tamayol, Florin Bobaru, e Michael P. Sealy. 2020. “Additive Manufacturing of Magnesium Alloys”. *Bioactive Materials* 5 (1): 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.12.004>.
- Kubásek, Jiří, e D. Vojtěch. 2012. “Zn-based alloys as an alternative biodegradable material”. *METAL 2012 - Conference Proceedings, 21st International Conference on Metallurgy and Materials* 5 (Jan): 1355–61.
- Kulyasova, Olga, Rinat Islamgaliev, Yonghao Zhao, e Ruslan Valiev. 2014. “Microstructure and mechanical properties of ultrafinegrained Mg-Zn-Ca alloy”. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 63 (agosto): 012142. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/63/1/012142>.
- Li, Nan, e Yufeng Zheng. 2013. “Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review”. *Journal of Materials Science & Technology* 29 (6): 489–502. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.02.005>.
- Li, Xuan, Yu Wang, Chenglin Chu, Linyuan Han, Jing Bai, e Feng Xue. 2020. “A Study on Mg Wires/Poly-Lactic Acid Composite Degradation under Dynamic Compression and Bending Load for Implant Applications”. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 105 (maio): 103707. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103707>.
- Li, Y., P. Pavanram, J. Zhou, K. Lietaert, P. Taheri, W. Li, H. San, et al. 2020. “Additively Manufactured Biodegradable Porous Zinc”. *Acta Biomaterialia* 101 (janeiro): 609–23. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.10.034>.
- Li, Zijian, Xunan Gu, Siquan Lou, e Yufeng Zheng. 2008. “The Development of Binary Mg–Ca Alloys for Use as Biodegradable Materials within Bone”. *Biomaterials* 29 (10): 1329–44. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.12.021>.

- Lu, Yu, Andrew Bradshaw, Yu Lung Chiu, e Ian Jones. 2013. “Investigation of the Microstructure and Bio-Corrosion Behaviour of Mg-Zn and Mg-Zn-Ca Alloys”. *Materials Science Forum* 765 (julho): 788–92. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.765.788>.
- M.Rúa, J., A.A. Zuleta, J. Ramírez, e P. Fernández-Morales. 2019. “Micro-Arc Oxidation Coating on Porous Magnesium Foam and Its Potential Biomedical Applications”. *Surface and Coatings Technology* 360 (fevereiro): 213–21. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.106>.
- Nagata, Masashi, e Bo Lönnerdal. 2011. “Role of Zinc in Cellular Zinc Trafficking and Mineralization in a Murine Osteoblast-like Cell Line”. *The Journal of Nutritional Biochemistry* 22 (2): 172–78. <https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2010.01.003>.
- Nayeb-Hashemi, A. A. and J. Clark. “Phase diagrams of binary magnesium alloys.” (1988).
- Oliveira, Cristyane Silva Santos de, Sandro Griza, Marize Varella de Oliveira, Alexandre Antunes Ribeiro, e Mônica Barreto Leite. 2015. “Study of the Porous Ti35Nb Alloy Processing Parameters for Implant Applications”. *Powder Technology* 281 (setembro): 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.014>.
- Peron, Mirco, Pål Christian Skaret, Alberto Fabrizi, Alessandra Varone, Roberto Montanari, Hans Jørgen Roven, Paolo Ferro, Filippo Berto, e Jan Torgersen. 2020. “The Effect of Equal Channel Angular Pressing on the Stress Corrosion Cracking Susceptibility of AZ31 Alloy in Simulated Body Fluid”. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 106 (junho): 103724. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103724>.
- Persaud-Sharma, Dharam, e Anthony McGoron. 2012. “Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications”. *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Tissue Engineering* 12 (fevereiro): 25–39. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JBBTE.12.25>.
- Radha, R, e D Sreekanth. 2017. “Insight of Magnesium Alloys and Composites for Orthopedic Implant Applications – a Review”. *Journal of Magnesium and Alloys* 5 (3): 286–312. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.08.003>.
- Schaper, Johannes G., Martin Wolff, Björn Wiese, Thomas Ebel, e Regine Willumeit-Römer. 2019. “Powder Metal Injection Moulding and Heat Treatment of AZ81 Mg Alloy”. *Journal of Materials Processing Technology* 267 (maio): 241–46. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.12.015>.
- Shi, Zhiming, e Andrej Atrens. 2011. “An Innovative Specimen Configuration for the Study of Mg Corrosion”. *Corrosion Science* 53 (1): 226–46. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.016>.
- Walker, Jemimah, Shaylin Shadanbaz, Timothy B. F. Woodfield, Mark P. Staiger, e George J. Dias. 2014. “Magnesium Biomaterials for Orthopedic Application: A Review from a Biological Perspective: Magnesium Biomaterials for Orthopedic Application”. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 102 (6): 1316–31. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33113>.

- Wang, H.X., S.K. Guan, X. Wang, C.X. Ren, e L.G. Wang. 2010. “In Vitro Degradation and Mechanical Integrity of Mg–Zn–Ca Alloy Coated with Ca-Deficient Hydroxyapatite by the Pulse Electrodeposition Process”. *Acta Biomaterialia* 6 (5): 1743–48. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.12.009>.
- Wasiur-Rahman, S., e M. Medraj. 2009. “Critical Assessment and Thermodynamic Modeling of the Binary Mg–Zn, Ca–Zn and Ternary Mg–Ca–Zn Systems”. *Intermetallics* 17 (10): 847–64. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.03.014>.
- Wei, Liangyu, Jingyuan Li, Yuan Zhang, e Huiying Lai. 2020. “Effects of Zn Content on Microstructure, Mechanical and Degradation Behaviors of Mg-XZn-0.2Ca-0.1Mn Alloys”. *Materials Chemistry and Physics* 241 (Feb): 122441. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122441>.
- Wen, C. E., Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, H. Hosokawa, e M. Mabuchi. 2002. “Novel Titanium Foam for Bone Tissue Engineering”. *Journal of Materials Research* 17 (10): 2633–39. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0382>.
- Witte, Frank. 2010. “The History of Biodegradable Magnesium Implants: A Review. *Acta Biomaterialia* 6 (5): 1680–92. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.028>.
- Witte, Frank, Norbert Hort, Carla Vogt, Smadar Cohen, Karl Ulrich Kainer, Regine Willumeit, e Frank Feyerabend. 2008. “Degradable Biomaterials Based on Magnesium Corrosion”. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 12 (5–6): 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.04.001>.
- Wolff, M., J. G. Schaper, M. Dahms, T. Ebel, K. U. Kainer, e T. Klassen. 2014. “Magnesium Powder Injection Moulding for Biomedical Application”. *Powder Metallurgy* 57 (5): 331–40. <https://doi.org/10.1179/1743290114Y.0000000111>.
- Zhang, B.P., Y. Wang, e L. Geng. 2011. “Research on Mg-Zn-Ca Alloy as Degradable Biomaterial”. In *Biomaterials - Physics and Chemistry*, organizado por Rosario Pignatello. InTech. <https://doi.org/10.5772/23929>.
- Zhang, Shaoxiang, Xiaonong Zhang, Changli Zhao, Jianan Li, Yang Song, Chaoying Xie, Hairong Tao, Yan Zhang, Yaohua He, e Yao Jiang. 2010. “Research on an Mg–Zn Alloy as a Degradable Biomaterial”. *Acta Biomaterialia* 6 (2): 626–40. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.028>.
- Zheng, Yufeng. 2015. *Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials*. Boca Raton London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group.

9. ANEXOS

9.1-Morfologia do pó de Zn



9.2-Amostra sinterizada a 580°C sem película esmaltada.

