

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ANA CAROLINE CREMA DE ALMEIDA**

**CORROSÃO E TRIBOCORROSÃO DE LIGAS BIOABSORVÍVEIS À  
BASE DE Mg-Ca E Mg-Ca-Gd**

**Rio de Janeiro**

**2018**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**ANA CAROLINE CREMA DE ALMEIDA**

**CORROSÃO E TRIBOCORROSÃO DE LIGAS BIOABSORVÍVEIS À  
BASE DE Mg-Ca E Mg-Ca-Gd**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em  
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,  
como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor  
em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Nelson Elias - D.Sc.

Rio de Janeiro  
2018

c2018  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha  
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1	Almeida, Ana Caroline Crema de
A447c	Corrosão e tribocorrosão de ligas bioabsorvíveis à base de Mg-Ca e Mg-Ca-Gd / Ana Carolina Crema de Almeida; orientada por Carlos Nelson Elias – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2018.
	98p.: il.
	Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2018.
	1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Biomateriais. 3. Magnésio. I. Elias, Carlos Nelson. II. Instituto Militar de Engenharia. III. Título.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**ANA CAROLINE CREMA DE ALMEIDA**

**CORROSÃO E TRIBOCORROSÃO DE LIGAS BIOABSORVÍVEIS À  
BASE DE Mg-Ca E Mg-Ca-Gd**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Nelson Elias - D.Sc.

Aprovada em 31 de agosto de 2018 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof. Carlos Nelson Elias - D.Sc. do IME - Presidente

---

Prof. Alaelson Vieira Gomes- D.Sc. do IME

---

Prof<sup>a</sup>. Ana Isabel Carvalho - D.Sc. da UEZO

---

Prof. Robson Pacheco Pereira - D.Sc. do IME

---

Prof<sup>a</sup>. Susana Ines Losada Díaz - D.Sc. da COPPE

Rio de Janeiro  
2018

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

Aos meus pais pelo apoio desde que resolvi me mudar para o Rio e, principalmente, ao meu pai que é meu exemplo de vida e minha inspiração para a vida acadêmica.

Aos amigos que ficaram em Curitiba, mas sempre se fizeram presentes nestes últimos anos.

Aos amigos que fiz no Rio e me ajudaram a amenizar a saudade da minha cidade, em especial minha amiga-irmã Fernanda.

A minha amiga Emília, parceira de laboratório, que muitas vezes foi meu suporte nos dias em que as coisas insistiam em dar errado na Tese.

Ao meu orientador por ter me aceitado como sua aluna sem me conhecer e sempre ter oferecido todas as condições, muito além do necessário, para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo concedida.

Ao meu amor Bruno e ao nosso bebê que foram o motivo do meu esforço final para a conclusão deste trabalho. Vocês são minha motivação para continuar sempre.

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	7	
LISTA DE TABELAS .....	12	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	14	
LISTA DE SIGLAS .....	16	
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1	POSICIONAMENTO DO TRABALHO PROPOSTO .....	21
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>23</b>
3.1	MAGNÉSIO COMO BIOMATERIAL .....	23
3.1.2	Designações das ligas de Magnésio .....	26
3.1.3	Aplicações do magnésio como biomaterial bioabsorvível.....	28
3.1.4	Cirurgia maxilofacial em crianças e adolescentes.....	29
3.2	DIAGRAMAS DE FASES .....	32
3.2.1	Sistema Mg-Ca.....	32
<b>3.2.2</b>	<b>Sistema Mg-Ca-Gd .....</b>	<b>34</b>
3.3	CORROSÃO .....	35
<b>3.3.1</b>	<b>Dissolução do metal .....</b>	<b>35</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Polarização e sobretensão .....</b>	<b>36</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Corrosão eletroquímica .....</b>	<b>38</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Corrosão das ligas de magnésio .....</b>	<b>39</b>
3.4	TRIBOCORROSÃO .....	41
3.4.1	Tribocorrosão de ligas de magnésio.....	43
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>44</b>

4.1	MATERIAL .....	44
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	44
4.3	CORTE DAS AMOSTRAS .....	45
4.4	PREPARAÇÃO METALOGRAFICA .....	45
4.5	ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	46
4.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	47
4.7	ANÁLISE METALOGRAFICA .....	48
4.8	ENSAIOS DE CORROSÃO .....	49
4.8.1	Polarização potenciodinâmica .....	49
4.8.2	Ensaio de imersão .....	51
4.8.3	Captação de hidrogênio (H <sub>2</sub> ) .....	52
4.9	ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO .....	53
4.10	TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO .....	56
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>57</b>
5.1	ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CÁLCULO DAS DENSIDADES .....	57
5.2	Difração de raios-X .....	58
5.3	Análise metalográfica e EDS .....	62
5.4	POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA (PPD) .....	66
5.5	Ensaio de imersão .....	74
5.6	CAPTAÇÃO DE HIDROGÊNIO (H <sub>2</sub> ) .....	79
5.7	TRIBOCORROSÃO .....	83
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>93</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>94</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1	Diagrama de Pourbaix para o sistema Mg-água a 25°C.....	20
FIG. 2	Série eletroquímica dos principais metais de engenharia. ....	24
FIG. 3	Exemplos de aplicações do Mg como biomaterial. ....	28
FIG. 4	Crescimento do esqueleto da face desde a primeira infância até a fase adulta. ....	29
FIG. 5	Exemplos de placas para tratamento de fraturas faciais, fabricados em titânio, (A) e possíveis locais de inserção destes implantes (B). ....	31
FIG. 6	Diagrama de fases magnésio-cálcio (Mg-Ca). ....	32
FIG. 7	Representações esquemáticas dos grupos espaciais presentes no sistema Mg-Ca. ....	33
FIG. 8	Diagrama de fases ternário magnésio-cálcio-gadolínio (Mg-Ca-Gd) a 400°C. ....	34
FIG. 9	Esquema da dupla camada de Helmholtz.....	35
FIG. 10	Esquema das posições do potencial de equilíbrio ( $E_e$ ) e das faixas de sobretensão anódica ( $\eta_a$ ) e catódica ( $\eta_c$ ).....	36
FIG. 11	Curvas de polarização assumindo densidades de corrente com valores relativos (a) e com valores absolutos (B). ....	37
FIG. 12	Curvas de polarização anódica e catódica. ....	38
FIG. 13	Representação esquemática por meio de curvas de polarização, da corrosão de um metal em solução aquosa. ....	39
FIG. 14	Esquema da liberação de hidrogênio na corrosão do magnésio. ....	40
FIG. 15	Representação esquemática do impacto eletroquímico da adição de elementos de liga. ....	40
FIG. 16	Origem da tribocorrosão.....	41
FIG. 17	Modos de contato na tribocorrosão. ....	42
FIG. 18	Fluxograma das etapas do procedimento experimental. ....	44
FIG. 19	Cortadeira do laboratório de biomateriais (A) durante o processo de corte de uma amostra (B). ....	45
FIG. 20	Materiais de consumo utilizados para a preparação metalográfica. Lixas de granulometria 320 da arotec (A), pano md-largo e suspensão de diamante 9 $\mu\text{m}$ , da struers (B), panos de polimentos e pastas de diamante de 3 e 6 $\mu\text{m}$ , da teclago, (C e D) e pano e sílica coloidal da struers (E). ....	46



FIG. 21	Equipamento de espectroscopia de fluorescência de Raios-X do laboratório de biomateriais (A), porta amostras montado para a análise e caixa da embalagem dos filmes plásticos onde constam as possíveis contaminações (B).....	47
FIG. 22	Equipamento de difração de Raios-X do lacem, na PUCPR, (A) e amostra sendo analisada (B).....	48
FIG. 23	Microscópio óptico do laboratório de biomateriais.....	49
FIG. 24	Porta amostra, desmontado, confeccionado para os ensaios de corrosão, constituído de duas peças usinadas em nylon e um fio rígido de cobre (A). Vista posterior do porta amostra fechado (B) e vista frontal com pequena área da amostra exposta (C). .....	50
FIG. 25	Tampa da cuba projetada para os ensaios de corrosão, com os respectivos orifícios do termostato, contra eletrodo (CE), eletrodo de referência (ER), eletrodo de trabalho (ET), termômetro e phmetro (A). Cubo preparada para um ensaio, com os eletrodos conectados ao potenciostato e, este, ao computador (B). ....	51
FIG. 26	Amostras do ensaio de corrosão por perda de massa, imersas em NaCl, dentro da estufa a 36°C. ....	52
FIG. 27	Esquema ilustrativo do ensaio da captação do hidrogênio.....	53
FIG. 28	Embutidora metalográfica (PR25, leco) do laboratório de metalografia da pucpr (A). Resina condufast, da struers, (B) e amostras embutidas (C). Cubo desmontada antes do ensaio (D), vista inferior (E) e superior da cuba montada (F).....	54
FIG. 29	Tribômetro preparado para o ensaio de tribocorrosão (A), detalhe da cuba montada na plataforma (B) e tribômetro conectado aos computadores que realizaram a aquisição dos dados tribológicos e de corrosão (C). ....	54
FIG. 30	Representação esquemática das ligações entre os eletrodos e o potenciostato durante o ensaio de tribocorrosão.....	55
FIG. 31	Forno tubular utilizado nas homogeneizações. ....	56
FIG. 32	Parâmetros das estruturas do Mg <sub>2</sub> Ca (esquerda) e do Mg (direita).....	59
FIG. 33	Difratogramas obtidos para as amostras de Mg-39Ca e Mg-5Gd-3Ca, antes e depois das homogeneizações das ligas. Resultados indexados de acordo com os padrões ICDD [01-073-5122] cálcio magnésio (Mg <sub>2</sub> Ca) e [00-035-0821] magnésio. ....	60
FIG. 34	Localização da liga Mg-5Gd-3Ca no sistema ternário de acordo com seu percentual atômico. ....	61

FIG. 35	Microestrutura da liga Mg-39Ca antes (A, B) a após (C, D) a homogeneização, com ampliações de 50 e 200x. ....	63
FIG. 36	Microestrutura da liga Mg-5Gd-3Ca antes (A, B) a após (C, D) a homogeneização, com ampliações de 50 e 200x. ....	63
FIG. 37	Mapeamento de EDS realizado nas superfícies das amostras de Mg-39Ca, pré e pós homogeneização. ....	64
FIG. 38	Mapeamento de eds realizado nas superfícies das amostras de Mg-5Gd-3Ca, pré e pós homogeneização. ....	65
FIG. 39	Curvas de polarização das ligas Mg-39Ca e Mg-5Gd-3Ca, antes da homogeneização (NH) e após a homogeneização (H). São exibidas duas varreduras testadas: 1 V/s (superior) e 0,1 V/s (inferior). ....	67
FIG. 40	Imagens de microscopia óptica da superfície das amostras Mg-39Ca, antes dos ensaios de polarização (A, B), após os ensaios onde a linha pontilhada vermelha indica a posição do anel de vedação (C, D) e do centro das amostras polarizadas (E, F). Todas as imagens foram feitas com 50x de ampliação antes (linha superior) e após (linha inferior) as homogeneizações. ....	70
FIG. 41	Imagens de microscopia óptica da superfície das amostras Mg-5Gd-3Ca, antes dos ensaios de polarização (A, B), após os ensaios onde a linha pontilhada vermelha indica a posição do anel de vedação (C, D) e do centro das amostras polarizadas (E, F). Todas as imagens foram feitas com 50x de ampliação das amostras antes (linha superior) e após (linha inferior) as homogeneizações. ....	72
FIG. 42	Imagens de perfilometria óptica da liga Mg-39Ca antes dos ensaios de polarização potenciodinâmica (A, B), pré e pós os tratamentos térmicos de homogeneização, respectivamente. As imagens C e D são das amostras depois dos ensaios de polarização potenciodinâmica, pré e pós os tratamentos térmicos de homogeneização. ....	73
FIG. 43	Imagens de perfilometria óptica da liga Mg-5Gd-3Ca antes dos ensaios de polarização potenciodinâmica (A, B), pré e pós os tratamentos térmicos de homogeneização, respectivamente. As imagens C e D são das amostras depois dos ensaios de polarização potenciodinâmica, pré e pós os tratamentos térmicos de homogeneização. ....	74

FIG. 44	Comparação visual das amostras após 24, 48 e 72 horas de imersão em soro fisiológico, a 36°C. Imagens A, B e C referentes a liga Mg-39Ca antes do tratamento térmico de homogeneização e D, E e F após a homogeneização. ....	75
FIG. 45	Comparação visual das amostras após 24, 48 e 72 horas de imersão em soro fisiológico, a 36°C. Imagens A, B e C referentes a liga Mg-5Gd-3a antes do tratamento térmico de homogeneização e D, E e F após a homogeneização. ....	76
FIG. 46	Evolução da perda de massa em função do tempo de imersão das ligas não homogeneizadas (NH) e homogeneizadas (H). ....	77
FIG. 47	Taxas de corrosão médias (mm/ano) para cada liga, não homogeneizada (NH) e homogeneizada (H), com suas barras de desvio padrão. ....	79
FIG. 48	Ensaio de captação de hidrogênio. Na FIG. A, o início do ensaio para a amostra Mg-39Ca sem tratamento térmico e após 17 horas de imersão, na FIG. B, com a amostra totalmente desfeita. Amostra com tratamento térmico no início do ensaio (FIG. C) e amostra após 17 horas de imersão (FIG. D) com poucos danos superficiais. ....	80
FIG. 49	Ensaio de captação de hidrogênio. Na FIG. A, o início do ensaio para a amostra Mg-5Gd-3Ca sem tratamento térmico e após 17 horas de imersão, na FIG. B. Amostra com tratamento térmico no início do ensaio (FIG. C) e após 17 horas de imersão (FIG. D). ....	81
FIG. 50	Captação de hidrogênio (mL) em função do tempo (horas) e as equações que regem as retas. ....	82
FIG. 51	Monitoramento do OCP, durante 900 segundos, para cada uma das ligas. Observa-se que a liga contendo gd apresenta uma estabilidade muito superior à liga Mg-39Ca. ....	84
FIG. 52	Curvas de tribocorrosão das primeiras trilhas de cada amostra. As setas indicam o momento inicial e final do deslizamento do tribômetro. No detalhe, ampliação das curvas Mg-5Gd-3Ca (NH) e Mg-39Ca (H), entre 500 e 1000 segundos. ....	85
FIG. 53	Coeficiente de atrito das amostras, medido simultaneamente aos ensaios de tribocorrosão das primeiras trilhas. ....	86
FIG. 54	Curvas de tribocorrosão das segundas trilhas de cada amostra. As setas indicam o momento inicial e final do deslizamento do tribômetro. No detalhe, ampliação das curvas Mg-39Ca (NH), Mg-5Gd-3Ca (NH) e Mg-5Gd-3Ca (H), entre 500 e 750 segundos. ....	87

FIG. 55	Coeficiente de atrito das amostras, medido simultaneamente aos ensaios de tribocorrosão das segundas trilhas.....	88
FIG. 56	Curvas de tribocorrosão das terceiras trilhas de cada amostra. As setas indicam o momento inicial e final do deslizamento do tribômetro. No detalhe, ampliação das curvas Mg-39Ca (NH), Mg-5Gd-3Ca (NH) e Mg-5Gd-3Ca (H).....	89
FIG. 57	Coeficiente de atrito das amostras, medido simultaneamente aos ensaios de tribocorrosão das terceiras trilhas.....	90
FIG. 58	Imagens de microscopia óptica, realizadas das trilhas de tribocorrosão na superfície das amostras Mg-39Ca (H) e Mg-5Gd-3Ca (H) (tratadas termicamente).....	91

## LISTA DE TABELAS

TAB. 1	Comparações das densidades ( $\rho$ ), módulo de elasticidade (E) e resistência à tração do magnésio, titânio cp e PLA. ....	26
TAB. 2	Sistema ASTM de nomenclatura das ligas de magnésio.....	27
TAB. 3	Frequência das fraturas em relação a topografia. ....	30
TAB. 4	Frequência das fraturas em relação a etiologia e a idade. ....	31
TAB. 5	Dados cristalográficos do sistema Mg-Ca.....	33
TAB. 6	Fases nas diferentes composições das ligas Mg-Ca-Gd para o sistema a 400°C...	34
TAB. 7	Composições químicas das ligas Mg-Ca-Gd e Mg-Ca, antes dos ensaios de corrosão, com suas respectivas densidades ( $\text{g/cm}^3$ ) e massas atômicas (u.m.a.) calculadas.	57
TAB. 8	Picos indexados para as amostras Mg-39Ca e Mg-5Gd-3Ca, na análise antes da homogeneização, valores dos ângulos $2\theta$ , distâncias interplanares (d), índices de miller (hkl) e as fases identificadas. ....	58
TAB. 9	Picos indexados para as amostras Mg-39Ca e Mg-5Gd-3Ca, na análise pós homogeneização, valores dos ângulos $2\theta$ , distâncias interplanares (d), índices de miller (hkl) e as fases identificadas. ....	59
TAB. 10	Análise quantitativa das fases presentes na liga Mg-39Ca antes e após o tratamento térmico de homogeneização. ....	61
TAB. 11	Percentuais dos elementos químicos na análise química semiquantitativa com eds das amostras da liga Mg-39Ca antes e após a homogeneização. ....	64
TAB. 12	Percentuais dos elementos químicos na análise química semiquantitativa com eds das amostras da liga Mg-5Gd-3Ca antes e após o tratamento térmico de homogeneização. ....	65
TAB. 13	Valores de OCP e $E_{\text{CORR}}$ , obtidos diretamente do potenciostato e das curvas de polarização. resultados para as duas varreduras de ensaio (1V/s e 0,1 V/s). ....	68
TAB. 14	Valores de i e TC calculadas para as duas ligas testadas nas duas varreduras de ensaio (1V/s e 0,1 V/s) antes e após os tratamentos térmicos de homogeneização. ....	69
TAB. 15	Valores médios com os desvios padrões (DP) dos parâmetros de rugosidade Ra ( $\mu\text{m}$ ) das ligas antes e depois dos ensaios de polarização potenciodinâmica.....	74
TAB. 16	Valores das médias e desvio padrões (DP) para a evolução de perda de massa. ...	77

TAB. 17	Equações das retas obtidas a partir das evoluções de perda de massa de cada liga nas diferentes condições (não homogeneizada e homogeneizada).....	78
TAB. 18	Valor do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento, para a liga Mg-39Ca (NH). .....	85

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

CE	-	contra eletrodo
DRX	-	Difração de Raios-X
EDS	-	Espectroscopia de energia dispersiva
ER	-	eletrodo de referência
ET	-	eletrodo de trabalho
H	-	homogeneizado
MB	-	metal bioabsorvível
MEV	-	Microscópio eletrônico de varredura
NH	-	não homogeneizado
OCP	-	Open Circuit Potential (Potencial de circuito aberto)
PLA	-	Poliácido láctico
PPD	-	Polarização potenciodinâmica
SBF	-	Simulated Blody Fluid (fluido corporal simulado)
TC	-	taxa de corrosão
TR	-	Terras Raras

### SÍMBOLOS

A	-	ampère
Al	-	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Alumina
Ca	-	Cálcio
E	-	Módulo de elasticidade
E <sup>0</sup>	-	Potencial padrão
E <sub>Corr</sub>	-	Potencial de corrosão
E <sub>e</sub>	-	Potencial de equilíbrio
Gd	-	Gadolínio
h	-	horas

Hz	-	Hertz
$i_{\text{Corr}}$	-	corrente de corrosão
Mg	-	Magnésio
N	-	Newton
$\eta$	-	sobretensão
NaCl	-	Cloreto de sódio
°C	-	graus Celsius
SiC	-	Carboneto de silício
u.m.a.	-	unidade de massa atômica
V	-	Volts
$\rho$	-	densidade



## LISTA DE SIGLAS

ICDD	International Central Data of Diffraction (Centro Internacional de Datos de Difração)
IME	Instituto Militar de Engenharia
LaCEM	Laboratório de Caracterização e Ensaio de Materiais
PUCPR	Pontifícia Universidade Católica do Paraná

## RESUMO

Apesar das ligas de magnésio possuírem elevada razão resistência mecânica/massa, seu uso ainda é limitado devido à característica do magnésio ser muito suscetível a corrosão. No entanto, para aplicações como biomateriais, especificamente tratando-se de placas para fixação de fraturas faciais em crianças e adolescentes, esta propriedade é de extremo interesse, desde que as ligas não degradem mais rápido que o tempo de regeneração da fratura. O presente estudo tem como objetivo avaliar as propriedades de corrosão e tribocorrosão de duas ligas a base de magnésio desenvolvidas para utilização como implantes bioabsorvíveis. As ligas sem (Mg-Ca) e com o elemento terra rara (Mg-Ca-Gd) não são comerciais e foram especialmente produzidas para o presente trabalho, caracterizando uma pesquisa inédita. Estas ligas foram caracterizadas por meio da análise química por fluorescência de raios-X e espectroscopia de energia dispersiva, análise metalográfica e difração de raios-X para determinação das fases. Em seguida foram realizados ensaios de corrosão via polarização potenciodinâmica, perda de massa e captação de hidrogênio, por fim foram executados os ensaios de tribocorrosão. Todas as análises foram realizadas nas amostras antes e após homogeneização a 400°C, durante 10 horas. Os resultados mostraram que a amostra Mg-Ca-Gd submetida ao tratamento térmico apresentou as menores taxas de corrosão via polarização potenciodinâmica e perda de massa. Todavia, a liga sem Gd apresentou a melhor resistência à corrosão após o tratamento térmico. A amostra Mg-Ca, também, submetida a tratamento térmico apresentou a menor taxa de evolução de hidrogênio e maior resistência à tribocorrosão.

## ABSTRACT

Although magnesium alloys have a high ratio mechanical strength/mass, their use is still very limited because magnesium is very susceptible to corrosion. However in the field of biomaterials, specifically for plaques for fixation of maxilo-facial fractures in children and teenagers, this property is of extreme interest. However, the goal of this work is to develop alloys that do not degrade faster than the fracture regeneration time. This study evaluates the corrosion and tribocorrosion properties of two new magnesium based alloy compositions for use as biodegradable implants. Two alloys with different compositions (Mg-Ca and Mg-Ca-Gd) were manufactured to order resulting in an unpublished research. These alloys were characterized by chemical analysis by x-ray fluorescence and dispersive energy spectroscopy, metallographic analysis and x-ray diffraction for phase determination. Afterwards, corrosion tests were carried out through potentiodynamic polarization, mass loss and hydrogen captation. Finally, the tribocorrosion tests were performed. All analyzes were performed on samples pre and post homogenization at 400°C for 10 hours. The results indicated that the sample Mg-Ca-Gd that was subjected to heat treatment showed the lowest corrosion rates through potentiodynamic polarization and mass loss. However, the best results obtained due to the heat treatments were for the samples without the presence of Gd. The Mg-Ca sample, also submitted to heat treatment presented the best results of hydrogen captation and tribocorrosion.

# 1 INTRODUÇÃO

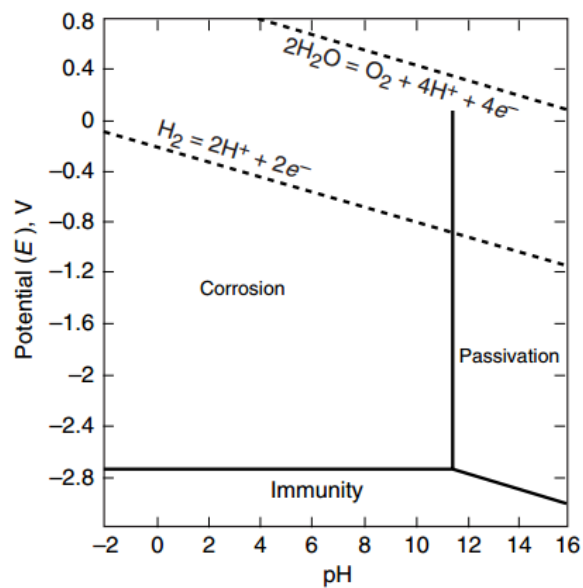
Devido a característica de possuir elevada razão resistência mecânica/massa, as ligas de magnésio (Mg) apresentam grande interesse para aplicações na engenharia, destacando na área de transporte (SONG e ATRENS, 1999). Porém, algumas particularidades (como a alta reatividade) limitam suas aplicações em detrimento do alumínio (Al).

Existem vários processos para obtenção do magnésio, todos apresentam dificuldades e custo elevado (POLMEAR, 2005). No que se refere à corrosão, o Mg é um metal muito reativo e possui o menor potencial padrão ( $E^0 = -2,37 \text{ V}$  a  $25 \text{ °C}$ ) entre todos os metais aplicados na engenharia com um potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ) de aproximadamente  $-1,7 \text{ V}$  em soluções contendo íons cloreto (SONG e ATRENS, 1999). Logo, sua resistência à corrosão é muito baixa e quase sempre é usado na forma de liga para melhorar essa propriedade (STAIGER *et al.* 2006).

Apesar da baixa resistência à corrosão para aplicação na engenharia, no campo dos biomateriais a elevada taxa de degradação característica do Mg e suas ligas possuem propriedades adequadas para emprego como implantes bioabsorvíveis. A principal vantagem destes implantes é o fato de ser desnecessária uma segunda cirurgia para sua remoção, reduzindo ou excluindo problemas a longo prazo causados por implantes permanentes (STAIGER *et al.* 2006; CHEN *et al.*, 2014). Além da característica de bioabsorção, a toxicidade do Mg não é um problema já que o corpo humano necessita de doses diárias entre 300 e 400 mg para funcionar corretamente (SONG e ATRENS, 1999; STAIGER *et al.* 2006; SONG, 2007). Esta seria a principal vantagem dos implantes de Mg em comparação aos implantes bioabsorvíveis à base de polímeros. Outra característica importante é que o Mg possui propriedades físicas e mecânicas similares às do osso (STAIGER *et al.* 2006) e foi comprovado que implantes à base de Mg estimulam o crescimento de osso novo na região onde foram implantados (WITTE *et al.*, 2006). No entanto, as aplicações dessas ligas ainda são muito modestas devido às altas taxas de degradação e consequente perda de propriedades mecânicas em ambientes com níveis de pH entre 7,4 e 7,6, que condiz com o pH de sistemas fisiológicos (KANNAN e RAMAN, 2008).

Um método gráfico desenvolvido por Pourbaix, que relaciona pH e potencial, permite que se possa prever as condições em que ocorrerão corrosão, imunidade ou passividade de um

metal, mas não permite prever a velocidade das reações de corrosão. (GENTIL, 2007). Observando o diagrama de Pourbaix para o sistema Mg-água (FIG. 1) (POURBAIX, 1974) a região de passivação para o metal puro está acima do pH 11 e a região de corrosão abrange o pH fisiológico com valores de potenciais de corrosão esperados para a situação de biocorrosão. A região de corrosão é muito mais abrangente que as outras regiões, demonstrando o quão suscetível à degradação é o Mg. Outra desvantagem das ligas de Mg é que, ao reagir com soluções aquosas, é produzido gás hidrogênio podendo resultar na formação de bolsas de gás, na área implantada (PERSAUD-SHARMA e MCGORON, 2012).



**FIG. 1 Diagrama de Pourbaix para o sistema Mg-água a 25° C.**  
 Fonte: Adaptado de Pourbaix, 1974.

Apesar da corrosão do Mg ser interessante do ponto de vista de fabricação de implantes absorvíveis, essa corrosão pode ser muito rápida e não fornecer tempo hábil a fratura para ocorrer a regeneração levando à apoptose das células. Por esta razão, a importância da seleção dos elementos de liga que serão adicionados ao Mg para modificar sua resistência à corrosão e controlar as reações envolvidas no processo durante a degradação.

Existem várias ligas de magnésio com a adição de cálcio. O Ca é um elemento químico que também é necessário ao corpo humano e suas interações com o sistema biológico são bem conhecidas. O que se busca no presente trabalho é a combinação da liga Mg-Ca com outros elementos e novos teores que possam retardar o efeito da corrosão, permitindo que a regeneração da fratura ocorra de modo adequado.

## 1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO PROPOSTO

Dentro do contexto exposto, a proposta deste trabalho é determinar as propriedades de corrosão e tribocorrosão de ligas magnésio-cálcio-gadolínio (Mg-Ca-Gd) e magnésio-cálcio (Mg-Ca) e propor novas composições. Existem estudos relativos à corrosão das ligas Mg-Ca ou da Mg-TR e Mg-Ca-TR, no entanto as ligas que serão estudadas neste trabalho foram produzidas sob encomenda acarretando em uma pesquisa inédita. Os estudos relativos à tribocorrosão das ligas de Mg, que serão tema deste trabalho, são escassos na literatura.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as propriedades de degradação das ligas Mg-Ca-Gd e Mg-Ca com novas composições.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são os mesmos para as 2 ligas a serem estudadas neste trabalho:

- (a) Caracterização da microestrutura;
- (b) Caracterização da composição química;
- (c) Determinação das fases e percentuais das fases por difração de raios-X (DRX);
- (d) Avaliação da resistência à corrosão por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica, perda de massa e captação de hidrogênio e,
- (e) Avaliação da resistência à tribocorrosão.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 MAGNÉSIO COMO BIOMATERIAL

A baixa resistência à corrosão do Mg está diretamente relacionada com dois aspectos: (i) baixa razão de *Pilling-Bedworth* e (ii) possibilidade de corrosão galvânica interna.

As propriedades da camada de óxido formada entre o metal e o meio determina a velocidade da corrosão. Para facilitar esta análise existe a razão de *Pilling-Bedworth*, a qual relaciona o volume de óxido com o volume do metal oxidado. Se a relação for menor que 1, a película é porosa e o metal é rapidamente oxidado. Quando a relação é maior que 1, a película é não-porosa e o metal é mais resistente a corrosão (GENTIL, 2007). A relação é expressa pela Equação 1:

$$R_{PB} = \frac{V_{\text{óxido}}}{V_{\text{metal}}} = \frac{M \cdot d}{n \cdot m \cdot D} \quad \text{Equação 1}$$

Onde,

M: massa molecular do óxido

D: massa específica do óxido

m: massa atômica do metal

n: número de átomos metálicos na fórmula molecular do óxido

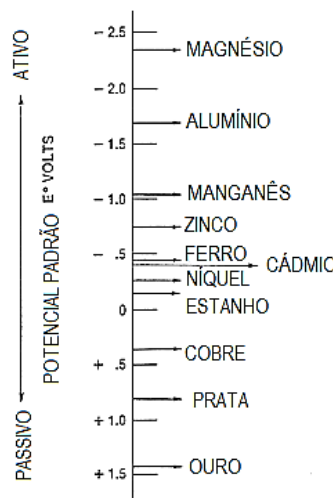
d: massa específica do metal.

O óxido MgO formado na superfície do metal puro ou da liga possui razão de *Pilling-Bedworth* de 0,81, indicando que o óxido é formado por um filme poroso. Com o crescimento deste filme, ele tende a degradar e fraturar não apresentando proteção (GENTIL, 2007 e SAMANIEGO *et al.*, 2014).

O fato do Mg ser um metal ativo e possuir o menor potencial padrão ( $E^0$ ), a 25°C, entre todos os metais de engenharia ( $\cong 2,37$  V), como mostrado na FIG. 2 (SONG e ATRENS, 1999), favorece a corrosão galvânica. Isto porque quando dois metais, com diferentes



potenciais, em contato e na presença de eletrólito, a diferença de potencial induz a transferência de elétrons.



**FIG. 2 Série eletroquímica dos principais metais de engenharia.**

Fonte: Adaptado de Song e Atrens, 1999.

A corrosão galvânica ocorre, principalmente, devido ao contato entre diferentes metais mas também pode ocorrer internamente em uma mesma liga em razão da diferença de potencial entre as fases presentes ou outra heterogeneidade. Essa é uma questão importante quando se tratam das ligas de Mg para serem utilizadas em biomateriais. Existem três considerações que devem ser feitas ao selecionar os elementos de liga que são adicionados ao magnésio:

- i. Garantir que os produtos da corrosão não sejam tóxicos ao organismo humano. Para isso, os elementos de liga liberados durante a degradação devem ser absorvidos pelos tecidos da vizinhança ou dissolvidos para excreção via renal. Portanto, devem ser excluídos elementos que causem intoxicação ao fígado ou qualquer tipo de alergias em humanos (Poinern *et al.*, 2012). Os elementos que são severamente tóxicos ou, conhecidamente, que causam alergias e hepatotoxicidade, são: Be, Ba, Pb, Cd, Th, Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, La, Ce e Pr. Já os elementos encontrados no corpo humano e que não são tóxicos (Ca, Mn, Zn, Sn, Si) são adequados para uso como elementos de liga.
- ii. Analisar a influência desses elementos nas propriedades mecânicas da liga (YANG *et al.*, 2008).
- iii. Verificar a influência dos elementos na corrosão da liga. Os elementos considerados ideais são os que possuem  $E^0$  com valores próximos ao potencial do Mg e, quando formam fases intermetálicas, estas também precisam ter o potencial próximo desse

valor. Assim, é reduzida a possibilidade de ocorrer corrosão galvânica internamente (CHEN *et al.*, 2014).

Biologicamente, a presença de elementos como o ferro, níquel e cobre em biomateriais, servindo como regiões catódicas, podem ter resultados negativos. Estes podem ser casos clássicos de corrosão galvânica através da formação de células de corrosão no interior do material. Certamente, na presença de duas fases distintas, ocorrerá preferencialmente a dissolução do material anódico, enquanto que o catódico permanecerá protegido. Dependendo dos elementos de liga adicionados, podem ocorrer problemas (como intoxicações dos rins, fígado e baço) se o elemento for absorvido via reações enzimáticas, metabólicas ou catabólicas. (TORTORA e GRABKOWSKI, 2002; PERSAUD-SHARMA e MCGORON, 2012). Portanto, quanto mais afastado na série eletroquímica estiver um elemento em relação ao Mg maior será a probabilidade de corrosão galvânica.

O diâmetro atômico do Mg (0,3203 nm) é favorável para solubilizar outros elementos. Geralmente, quanto maior o limite de solubilidade, mais homogeneamente o elemento de liga pode se dispersar em um material, enquanto baixos limites de solubilidade irão favorecer a formação de fases separadas. Em relação aos elementos terras raras, que é um dos focos deste trabalho, pode-se dividir em duas categorias de acordo com sua solubilidade no Mg: (i) alta solubilidade (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) e (ii) solubilidade limitada (Nd, La, Ce, Pr Sm e Eu). No caso do gadolínio (Gd), este elemento possui a solubilidade máxima mais alta (23,49 %p) (CHEN *et al.*, 2014 e YANG *et al.*, 2012).

Uma vez que a resistência mecânica e à fratura dos metais são superiores à dos polímeros e cerâmicas, eles são largamente utilizados no campo biomédico. Outro ponto forte, é que esses materiais mantêm sua integridade mecânica durante o processo de cicatrização. Porém, alguns metais como ligas a base de níquel-titânio (Ni-Ti), liberam produtos tóxicos durante a corrosão causando reações alérgicas. Grande parte das próteses e implantes são fabricados utilizando aços inoxidáveis, titânio (Ti) e suas ligas e ligas a base de cobalto-cromo (Co-Cr). No entanto, todas estas ligas possuem módulo de elasticidade muito diferente do osso podendo induzir a reabsorção óssea. Em alguns casos com absorção severa do osso há necessidade de remoção da prótese/implante antes do tempo previsto e/ou antes de desempenhar a função para qual foram projetados (HU *et al.*, 2012; SHADANBAZ e DIAS, 2012).

Na TAB. 1 são apresentados dados comparativos de algumas propriedades do magnésio com o titânio e com o PLA (poliácido lático), os quais são materiais utilizados na fabricação de placas para estabilização de fraturas ósseas. A densidade do magnésio é a mais baixa entre os

metais e essa é uma de suas principais vantagens na comparação com o titânio. O PLA, que é um polímero bioabsorvível, possui densidade menor que o magnésio, módulo de elasticidade baixo, porém, apresenta baixa resistência à tração. O módulo de elasticidade do osso cortical, está por volta de 13,7 GPa e o ideal é que o material utilizado para fabricação do implante não seja muito diferente deste valor para evitar o *stress shielding* (ou absorção óssea). Sendo assim, o magnésio possui um módulo mais adequado que o titânio. Quanto a resistência à tração, o titânio possui o maior valor seguido pelo magnésio e o PLA, com a menor resistência.

Nenhum material atende a todas as características necessárias para a fabricação de um implante. No entanto, fazendo uma análise das principais propriedades, o magnésio é o que mais se enquadra ou, pelo menos, não apresenta características negativas neste aspecto.

**TAB. 1** Comparações das densidades ( $\rho$ ), módulo de elasticidade (E) e resistência à tração do magnésio, titânio cp e PLA.

Material	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	E (GPa)	Resistência a tração (MPa)
Magnésio <sup>(a)</sup>	1,78	45	90-220
Titânio cp <sup>(a)</sup>	4,51	102,7-104,1	315-700
PLA <sup>(b)</sup>	1,21-1,25	3,5	59

Fonte: <sup>(a)</sup> ASM Metal Handbook Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Volume 2, 1990. <sup>(b)</sup> Farah et al., 2016.

### 3.1.2 DESIGNAÇÕES DAS LIGAS DE MAGNÉSIO

O sistema de designação das ligas de Mg, baseia-se na combinação de letras e números. As duas primeiras letras identificam os dois principais elementos de liga presentes, os dois dígitos seguintes indicam a quantidade desses elementos, a terceira parte diferencia ligas com a mesma porcentagem dos dois principais elementos e a quarta parte indica a condição da liga. Este sistema foi adotado em 1948 e é descrito na TAB. 2.

**TAB. 2 Sistema ASTM de nomenclatura das ligas de magnésio.**

Primeira parte	Segunda parte	Terceira parte	Quarta parte
Código de duas letras representando os dois principais elementos de liga em ordem decrescente de porcentagem (ou alfabética se as porcentagens forem iguais)	Consiste em dois algarismos correspondentes às porcentagens dos dois principais elementos de liga arredondadas na mesma ordem da designação da primeira parte	Consiste em uma letra a medida que as composições se tornam padrão	Consiste de uma letra seguida de um número (separada por um hífen da terceira parte)
A – Alumínio B - Bismuto C - Cobre D – Cádmiu E – Terra-rara F – Ferro G – Magnésio H – Tório K – Zircônio L – Lítio M – Manganês N – Níquel P – Chumbo Q – Prata R – Cromo S – Silício T – Estanho W – Ítrio Y – Antimônio Z – Zinco	Números inteiros	Letras, exceto I e O	F - como fabricada O – recozida H10 e H11 – ligeiramente endurecido H23, H24, e H26 – endurecida por deformação e parcialmente recozida T4 – tratada termicamente por solubilização T5 – apenas envelhecida artificialmente T6 – tratada termicamente por solubilização e envelhecida artificialmente T8 – tratada termicamente por solubilização, trabalhada à frio e envelhecida artificialmente

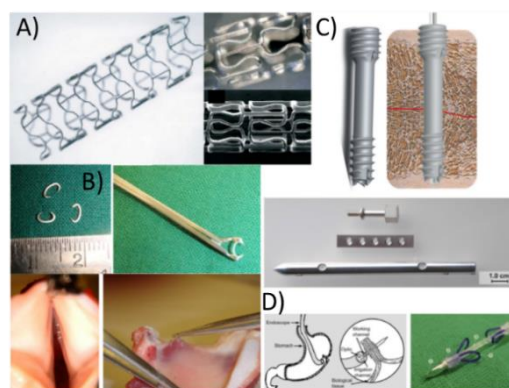
Fonte: Adaptado de ASM Metal Handbook Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Volume 2, 1990.

Por exemplo, no caso de uma liga denominada **AZ91D**: contém 9% de alumínio, 1% de zinco e o **D** indica que esta liga é a quarta da série contendo 9%Al e 1%Zn.

### 3.1.3 APLICAÇÕES DO MAGNÉSIO COMO BIOMATERIAL BIOABSORVÍVEL

Para que um metal seja considerado bioabsorvível é necessário que ele sofra corrosão gradual *in vivo*, com uma resposta adequada do hospedeiro em relação aos produtos liberados pela degradação e que seja dissolvido completamente até ocorrer a cicatrização do tecido. Todavia, é essencial que os componentes de um material bioabsorvível (MB) sejam elementos possíveis de ser metabolizados pelo corpo humano (ZHENG *et al.*, 2014). O grande desafio em projetar um MB, é controlar sua taxa de dissolução, a qual não pode ocorrer totalmente antes e nem muito depois da cicatrização. Ambos os processos devem ocorrer simultaneamente.

Na FIG. 3 são mostradas algumas possíveis aplicações das ligas de Mg como biomateriais. Os *stents* coronários à base dessas ligas (FIG. 3-A), já são fabricados e utilizados e eliminam a necessidade de um segundo procedimento para remoção, quando o objetivo de obstrução do vaso foi alcançado. O principal campo de utilização, seria para fabricação de cliques, elementos de fixação e placas para fixação de fraturas (todos para atender necessidades temporárias). Na FIG. 3-B, são mostrados cliques para suturas internas. Devido a resistência mecânica superior à de um polímero bioabsorvível, a utilização das ligas de Mg é mais adequada para este tipo de aplicação. Na FIG. 3-C são mostrados produtos para a fixação temporária de fraturas, mas ainda estão na fase de protótipos. Na FIG. 3-D é mostrado um grampo polimérico indicado para uso no estômago, porém é necessária uma ponta metálica para realizar a perfuração do tecido já que o polímero não tem resistência para isto. Como não é adequado utilizar uma ponta a base de um metal que não seja bioabsorvível (pois poderia causar futuras lesões), foi utilizada uma liga de Mg.



**FIG. 3 Exemplos de aplicações do Mg como biomaterial.**

Fonte: Adaptado de Chen *et al.*, 2014.

### 3.1.4 CIRURGIA MAXILOFACIAL EM CRIANÇAS E ADOLESCENTES

A utilização de placas de titânio em fixações de fraturas faciais é aplicada há muitos anos e tem-se mostrado eficaz. No entanto, quando a fratura ocorre em crianças ou adolescentes que estão em fase de crescimento, requer considerações adicionais em relação aos adultos. Primeiro, quando uma placa de titânio é implantada para fixar uma fratura, a intenção é que ela não seja removida e acompanhe o paciente até o fim da vida. Em casos em que ocorram algum tipo de rejeição ou qualquer outro problema que ocorrer após a cirurgia ou anos depois, é necessária uma segunda cirurgia para a remoção ou troca deste implante. Porém, quando a fratura ocorre em crianças e adolescentes em fase de crescimento que ainda não estão com seu crânio totalmente formado, a utilização de titânio pode tornar-se um problema. Na FIG. 4 é mostrada uma ilustração das três etapas do crescimento do crânio, desde a primeira infância até a fase adulta.



**FIG. 4 Crescimento do esqueleto da face desde a primeira infância até a fase adulta.**

Fonte: Morris et al., 2012.

Ao nascer, o crânio do humano é constituído de placas de osso intermembranoso e tecido conjuntivo. Essa estruturação permite que a cabeça do bebê se deforme durante o parto e, durante o primeiro ano de vida acomode o crescimento rápido do cérebro. Outra transformação rápida ocorre entre os 3 e 5 anos, quando a circunferência da cabeça alcança 90% do tamanho adulto. Os ossos que acomodam os olhos atingem a maturidade entre os 5 e 7 anos. Os últimos ossos da face a alcançarem o desenvolvimento final são os da maxila e mandíbula. A maturidade

ocorre entre os 14 e 16 anos para as meninas, e entre os 16 e 18 para os meninos (MORRIS et al., 2012).

Além das funções essenciais para o corpo humano como: mastigação, fala, visão, olfato, respiração, etc., a face também tem grande influência estética. Logo, alterações na face podem causar, além de deficiência em determinadas funções, também uma estética indesejável que pode trazer consequências físicas e psicológicas.

Existem muitos trabalhos que abordam as fraturas faciais em crianças, suas causas, principal gênero atingido e épocas do ano. Porém esses dados, em alguns casos, são muito peculiares de cada país com as atividades físicas ou sociais típicas daquele local. As causas de fratura facial em crianças, no Brasil, são um tanto diferentes de outros países. Existem dados como ‘lesão por arma de fogo’ e ‘agressão física’ que são números que não entram para a estatística dos países mais desenvolvidos.

SOUZA et al., 2009 analisaram um grupo de 42 pacientes infanto-juvenis, tratados no Setor de Cirurgia Buco-Maxilo-Facial da Santa Casa de São Paulo, dos quais 34 eram do sexo masculino e 8 do sexo feminino. A primeira análise feita foi sobre a topografia das fraturas (TAB. 3) que indicou a maior incidência de fraturas na região da mandíbula.

**TAB. 3 Frequência das fraturas em relação a topografia.**

Fratura	Percentual
Mandíbula	71,43
Nariz	4,76
Naso-Órbita-Etmoidal	7,14
Órbita	2,38
Palato	2,38
Panfacial	4,76
Zigoma	7,14

Fonte: Adaptado de Souza et al., 2009.

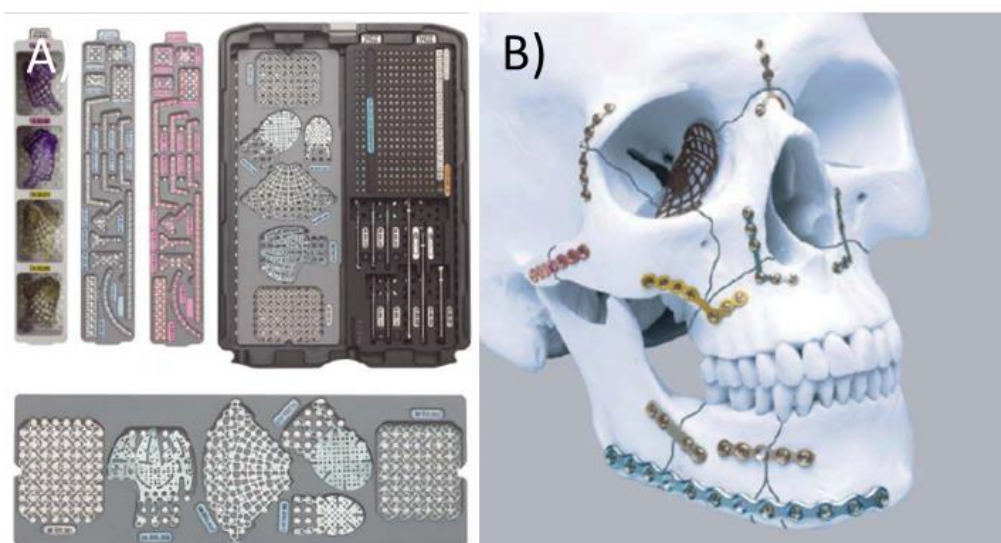
Quanto à etiologia das fraturas, foi verificado que as principais causas são os acidentes automobilísticos e quedas (TAB. 4). Também foi constatado que crianças até 5 anos sofrem menos lesões por estarem mais amparadas pelos pais, nessa fase da infância.

**TAB. 4** Frequência das fraturas em relação a etiologia e a idade.

Etiologia	Percentual	Média de Idade
Acidente Automobilístico	21,43	13,67
Acidente Ciclístico	14,29	10,33
Acidente Esportivo	2,38	14,00
Acidente Motociclístico	14,29	14,50
Agressão Física	14,29	11,00
Desabamento de muro	2,38	11,00
Lesão por Arma de Fogo	9,52	14,50
Queda	21,43	7,33

Fonte: Adaptado de Souza et al., 2009.

Na FIG. 5-A são mostrados alguns dos tipos de placas de titânio utilizadas em tratamentos de fraturas faciais. Os formatos e modelos são variados, abrangendo toda a região da face, como pode-se observar na FIG. 5-B. Além do tratamento de fraturas, as placas faciais também são úteis no caso de bebês nascidos com má formações que podem ser tratadas durante o desenvolvimento de seu crânio.



**FIG. 5** Exemplos de placas para tratamento de fraturas faciais, fabricados em titânio, (A) e possíveis locais de inserção destes implantes (B).

Fonte: <https://www.depuysynthes.com>

Nos próximos tópicos serão abordados os diagramas de fases dos sistemas Mg-Ca e Mg-Ca-Gd e as implicações do ponto de vista da ciência dos materiais.

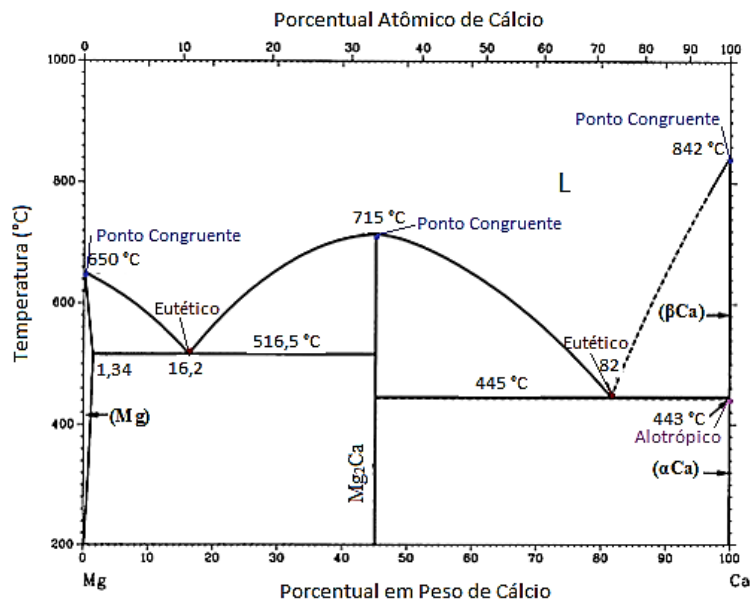


## 3.2 DIAGRAMAS DE FASES

### 3.2.1 SISTEMA Mg-Ca

O sistema Mg-Ca possui poucas fases e é de fácil entendimento. Como pode-se observar (FIG. 6), possui 3 pontos congruentes com reações: (i)  $L \leftrightarrow (Mg)$  com ponto de fusão do Mg puro a 650°C, (ii)  $L \leftrightarrow (\beta Ca)$  com ponto de fusão do Ca puro a 842°C e (iii)  $L \leftrightarrow Mg_2Ca$  com ponto de fusão do composto  $Mg_2Ca$  a 715°C. Entre os teores de 16,2 e 82 %p de Ca está a curva *Liquidus* do  $Mg_2Ca$ . Nesses mesmos teores encontram-se os pontos eutéticos, com reações: (i)  $L \leftrightarrow (Mg) + Mg_2Ca$  (~516,5°C) rico em Mg e (ii)  $L \leftrightarrow Mg_2Ca + (\alpha Ca)$  (~445°C) rico em Ca, respectivamente. Existe, ainda, uma reação alotrópica  $(\beta Ca) \leftrightarrow (\alpha Ca)$  em aproximadamente à 443°C e 100 %p de Ca.

Ainda na FIG. 6, a linha *Solidus* do Mg inicia no ponto de fusão do Mg puro e termina por volta de 1,34 %p de Ca a 516,5°C onde também é o ponto do limite de solubilidade do Ca no Mg. Por outro lado, os pontos de limite de solubilidade do Mg no  $(\alpha Ca)$  e  $(\beta Ca)$  são negligenciáveis. Não há campo de homogeneidade para o composto  $Mg_2Ca$ . (NAYEB-HASHEMI and CLARK, 1987)



**FIG. 6 Diagrama de fases Magnésio-Cálcio (Mg-Ca).**

Fonte: Adaptado de Nayeb-Hashemi e Clark, 1987.

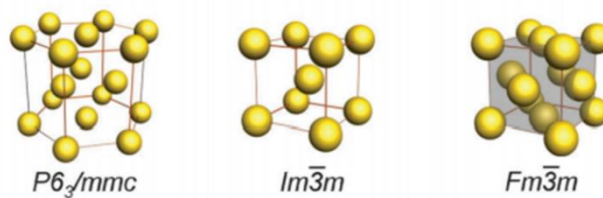
Na TAB. 5 mostra-se alguns dados cristalográficos do sistema Mg-Ca. O Mg puro apresenta estrutura hexagonal com 2 átomos contidos na célula unitária e cujo Símbolo de Pearson é indicado por  $hP2$ . O  $Mg_2Ca$ , em sua composição com 45,2 %p de Ca, também possui estrutura hexagonal, porém com 12 átomos na célula unitária e o Símbolo de Pearson  $hP12$ . As duas fases pertencem ao grupo espacial  $P6_3/mmc$  representado na FIG. 7.

A fase ( $\beta$ Ca) possui estrutura cúbica de corpo centrado, 2 átomos na célula unitária, Símbolo de Pearson  $cI2$  e grupo espacial  $Im\bar{3}m$ . Já a fase ( $\alpha$ Ca) possui estrutura cúbica de face centrada, 4 átomos na célula unitária, Símbolo de Pearson  $cF4$  e grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  (FIG. 7).

**TAB. 5 Dados cristalográficos do sistema Mg-Ca.**

Fase	Composição, %p Cálcio	Símbolo de Pearson	Grupo espacial
(Mg)	0	$hP2$	$P6_3/mmc$
$Mg_2Ca$	45,2	$hP12$	$P6_3/mmc$
( $\beta$ Ca)	100	$cI2$	$Im\bar{3}m$
( $\alpha$ Ca)	100	$cF4$	$Fm\bar{3}m$

Fonte: Adaptado de ASM Metal Handbook Volume 3, 1992.



**FIG. 7 Representações esquemáticas dos grupos espaciais no sistema Mg-Ca.**

Fonte: Innocenzi *et al.*, 2009.

### 3.2.2 SISTEMA Mg-Ca-Gd

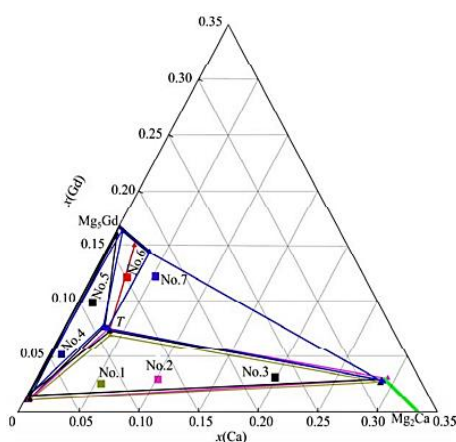
Existem poucas informações sobre o sistema Mg-Ca-Gd. Como os dados publicados (por diferentes autores) não diferem muito, é possível utilizá-los como base para novas análises.

FEI et al., 2013 fabricou sete ligas Mg-Ca-Gd com diferentes composições, verificou as fases formadas, a estrutura cristalina e através cálculos termodinâmicos propôs o diagrama mostrado na FIG. 8 para um sistema a 400°C. A identificação de cada amostra que aparece no diagrama (numeração de 1 a 7), encontra-se na TAB. 6, juntamente com a identificação de suas fases e sua estrutura cristalina. A fase identificada como T, é uma fase em equilíbrio composta por 3 outras fases. Os autores indicaram que a solubilidade do Gd no Mg<sub>2</sub>Ca é estimada em 3%, e do Ca no Mg<sub>5</sub>Gd é de 3,68%.

**TAB. 6 Fases nas diferentes composições das ligas Mg-Ca-Gd para o sistema a 400°C.**

Amostra nº	$x(\text{Mg})/\%$	$x(\text{Ca})/\%$	$x(\text{Gd})/\%$	Fase	Cristal primário
1	91,56	5,58	2,86	$\alpha\text{-Mg}+\text{Mg}_2\text{Ca}+\text{T}$	$\alpha\text{-Mg}$
2	87,62	9,25	3,13	$\alpha\text{-Mg}+\text{Mg}_2\text{Ca}+\text{T}$	Mg <sub>2</sub> Ca
3	76,96	19,87	3,17	$\alpha\text{-Mg}+\text{Mg}_2\text{Ca}+\text{T}$	Mg <sub>2</sub> Ca
4	94,02	0,91	5,07	$\alpha\text{-Mg}+\text{T}+\text{Mg}_5\text{Gd}$	$\alpha\text{-Mg}$
5	89,09	1,02	9,89	$\alpha\text{-Mg}+\text{T}+\text{Mg}_5\text{Gd}$	Mg <sub>5</sub> Gd
6	85,2	2,77	12,03	T + Mg <sub>5</sub> Gd	Mg <sub>5</sub> Gd
7	82,59	5,17	12,24	Mg <sub>5</sub> Gd+T+Mg <sub>2</sub> Ca	Mg <sub>5</sub> Gd

Fonte: Adaptado de FEI et al., 2013.



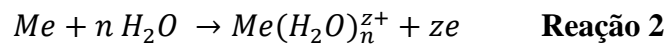
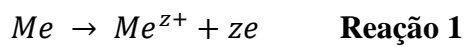
**FIG. 8 Diagrama de fases ternária magnésio-cálcio-gadolínio (Mg-Ca-Gd) a 400 °C.**

Fonte: Fei, et al., 2013.

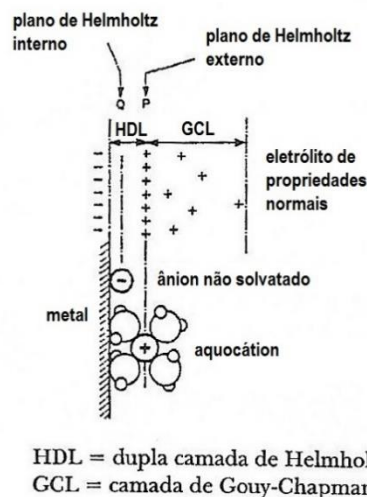
### 3.3 CORROSÃO

#### 3.3.1 DISSOLUÇÃO DO METAL

Quando um metal é imerso em uma solução aquosa, imediatamente inicia-se a reação de dissolução, que é genericamente descrita como a reação 1. Porém, a forma mais correta de expressá-la é na forma da reação 2.



Durante este processo, são formados íons na solução e ocorre a permanência de elétrons no interior do metal. Os elétrons irão carregar eletricamente o metal e criar um campo elétrico dentro da solução, fazendo com que os íons fiquem retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um curto período de tempo estabelece-se uma situação de equilíbrio caracterizada pela formação da ‘dupla camada’ (FIG. 9). Um metal que forma dupla camada é chamado de eletrodo.

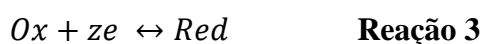


**FIG. 9** Esquema da dupla camada de *Helmholtz*.

Fonte: Wolyneć, 2013.

### 3.3.2 POLARIZAÇÃO E SOBRETENSÃO

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, fica estabelecido um potencial de equilíbrio ( $E_e$ ). Para que isto ocorra, o eletrodo não deve estar ligado eletricamente a nenhum outro eletrodo ou fonte elétrica, e a reação eletroquímica, na superfície do metal, deve possuir a mesma velocidade nos dois sentidos (Reação 3).

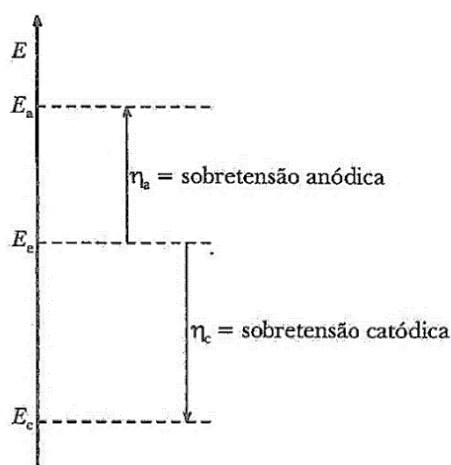


A esta corrente comum, dá-se o nome de densidade de corrente de troca ( $i_0$ ), onde:  $i_0 = i_{\text{oxidação}} = -i_{\text{redução}}$ .

Se devido a aplicação de um potencial externo, o  $E_e$  for alterado, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida com relação ao  $E_e$ , é chamada de sobretensão ou sobrepotencial ( $\eta$ ) e  $E$  é o potencial resultante da polarização (Equação 2).

$$\eta = E - E_e \quad \text{Equação 2}$$

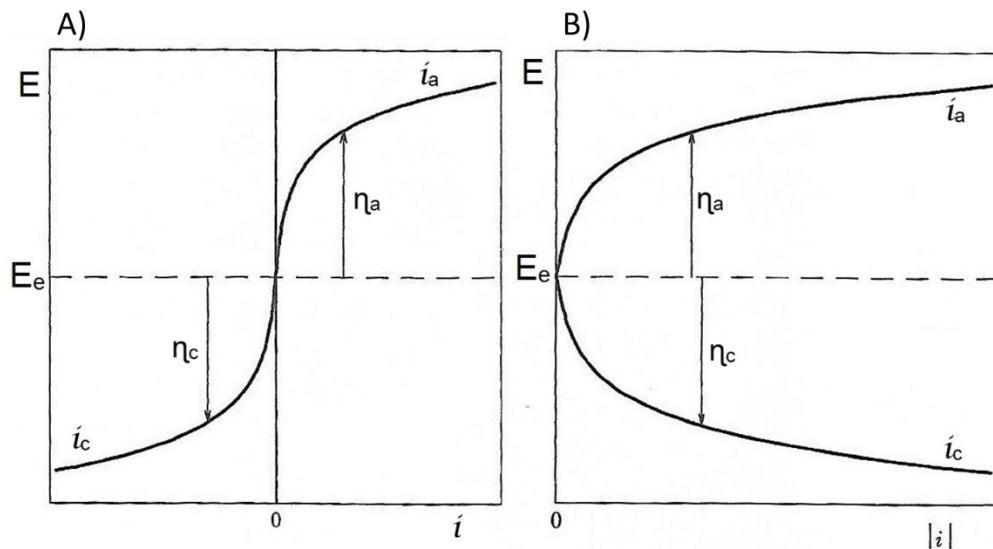
Quando a sobretensão possui valor positivo, a polarização é anódica e quando a sobretensão possui valor negativo, a polarização é catódica (FIG. 10).



**FIG. 10** Esquema das posições do potencial de equilíbrio ( $E_e$ ) e das faixas de sobretensão anódica ( $\eta_a$ ) e catódica ( $\eta_c$ ).

Fonte: Wolyneec, 2013.

Através da representação gráfica de diagramas de potencial de eletrodo (E) *versus* densidade de corrente (i), é possível observar a influência da polarização. Esses diagramas são denominados curvas de polarização (FIG. 11-A), onde  $i_a$  = densidade de corrente anódica (positiva) e  $i_c$  = densidade de corrente catódica (negativa). Para a análise das curvas de polarização, as densidades de corrente são representadas em valores absolutos (FIG. 11-B).



**FIG. 11** Curvas de polarização supondo densidades de corrente com valores relativos (a) e com valores absolutos (b).

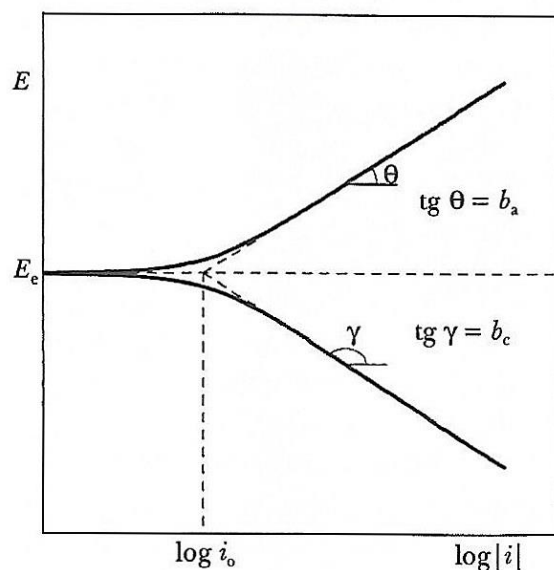
Fonte: Adaptado de Wolyneç, 2013.

Uma maneira de relacionar sobretensão e densidade de corrente, é através das Equações 3 e 4, onde  $b_a$  e  $b_c$  são as inclinações de Tafel anódica e catódica. Logo, essas duas equações podem ser simplificadas pela Equação 6 conhecida por *Equação de Tafel*.

$$\eta_a = b_a \cdot \log \frac{i_a}{i_0} \quad \eta_c = b_c \cdot \log \frac{i_c}{i_0} \quad \text{Equações 3 e 4}$$

$$\eta = b \cdot \log \frac{|i|}{i_0} \quad \text{Equação 5}$$

A Equação de Tafel é de natureza logarítmica, e a maneira convencional para representar as curvas é E *versus* log |i|, como mostrado na FIG. 12. Os coeficientes  $b_a$  e  $b_c$  da equação, que aparecem na imagem, são os valores da inclinação da região linear do diagrama.



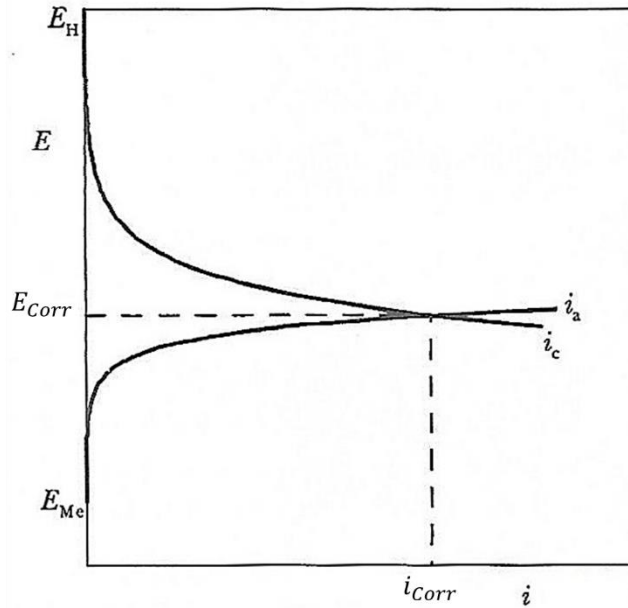
**FIG. 12** Curvas de polarização anódica e catódica.

Fonte: Wolyneec, 2013.

### 3.3.3 CORROSÃO ELETROQUÍMICA

Para entender os fundamentos da corrosão eletroquímica, é necessário compreender o significado do potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ). Supondo um processo de corrosão de um metal (Me), envolvendo basicamente a reação catódica de redução do hidrogênio e a anódica de dissolução do metal, em uma solução de elevada condutividade. As reações terão  $E_e$  e curvas de polarização próprias, e só ocorrerá corrosão se  $E_{\text{Me}} < E_{\text{H}}$ .

Para que a reação de dissolução do metal não entre em equilíbrio, é preciso que os elétrons produzidos sejam removidos, e a redução do hidrogênio receba elétrons. Logo, se uma reação se utilizar dos elétrons da outra, ambas prosseguem ocorrendo simultaneamente. Para isso, é necessário que a densidade de corrente anódica ( $i_a$ ) seja igual a catódica ( $i_c$ ), ou seja, que a carga elétrica transferida por unidade de tempo seja igual. O sistema terá que assumir um potencial de eletrodo intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio, correspondente a intersecção das duas curvas (FIG. 13). Este potencial é denominado potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ). A densidade de corrente associada a ele, é designada densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{Corr}}$ ), normalmente expressa em  $\text{A}/\text{cm}^2$  (GENTIL, 2007; WOLYNEC, 2013).

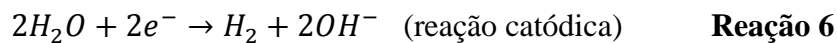
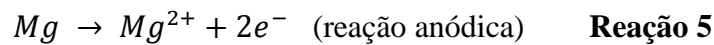
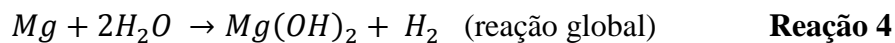


**FIG. 13 Representação esquemática por meio de curvas de polarização, da corrosão de um metal em solução aquosa.**

Fonte: Adaptado de Wolyneec, 2013.

### 3.3.4 CORROSÃO DAS LIGAS DE MAGNÉSIO

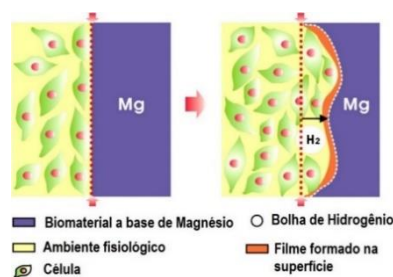
A dissolução do Mg em ambientes aquosos, é resultado de reações eletroquímicas com a água produzindo hidróxido de magnésio e gás hidrogênio. A corrosão envolve pares microgalvânicos entre áreas catódicas e anódicas.





É coerente presumir que as reações de corrosão de ligas de Mg são similares aquelas do Mg puro (SONG e ATRENS, 1999). Logo, o estudo da corrosão das ligas, baseia-se nas mesmas reações acima.

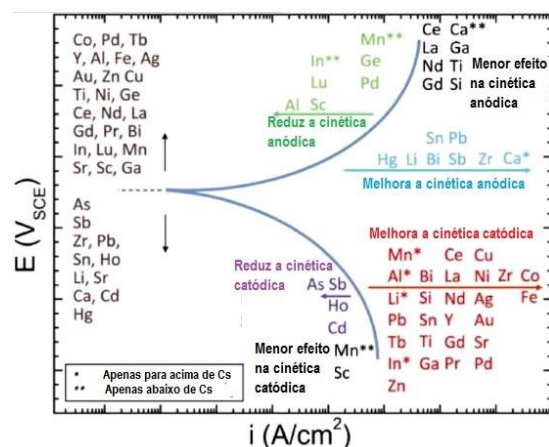
No caso da utilização de Mg e suas ligas para fabricação de biomateriais, a liberação de hidrogênio pode ser um problema pela possibilidade de formar cavidades com gás na vizinhança do tecido em foi implantado o biomaterial. Analisando a reação 4 verifica-se que 1 g de Mg pode produzir até 1 litro de gás hidrogênio, dependendo das condições da corrosão (NOVIANA *et al.*, 2016). Na FIG. 14 é mostrado um esquema da formação dos bolsões de hidrogênio entre o biomaterial e o tecido humano.



**FIG. 14** Esquema da liberação de hidrogênio na corrosão do magnésio.

Fonte: Adaptado de Wu *et al.*, 2013.

A FIG. 15 é uma representação esquemática do impacto eletroquímico das adições de elementos de liga na corrosão eletroquímica de ligas de Mg. Observa-se que o Ca melhora a cinética anódica, enquanto o Gd melhora a cinética catódica.

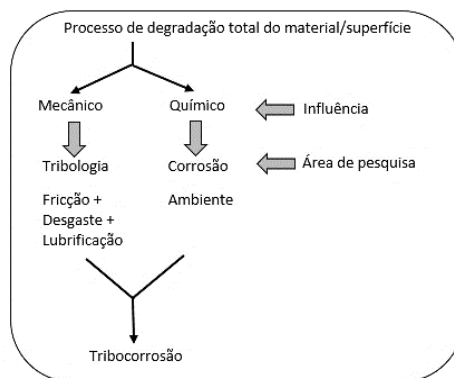


**FIG. 15** Representação esquemática do impacto eletroquímico da adição de elementos de liga.

Fonte: Adaptado de Li *et al.*, 2016.

### 3.4 TRIBOCORROSÃO

A tribocorrosão é a junção de duas importantes áreas de estudo dos sistemas mecânicos: tribologia e corrosão. Onde, a tribologia é a ciência que estuda a fricção, desgaste e atrito entre dois corpos, e a corrosão analisa os aspectos eletroquímicos da degradação de um material em um sistema (FIG. 16) (MATHEW *et al.*, 2009).



**FIG. 16 Representação da tribocorrosão.**

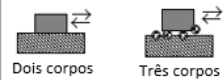
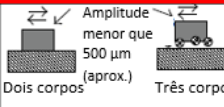


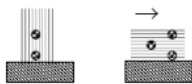
Fonte: Adaptado de Mathew *et al.*, 2009.

A tribocorrosão pode ser definida com um fenômeno de degradação da superfície de um material onde ocorra a ação combinada de um carregamento mecânico com o ataque corrosivo causado pelo meio.

A tribocorrosão reúne interações mecânicas e eletroquímicas que provocam a degradação dos materiais em movimentos relativos. O sistema tribológico é composto, geralmente, por dois materiais em fricção, o meio e os produtos formados. As propriedades de cada um destes componentes influenciam no processo, acelerando ou reduzindo a perda de material (MATHEW *et al.*, 2009). O que é reconhecido, é que os efeitos isolados da corrosão ou do desgaste, quando não são associados, são muito mais tênues do que na tribocorrosão (WOOD e THAKARE, 2013).

Do ponto de vista da influência mecânica, existem vários modos de contatos entre dois corpos, que podem induzir a tribocorrosão. Esses modos de contato são representados na FIG. 17 e são classificados em: deslizamento, *fretting*, rolante, microabrasão e impacto. O modo denominado *fretting*, que está assinalado, é o modo possível de ocorrer em seres vivos que

possuem próteses e implantes. A principal diferença entre o deslizamento e o *fretting*, é a amplitude da movimentação. Para o caso do *fretting* o deslocamento é inferior a 500 µm, ou seja, são micro movimentações. Como o esquema mostra, esse contato pode acontecer entre dois ou três corpos com ou sem a presença de partículas.

Modo de contato	Esquema
Deslizamento <ul style="list-style-type: none"> <li>• Unidirecional</li> <li>• Recíproco</li> </ul> Desgaste corrosivo Polimento químico-mecânico	 Dois corpos      Três corpos
<b>Fretting</b>  Odontologia Articulações do corpo (quadril e joelho)	 Dois corpos      Três corpos
Rolante  Odontologia Articulações do corpo (quadril e joelho)	
Microabrasão  Rolante Grooving	 Esfera rotativa
Impacto  Erosão, corrosão Ataque por impacto	

**FIG. 17 Modos de contato na tribocorrosão.**

Fonte: Adaptado de Mathew *et al.*, 2009.

A corrosão de uma prótese ou implante é o principal motivo de rejeição por induzir infecções causadas pela liberação de íons do metal (SONG *et al.*, 2007). A denominação dada à tribocorrosão quando ela ocorre com o modo de contato fretting, é *fretting-corrosion*.

O comportamento da tribocorrosão está diretamente relacionado a três fatores: (i) propriedades dos materiais em contato, (ii) a mecânica do contato tribológico e (iii) propriedades físico-químicas do ambiente (WOOD e THAKARE, 2013).

### 3.4.1 TRIBOCORROSÃO DE LIGAS DE MAGNÉSIO

Existem poucos trabalhos disponíveis na literatura que tratam da tribocorrosão das ligas de Mg. No entanto, principalmente no caso de projetos de placas para fraturas faciais, esta investigação é de extrema importância. No sistema placa/parafuso haverá a tribocorrosão mesmo que com movimentos em escala micrométrica. O simples fato de existirem movimentos da mandíbula ou crescimento dos ossos, irão propiciar essa situação.

DEMIRCI *et al.*, 2013 investigaram a tribocorrosão da liga AZ91 com a superfície oxidada por plasma (PEO) usando duas soluções e comparou com amostras sem oxidação. A diferença de resultados entre as amostras com e sem revestimento foi expressiva. As amostras que passaram pelo PEO apresentaram uma resistência à tribocorrosão muito superior.

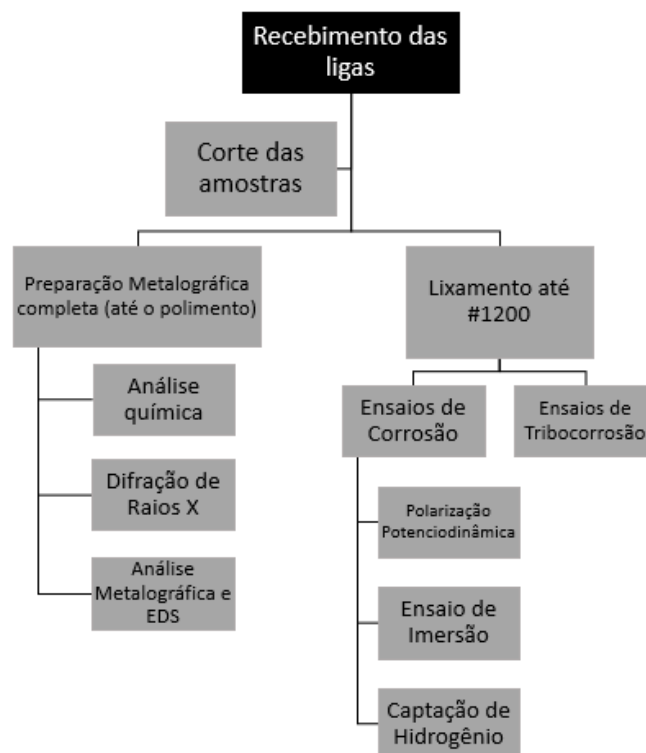
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL

No presente trabalho foram estudadas duas novas composições das ligas de Mg: magnésio-cálcio (Mg-Ca) e magnésio-cálcio-gadolínio (Mg-Ca-Gd). As ligas foram fabricadas através de fundição pelo grupo do Professor Dexue Liu, da China.

### 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da FIG. 18 mostra a sequência das etapas realizadas durante os procedimentos experimentais do trabalho. Cada etapa será detalhada nos próximos itens.



**FIG. 18 Fluxograma das etapas do procedimento experimental.**

### 4.3 CORTE DAS AMOSTRAS

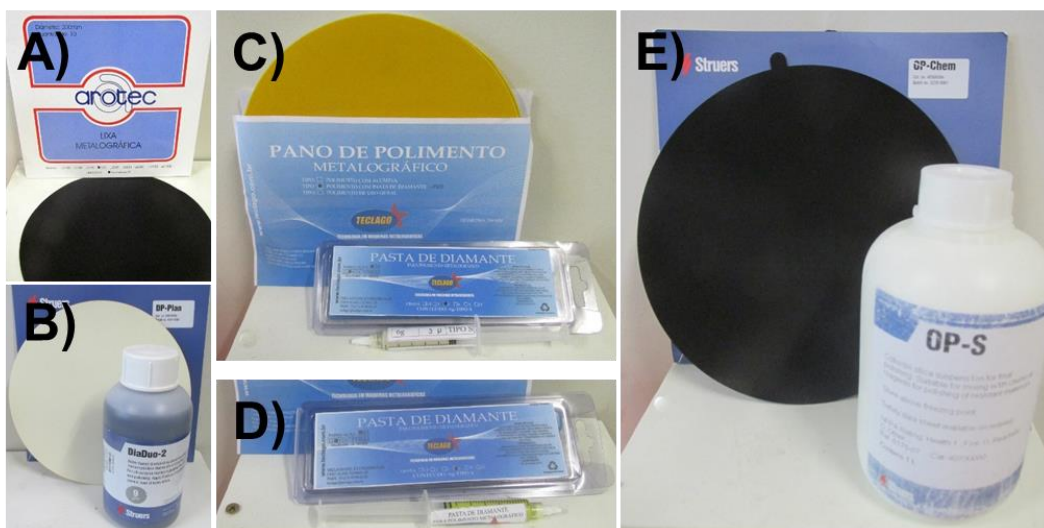
Foram utilizadas barras fundidas das duas ligas. As amostras foram cortadas em diferentes dimensões, conforme a necessidade para cada ensaio. Para o corte foi utilizada a cortadeira modelo Brillant 210 da marca ATM – GmbH, do Laboratório de Biomateriais do IME (FIG.19-A). Mostra-se na FIG. 19-B o detalhe da amostra sendo cortada com refrigeração abundante. Para os cortes foi utilizado o disco de Coríndon com 0,6 mm de espessura (marca ATM – GmbH).



**FIG. 19 Cortadeira do Laboratório de Biomateriais (A) durante o processo de corte de uma amostra (B).**

### 4.4 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA

Para a preparação metalográfica, foram testadas várias metodologias e selecionada a que apresentou os melhores acabamentos superficiais. Optou-se por começar o lixamento com lixa de carboneto de silício (SiC) de granulometria 320 (arotec) (FIG. 20-A). Para finalizar, foi utilizado o pano MD-Largo com suspensão de diamante de 9  $\mu\text{m}$ , ambos da Struers (FIG. 20-B). O polimento foi iniciado com pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e em seguida foi utilizada uma pasta de 6  $\mu\text{m}$ . Ambas as pastas e os panos desta etapa, foram da marca Teclago (FIG. 20-C e D). Por fim, o polimento foi finalizado em sílica coloidal com o pano OP-Chem (Struers) (FIG. 20-E).



**FIG. 20** Materiais de consumo utilizados para a preparação metalográfica. Lixas de granulometria 320 da *arotec* (A), pano MD-Largo e suspensão de diamante 9  $\mu\text{m}$ , da *Struers* (B), panos de polimentos e pastas de diamante de 3 e 6  $\mu\text{m}$ , da *Teclago*, (C e D) e pano e sílica coloidal da *Struers* (E).

Em um primeiro momento, tentou-se utilizar as lixadeiras e politrizes do Laboratório de Metalografia no entanto, a perda de material estava sendo muito alta devido à baixa dureza das ligas. Então, optou-se por preparar as amostras manualmente, sem o auxílio de equipamentos mecânicos.

#### 4.5 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Para a realização das análises químicas qualitativas por EDS foi utilizado o equipamento Tescan Vega III LV do LaCEM/PUCPR. Aplicou-se o método de mapeamento da superfície, com distância de trabalho de 15 mm e ampliação da superfície da amostra de 75 vezes.

As análises semi-quantitativas das composições químicas das amostras foram determinadas utilizando o espectrômetro de fluorescência de raios-X do Laboratório de Biomateriais do IME. O equipamento, Epsilon 3<sup>XLE</sup> da PANalytical, funciona com um filamento de tungstênio (W) e ânodo de prata (Ag). São aplicadas tensões variadas de acordo com o número atômico do elemento que deseja-se verificar. Números atômicos maiores requerem tensões mais elevadas. As tensões variam entre 40 kV (faixa do níquel ao molibdênio) e 5 kV (faixa do flúor ao silício).

Após a obtenção do espectro, cada pico foi analisado para confirmar os resultados.

Mostra-se na FIG. 21-A o equipamento durante o uso e na FIG. 21-B é apresentado o porta amostras, na parte superior, e a embalagem dos filmes plásticos que foram inseridos na montagem do porta amostras.



**FIG. 21 Equipamento de espectroscopia de fluorescência de raios-X do Laboratório de Biomateriais (A), porta amostras montado para a análise e caixa da embalagem dos filmes plásticos onde constam as possíveis contaminações (B).**

#### 4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise por difração de raios-X foi realizada empregando um difratômetro (Shimadzu, DRX-7000) do LaCEM/PUCPR, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente elétrica de 30 mA. O objetivo desta análise foi caracterizar a estrutura cristalina das ligas. Foi utilizada velocidade de varredura de 1 grau/minuto na faixa de  $2\theta$  entre 20 e 80°. As análises foram conduzidas nas amostras com superfícies polidas.

Mostra-se na FIG. 22-A o equipamento pertencente a PUCPR e na FIG. 22-B durante a realização da análise de uma das amostras.





**FIG. 22** Equipamento de difração de raios-X do LaCEM, na PUCPR, (A) e amostra sendo analisada (B).

#### 4.7 ANÁLISE METALOGRÁFICA

Inicialmente, foram realizadas tentativas de análise das microestruturas das ligas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). No entanto, devido a alta reatividade das ligas, não foi possível. Foram testadas várias tensões no MEV para obter as imagens porém as amostras tinham as superfícies marcadas pelo feixe de elétrons (sendo possível observar a olho nu quando retiradas do equipamento) impossibilitando a realização das imagens. Foram utilizados os MEV's tanto do IME quanto da PUCPR. Sendo assim, optou-se por realizar as imagens via microscopia óptica, utilizando o microscópio do Laboratório de Biomateriais (FIG. 23). Para realizar as imagens, as amostras passaram por todo o processo de preparação metalográfica e suas superfícies (polidas) foram atacadas com uma solução de nital com 4% de ácido nítrico (VETEC) e 96% de álcool (Isosfar). O tempo de exposição ao nital variou entre 20 e 30 segundos.



**FIG. 23 Microscópio óptico do Laboratório de Biomateriais.**

## 4.8 ENSAIOS DE CORROSÃO

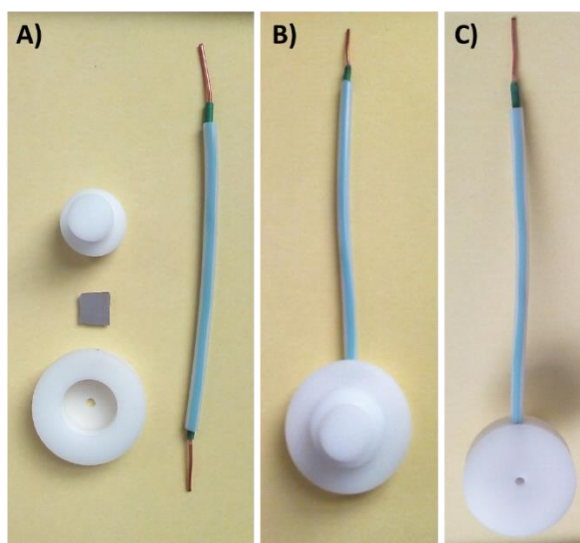
Os ensaios de corrosão foram classificados em eletroquímicos (levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica) e não-eletroquímicos (ensaio de imersão e captação de hidrogênio).

### 4.8.1 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Para as análises de polarização potenciodinâmica, foi utilizado o potenciostato Omnimetra Instrumentos, modelo PG – 3901 do Laboratório de Biomateriais do IME.

A primeira etapa dos ensaios de corrosão foi projetar e fabricar um porta amostra e uma cuba que atendessem as solicitações do ensaio. Mostra-se na FIG. 24-A o porta amostra, o qual consiste em duas peças de nylon e um fio rígido de cobre, para fazer o contato elétrico. Essas duas peças foram usinadas de forma que não ficasse folga entre elas evitando o movimento da amostra e garantindo o isolamento da área não ensaiada da amostra. A vedação extra foi feita por meio de *O-ring*'s. Mostra-se na FIG. 24-B a parte posterior do porta amostra montado. Na

FIG. 24-C, a parte frontal com uma abertura circular de 4 mm de diâmetro ( $\approx 0,1257 \text{ cm}^2$ ), para a exposição da área a ser ensaiada.



**FIG. 24 Porta amostra, desmontado, confeccionado para os ensaios de corrosão, constituído de duas peças usinadas em nylon e um fio rígido de cobre (A). Vista posterior do porta amostra fechado (B) e vista frontal com pequena área da amostra exposta (C).**

A cuba cuba foi fabricada em acrílico e na FIG. 25-A observa-se a tampa, cujas posições e tamanhos dos orifícios foram projetados para facilitar a montagem do sistema. O orifício maior, a esquerda, é para a utilização do termostato destinado a manter o eletrólito aquecido durante o ensaio ( $\cong 36^\circ\text{C}$ ). Os orifícios assinalados com CE, ER e ET são, respectivamente para o contra eletrodo de platina, o eletrodo de referência e eletrodo de trabalho (que é a amostra ensaiada). Ao lado direito foram feitos mais dois orifícios para a inserção de um termômetro e um phmetro, quando necessário. Na FIG. 25-B, pode-se observar o sistema montado durante a medição do OCP de uma amostra. Os eletrodos estão todos conectados ao potenciostato que por sua vez, está conectado ao computador que faz a aquisição dos dados.

Como eletrólito, foi utilizado o soro fisiológico (NaCl 9 mg/mL), o qual possui pH próximo ao do corpo humano.



**FIG. 25 Tampa da cuba projetada para os ensaios de corrosão, com os respectivos orifícios do termostato, contra eletrodo (CE), eletrodo de referência (ER), eletrodo de trabalho (ET), termômetro e phmetro (A). Cuba preparada para um ensaio, com os eletrodos conectados ao potenciostato e, este, ao computador (B).**

A primeira etapa dos ensaios consistiu em medir o potencial de circuito aberto (OCP) de cada amostra. Cada liga apresenta um comportamento diferente e não é possível prever o tempo ideal para o OCP estabilizar e poder ser registrado com segurança. No entanto, de acordo com ensaios realizados, o tempo variou entre 15 e 30 minutos. Após medido este valor, foi especificada, no software, a faixa de varredura do ensaio que ficou em  $\pm 1,5$  V em relação ao valor do OCP. Em seguida, foram definidas as velocidades de varredura dos ensaios, sendo adotados os valores de 0,1 e 1 V/s. O tempo total de duração do ensaio considerado foi o tempo para estabilizar o OCP mais o tempo de varredura que variou de acordo com a velocidade. Principalmente, quando se trabalha com ligas novas, os primeiros ensaios servem para fazer um reconhecimento da amostra, verificar seu comportamento e definir quais serão os melhores parâmetros para as análises.

#### 4.8.2 ENSAIO DE IMERSÃO

Para o ensaio de imersão, foram cortadas 3 amostras de cada liga. As amostras foram lixadas em lixa de SiC (apenas granulometria de 320), tiveram suas dimensões medidas com um paquímetro (para cálculo da área de superfície) e suas massas quantificadas em uma balança analítica do modelo *Ohaus Adventurer* da Toledo, com precisão de 3 casas decimais.

Em seguida, cada amostra foi inserida em um tubo que foi preenchido com 50 mL de soro fisiológico e os tubos foram armazenados em estufa a 36 °C (FIG. 26).



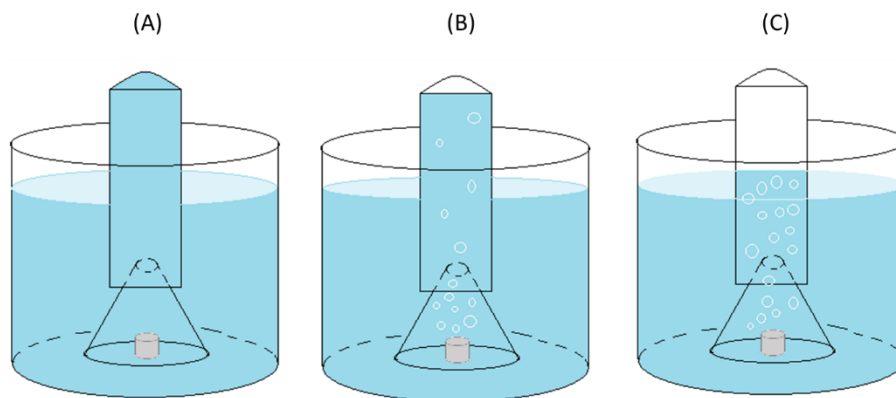
**FIG. 26 Amostras do ensaio de corrosão por perda de massa, imersas em NaCl, dentro da estufa a 36 °C.**

Após 24 horas de imersão, as amostras foram retiradas dos tubos, lavadas, fotografadas, limpas em solução ácida e pesadas novamente. Os tubos tiveram suas soluções trocadas por novas e as amostras foram imersas novamente. Esse procedimento foi realizado 3 vezes (24, 48 e 72 horas). Este ensaio foi uma adaptação da norma NACE/ASTM TM0169 G0031 12A *Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals* uma vez que ainda não existem normas específicas para as aplicações em questão.

Ao final do ensaio de 72 horas de imersão, as amostras foram submetidas a nova análise química de espectrometria de fluorescência de raios-X para comparar com a composição química inicial.

#### **4.8.3 CAPTAÇÃO DE HIDROGÊNIO (H<sub>2</sub>)**

Este ensaio consiste em quantificar o hidrogênio liberado durante a corrosão das ligas e calcular a taxa de corrosão. É montado um sistema relativamente simples, como o da FIG. 27. A amostra foi imersa em NaCl (9 mg/mL), coberta com um funil cuja saída dava para o interior de um tubo graduado (FIG. 27-A). Esse tubo também estava cheio de soro fisiológico e conforme o hidrogênio ia sendo liberado, ele ocupava o espaço do soro no interior do tubo fazendo o nível baixar (FIG. 27-B). Após 17 horas de imersão o ensaio foi finalizado. Sendo assim, o volume de líquido deslocado seria o volume de hidrogênio produzido (FIG. 27-C). Este ensaio foi baseado na metodologia proposta por SONG et al., 2001.



**FIG. 27 Esquema ilustrativo do ensaio da captura do Hidrogênio.**

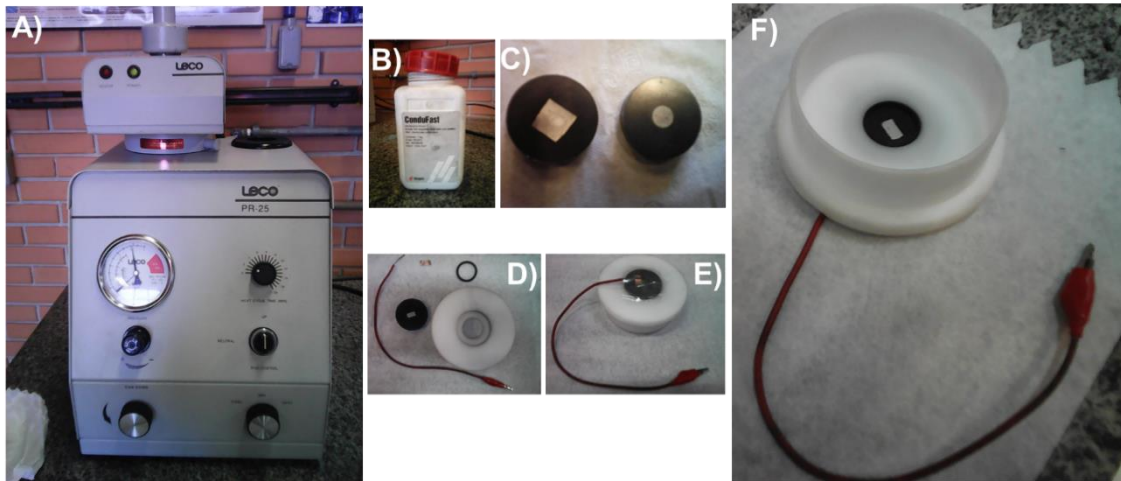
#### 4.9 ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO

Para os ensaios de tribocorrosão, foi empregado um tribômetro universal (CSM Instruments) e uma cuba de poliacetal (Delrin®) especialmente fabricada para adaptação no equipamento.

A principal dificuldade encontrada neste ensaio foi obter o contato elétrico entre a amostra e o potenciostato. Por este motivo as amostras foram embutidas na embutidora metalográfica (PR25, Leco) do Laboratório de metalografia da PUCPR (FIG. 28-A), utilizando a resina *ConduFast* da *Struers* (FIG. 28-B). Esta resina possui pó de ferro e conduz eletricidade, facilitando muito o ensaio. Para evitar que o ferro da resina prejudicasse o ensaio, a superfície da amostra foi pintada com uma tinta esmalte, deixando exposta apenas uma área de 1cm<sup>2</sup> da superfície da liga ensaiada. A resina ficou totalmente protegida. Mostra-se na FIG. 28-C a imagem das amostras embutidas na resina condutora.

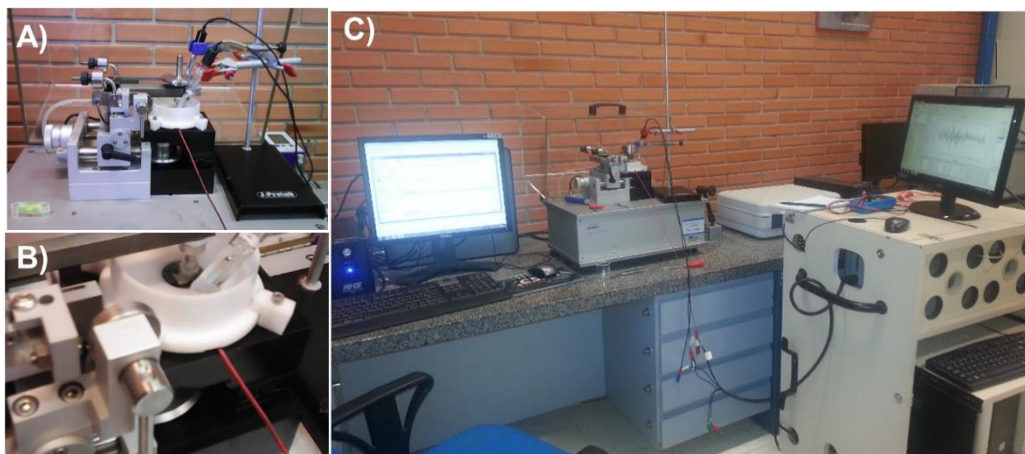
Na FIG. 28-D pode-se observar o sistema desmontado, constituído por: cuba, um anel de vedação que é inserido entre a cuba e amostra e o fio elétrico que foi colado com um pequeno pedaço de fio de cobre, na parte posterior da amostra. Na FIG. 28-E é mostrada a parte posterior do sistema montado e isolado com um pedaço de plástico adesivo. Por fim, mostra-se na FIG. 28-F a vista superior do sistema pronto para ser fixado no tribômetro.





**FIG. 28** Embutidora metalográfica (PR25, Leco) do Laboratório de Metalografia da PUCPR (A). Resina ConduFast, da Struers, (B) e amostras embutidas (C). Cuba desmontada antes do ensaio (D), vista inferior (E) e superior da cuba montada (f).

A cuba foi fixada na plataforma por meio de quatro elementos de fixação em forma de “L” e 4 parafusos Allen de aço inoxidável. Ao apertar esses parafusos, o *O-ring* é pressionado contra a amostra, vedando a cuba. Na FIG. 29-A mostra-se a cuba fixada ao tribômetro e na FIG. 29-B uma imagem mais próxima onde, pode-se observar os eletrodos imersos na solução. Para o ensaio de cada amostra foram utilizados 70 mL de solução de SBF. Na FIG. 29-C mostra-se o sistema pronto para o início do ensaio, com os computadores usados na aquisição de dados do tribômetro e do potenciostato.



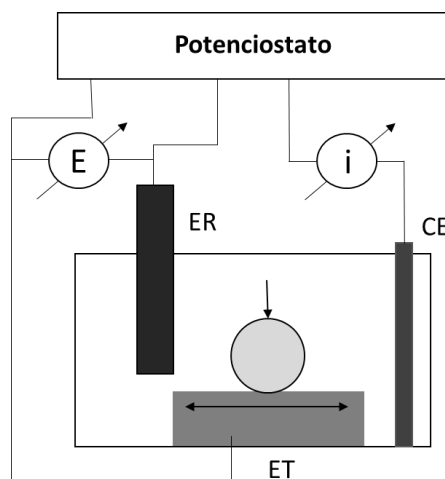
**FIG. 29** Tribômetro preparado para o ensaio (A), detalhe da cuba montada na plataforma (B) e tribômetro conectado aos computadores que realizaram a aquisição simultânea dos dados tribológicos e de corrosão (C).

A primeira etapa do teste consistiu na montagem do sistema e da programação do potenciostato para monitorar o potencial de circuito aberto (OCP) da amostra imersa durante 15 minutos. Após este período o potencial final foi registrado. O valor de OCP final foi aplicado entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (amostra) e a corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) que passava através do eletrodo de trabalho foi monitorada.

A detecção amperométrica foi iniciada, e após um tempo de 58 segundos foi iniciado o ensaio tribológico com deslizamento linear-recíproco. A detecção continuou por 2 minutos após o término da movimentação.

Os ensaios foram realizados com carga normal de 3 N. Os ensaios foram repetidos três vezes para cada amostra. A amplitude de cada deslocamento foi de aproximadamente 1,0 mm. A frequência foi mantida em 1 Hz. O ensaio foi interrompido após o deslizamento de 5 metros. Como contra corpo foi utilizada uma esfera de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 6,0 mm de diâmetro.

Mostra-se na FIG. 30 uma representação esquemática de como foram feitos os contatos elétricos da tribocorrosão.



**FIG. 30** Representação esquemática das ligações entre os eletrodos e o potenciostato durante o ensaio de tribocorrosão.

Todos os ensaios de tribocorrosão foram conduzidos no Laboratório de Tribologia da PUCPR.



#### 4.10 TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO

As amostras analisadas foram recebidas no estado bruto de fusão e, por esse motivo, optou-se por realizar tratamento térmico de homogeneizações das ligas utilizando os parâmetros citados em outros trabalhos. Os ensaios de corrosão e tribocorrosão foram realizados antes e após as homogeneizações.

Para o tratamento térmico de homogeneização foi utilizado o forno tubular do Laboratório de Ensaio Mecânico do IME. Mostra-se na FIG. 31 o forno *Nobody Materials Science and Technology* modelo NBD-O1200. As amostras foram tratadas a 500°C, durante 10 horas em atmosfera inerte e resfriadas em água.



**FIG. 31 Forno tubular utilizado nos tratamentos térmicos de homogeneização.**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CÁLCULO DAS DENSIDADES

Com os resultados das análises químicas semi-quantitativas (via fluorescência de raios-X), verificou-se que a liga Mg-Ca-Gd era composta por aproximadamente 91,320 %p de magnésio, 3,407 %p de cálcio, 4,727 %p de gadolínio. Para a liga Mg-Ca a composição foi de 60,837 %p de magnésio e 38,744 %p de cálcio.

Conhecendo-se as densidades teóricas do Mg (1,74 g/cm<sup>3</sup>), Ca (1,53 g/cm<sup>3</sup>) e Gd (7,52 g/cm<sup>3</sup>) e as massas iniciais das amostras, foi possível calcular as densidades teóricas das ligas. O procedimento das análises químicas foi feito em triplicata para obter um resultado mais confiável. As densidades teóricas encontradas foram de 1,79 g/cm<sup>3</sup> para a liga de Mg-Ca-Gd e 1,65 g/cm<sup>3</sup> para a liga de Mg-Ca. A densidade da liga Mg-Ca-Gd foi maior que a do Mg puro, e a densidade da liga Mg-Ca foi menor que a do Mg puro. Também foram calculados os novos valores de massa atômica das ligas que ficaram diferentes do Mg puro (24,3 u.m.a.). Todos os resultados estão apresentados na TAB. 7.

**TAB. 7 Composições químicas das ligas Mg-Ca-Gd e Mg-Ca, antes dos ensaios de corrosão, com suas respectivas densidades (g/cm<sup>3</sup>) e massas atômicas (u.m.a.) calculadas.**

Liga	Análise química			Densidade calculada (g/cm <sup>3</sup> )	Massa atômica calculada (u.m.a.)
	% p (% a)				
	Mg	Ca	Gd		
Mg-Ca-Gd	91,3 (97,0)	3,41 (2,15)	4,73 (0,833)	1,79	30,99
Mg-Ca	60,8 (92,45)	38,7 (7,55)	-- --	1,65	30,31

Muitos autores consideram os valores da densidade e da massa atômica do Mg puro para realizar os cálculos das taxas de corrosão. No entanto, optou-se por calcular os valores para que as taxas de corrosão ficassem mais próximas do valor real.

Considerando as composições em peso obtidas no material em questão, as ligas foram denominadas de: Mg-39Ca e Mg-5Gd-3Ca.

## 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

No difratograma obtido antes das homogeneizações foram identificados 22 picos para a amostra Mg-39Ca. Na TAB. 8 são mostrados os valores dos ângulos  $2\theta$  ( $^\circ$ ), distâncias interplanares (nm), índices de Miller (hkl) e fases identificadas. Foram identificadas duas fases: Mg (matriz) e  $Mg_2Ca$  (precipitado). Ainda na TAB. 8, também são listados os 11 picos indexados para a amostra Mg-5Gd-3Ca onde a única fase identificada foi Mg puro.

**TAB. 8 Picos indexados para as amostras Mg-39Ca e Mg-5Gd-3Ca, na análise antes da homogeneização, valores dos ângulos  $2\theta$ , distâncias interplanares (d), índices de Miller (hkl) e as fases identificadas.**

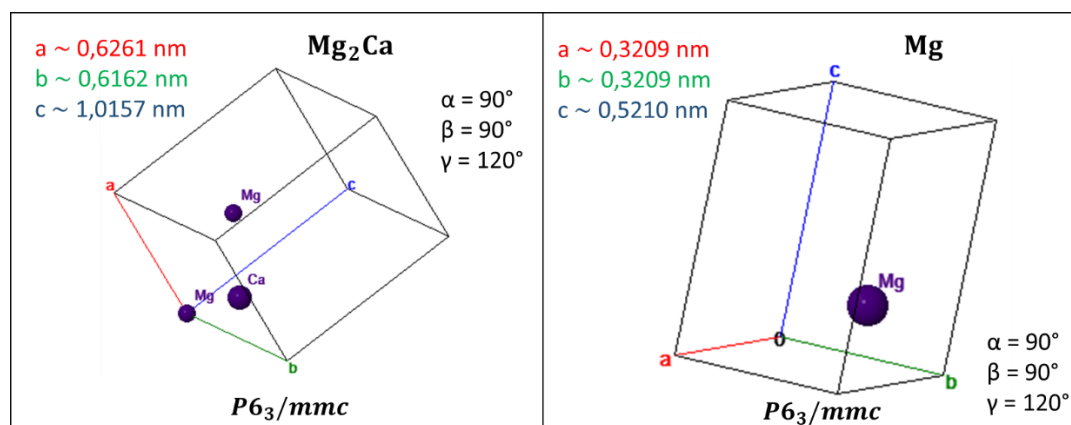
Pico	Mg-39Ca					Mg-5Gd-3Ca						
	$2\theta$ ( $^\circ$ )	d (nm)	h	k	l	Fase	$2\theta$ ( $^\circ$ )	d (nm)	h	k	l	Fase
1	28,54	0,3124	1	1	0	$Mg_2Ca$	32,13	0,2783	1	0	0	Mg
2	31,11	0,2872	1	0	3	$Mg_2Ca$	34,4	0,2604	0	0	2	Mg
3	32,16	0,2781	1	0	0	Mg	36,67	0,2448	1	0	1	Mg
4	33,68	0,2658	1	1	2	$Mg_2Ca$	47,71	0,1904	1	0	2	Mg
5	34,28	0,2613	0	0	2	Mg	57,23	0,1608	1	1	0	Mg
6	36,55	0,2456	1	0	1	Mg	62,98	0,1474	1	0	3	Mg
7	37,46	0,2398	2	0	2	$Mg_2Ca$	67,22	0,1391	2	0	0	Mg
8	39,27	0,2292	1	0	4	$Mg_2Ca$	68,48	0,1368	1	1	2	Mg
9	47,74	0,1903	1	0	2	Mg	69,94	0,1343	2	0	1	Mg
10	50,62	0,1801	3	0	0	$Mg_2Ca$	72,36	0,1304	0	0	4	Mg
11	52,28	0,1748	2	1	3	$Mg_2Ca$	77,8	0,1226	2	0	2	Mg
12	53,79	0,1702	3	0	2	$Mg_2Ca$						
13	56,66	0,1623	2	0	5	$Mg_2Ca$						
14	57,27	0,1607	1	1	0	Mg						
15	59,24	0,1558	2	2	0	$Mg_2Ca$						
16	63,02	0,1473	1	0	3	Mg						
17	64,98	0,1434	2	0	0	$Mg_2Ca$						
18	67,25	0,1391	2	0	0	Mg						
19	68,61	0,1366	1	1	2	Mg						
20	69,97	0,1343	2	0	1	Mg						
21	72,54	0,1302	0	0	4	Mg						
22	77,69	0,1228	2	0	2	Mg						

Os difratogramas obtidos após os tratamentos térmicos de homogeneização apresentaram menor número de picos, mas as fases foram as mesmas, como é mostrado na TAB. 9.

**TAB. 9** Picos indexados para as amostras Mg-39Ca e Mg-5Gd-3Ca, na análise pós homogeneização, valores dos ângulos  $2\Theta$ , distâncias interplanares (d), índices de Miller (hkl) e as fases identificadas.

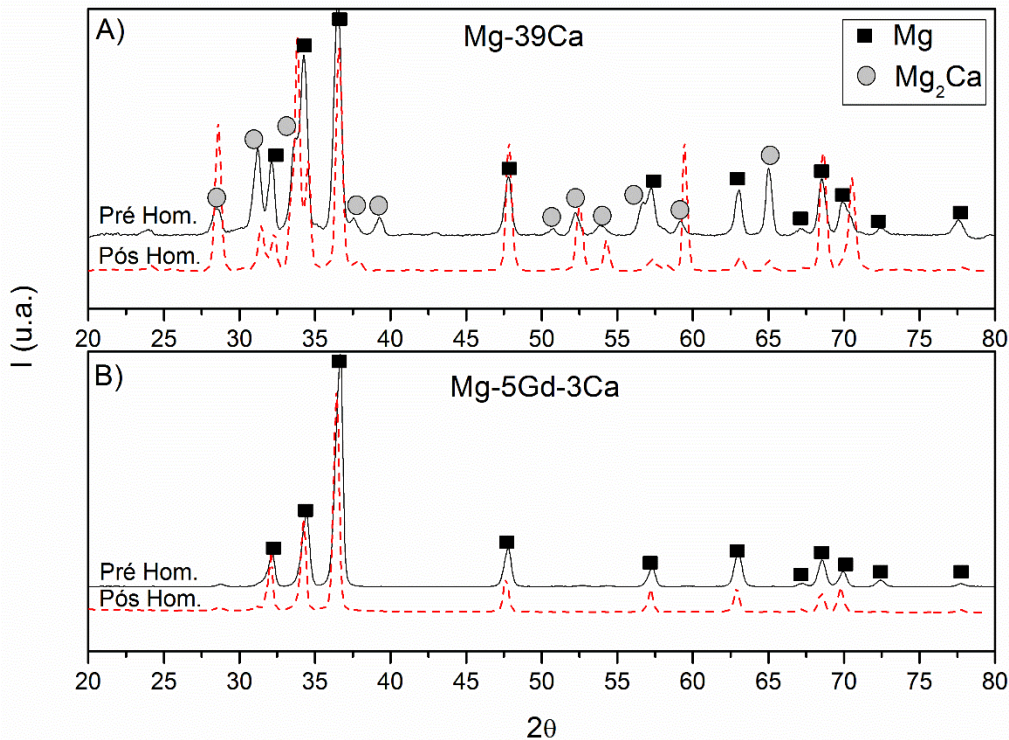
Pico	Mg-39Ca					Mg-5Gd-3Ca						
	$2\Theta$ (°)	d (nm)	h	k	l	Fase	$2\Theta$ (°)	d (nm)	h	k	l	Fase
1	28,67	0,31111	1	1	0	Mg <sub>2</sub> Ca	32,06	0,2789	1	0	0	Mg
2	31,42	0,284479	1	0	3	Mg <sub>2</sub> Ca	34,29	0,2613	0	0	2	Mg
3	32,31	0,276843	1	0	0	Mg	36,36	0,2469	1	0	1	Mg
4	33,69	0,265812	1	1	2	Mg <sub>2</sub> Ca	47,63	0,1908	1	0	2	Mg
5	33,84	0,264668	0	0	2	Mg	57,26	0,1607	1	1	0	Mg
6	36,51	0,245902	1	0	1	Mg	62,9	0,1476	1	0	3	Mg
7	37,67	0,238592	2	0	2	Mg <sub>2</sub> Ca	67,19	0,1392	2	0	0	Mg
8	47,82	0,190051	1	0	2	Mg	68,46	0,1369	1	1	2	Mg
9	52,5	0,174158	2	1	3	Mg <sub>2</sub> Ca	69,79	0,1346	2	0	1	Mg
10	54,13	0,169292	3	0	2	Mg <sub>2</sub> Ca						
11	57,25	0,160785	1	1	0	Mg						
12	59,47	0,155302	2	2	0	Mg <sub>2</sub> Ca						
13	63,03	0,147359	1	0	3	Mg						
14	64,96	0,14344	2	0	0	Mg <sub>2</sub> Ca						
15	68,66	0,136585	1	1	2	Mg						
16	70,59	0,133316	2	0	1	Mg						

Mostra-se na FIG. 32 as estruturas cristalinas das duas fases identificadas, juntamente com os valores médios dos parâmetros da estrutura cristalina.



**FIG. 32** Parâmetros das estruturas do Mg<sub>2</sub>Ca (esquerda) e do Mg (direita).

Mostra-se na FIG. 33 os difratogramas obtidos e indexados com emprego dos padrões ICDD [01-073-5122] para o  $Mg_2Ca$  e [00-035-0821] para o Mg utilizando o software Match!. Observa-se a repetição da maioria dos picos nas duas condições, havendo diferenças apenas nas intensidades.



**FIG. 33** Difratogramas obtidos para as amostras de Mg-39Ca e Mg-5Gd-3Ca, antes e depois das homogeneizações das ligas. Resultados indexados de acordo com os padrões ICDD [01-073-5122] para a liga cálcio magnésio ( $Mg_2Ca$ ) e [00-035-0821] magnésio.

No que se refere a liga Mg-39Ca, os resultados são compatíveis com o diagrama de fases. No diagrama até aproximadamente 45 % em peso de cálcio existem as fases Mg e  $Mg_2Ca$ . O resultado obtido no presente trabalho corrobora os disponíveis na literatura. (NIE e MUDDLE, 2017; WAN *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2015)

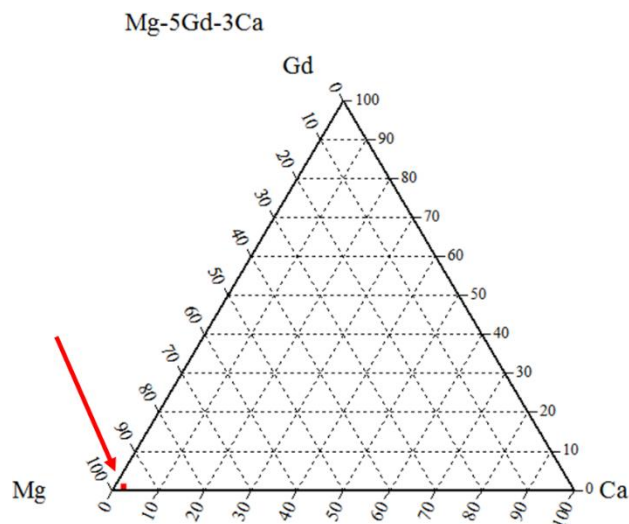
Foi realizada a análise de Rietveld, também, utilizando o software Match!. Os percentuais encontrados para cada fase são mostrados na TAB. 10. Após o tratamento térmico o teor da fase  $Mg_2Ca$  foi reduzido em 50%, aumentando o teor da fase  $\alpha$ -Mg.

**TAB. 10 Análise quantitativa das fases presentes na liga Mg-39Ca antes e após o tratamento térmico de homogeneização.**

Liga	Condição	$\alpha$ -Mg (%)	Mg <sub>2</sub> Ca (%)
Mg-39Ca	Antes da homogeneização	58,6	41,4
	Após a homogeneização	77,2	22,8

Quanto à liga Mg-5Gd-3Ca, a análise dos resultados envolveu um pouco mais de cautela por se tratar de um sistema ternário. As fases intermetálicas mais comuns que aparecerem nessas ligas são a Mg<sub>2</sub>Ca, Mg<sub>5</sub>Gd e Mg<sub>3</sub>Gd. Segundo a literatura, as ligas contendo cálcio e elementos terras raras, podem ou não apresentar estas fases, dependendo das concentrações dos elementos e da adição de outros elementos químicos.

FEI *et al.*, 2013 identificaram as fases presentes em sistemas a 400°C com diferentes composições das ligas Mg-Ca-RE (RE = Gd, Nd). Os autores constataram que apenas as ligas com teores superiores a 3,8% em átomos de Gd apresentam presença de intermetálicos do tipo Mg<sub>x</sub>Gd. No caso a liga no presente trabalho possui 0,833% em átomos de Gd. Logo, não há previsão de formação de intermetálicos do tipo Mg<sub>x</sub>Gd. A ausência da fase Mg<sub>2</sub>Ca está relacionada com o percentual de Gd na liga Mg-5Gd-3Ca. No diagrama de fase, a liga usada no presente trabalho está na região onde não ocorre a formação deste intermetálico. Como pode-se observar na FIG. 34, o ponto em vermelho indica a posição da liga, ela está fora das regiões de precipitados de acordo com os diagramas disponíveis na literatura.



**FIG. 34 Localização da liga Mg-5Gd-3Ca no sistema ternário de acordo com o percentual atômico.**

Tratando-se das ligas Mg-Ca com elementos adicionais, existem vários trabalhos que mostram a presença destes intermetálicos. Gui *et al.* em 2016 prepararam uma liga denominada GZKM-1 com composição de 98,26 %Mg, 0,50%Gd, 1,07%Zn e 0,12%Zr em percentuais atômicos. As análises de DRX indicaram a presença das fases  $\alpha$ -Mg,  $\beta$ -(Mg, Zn)<sub>3</sub>Gd. Também em 2016, Tang *et al.* analisaram a liga Mg-8Gd-4Y-1Nd-1Zr (composições em peso) e encontraram as fases  $\alpha$ -Mg e Mg<sub>5,05</sub>RE. LUO *et al.*, em 2018 demonstraram que a liga de composição 93,77%Mg, 2,50%Gd e 3,73%Nd (percentuais atômicos) apresentam as fases  $\alpha$ -Mg e Mg<sub>5</sub>Gd. Portanto, o surgimento de intermetálicos exige alguns critérios nas composições de Ca e Gd ou a presença de outros elementos.

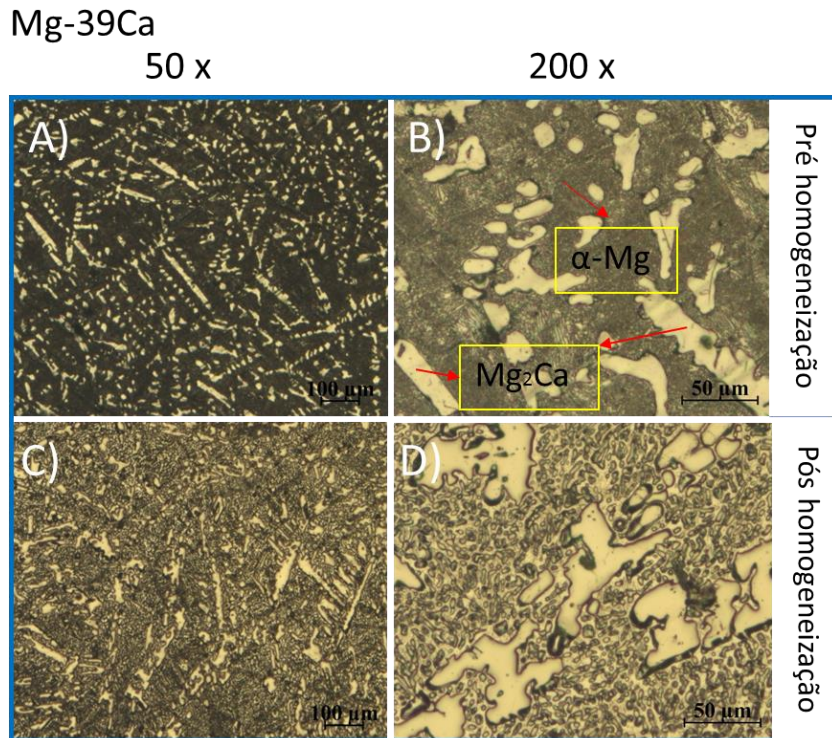
### 5.3 ANÁLISE METALOGRAFICA E EDS

Mostra-se na FIG. 35 as imagens de microscopia óptica da amostra antes e após os tratamentos térmicos de homogeneização. Nas FIG. 35-A e B são mostradas as morfologias das amostras antes da homogeneização. É possível observar a presença de duas fases. Apesar da amostra estar no estado como fundida, ela não apresentou a estrutura típica bruta de fusão (dendrítica).

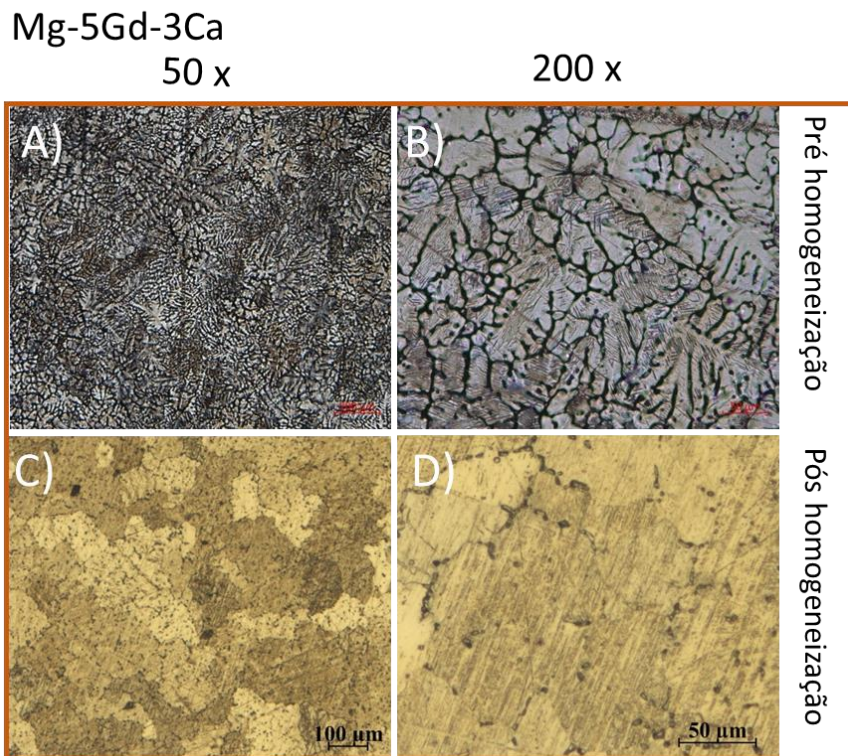
Mostra-se nas FIG. 35-C e D as morfologias da amostra após o tratamento térmico de homogeneização. As morfologias mostradas corroboram os resultados de Rietveld, os quais indicaram que houve queda no teor da fase Mg<sub>2</sub>Ca, percebe-se uma leve mudança na morfologia das fases.

A amostra da liga Mg-5Gd-3Ca não homogeneizada apresentou a estrutura dendrítica típica de bruta de fusão (FIG. 36-A e B). Após a homogeneização observou-se o desaparecimento da estrutura dendrítica e a formação de contornos dos grãos bem definidos (FIG. 36-C e D).





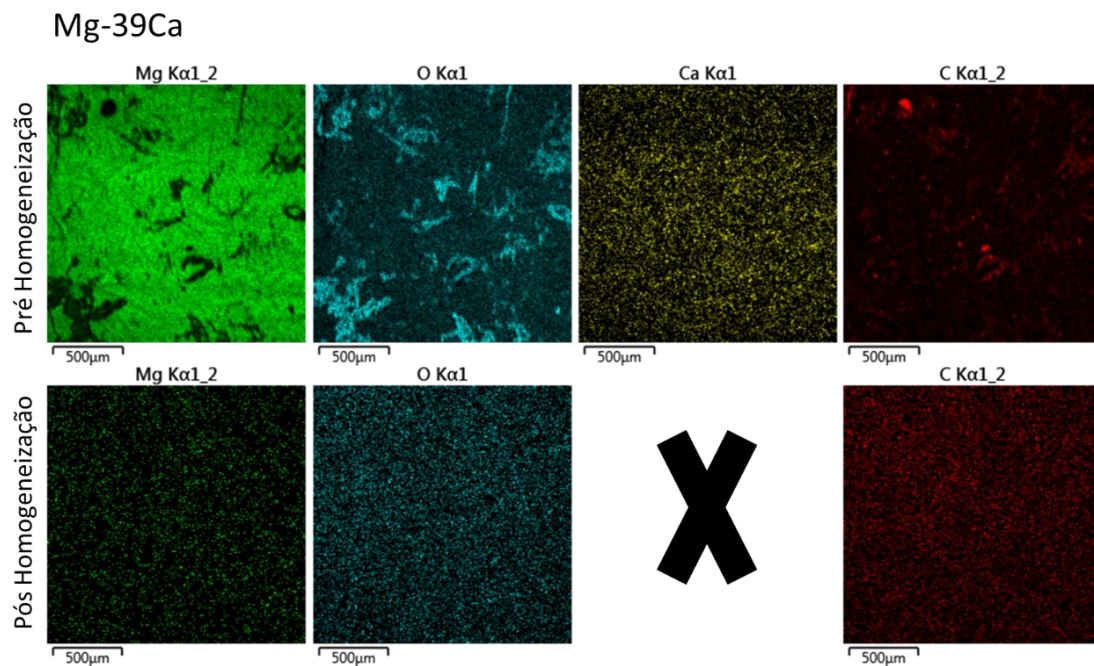
**FIG. 35** Microestrutura da liga Mg-39Ca antes (A, B) a após (C, D) o tratamento térmico de homogeneização.



**FIG. 36** Microestrutura da liga Mg-5-Gd-3Ca antes (A, B) a após (C, D) o tratamento térmico de homogeneização.



O mapeamento da composição química com a microsonda EDS para a liga Mg-39Ca é mostrado na FIG. 37, onde foi detectada a presença de Mg, O, Ca e C. Possivelmente, o C é proveniente da resina durante a preparação metalográfica. Após a homogeneização, a diferença foi que não houve detecção de Ca. Provavelmente pela redução da fase intermetálica, como mostrado anteriormente e pelo aumento da espessura da camada de óxido de magnésio.



**FIG. 37** Mapeamento de EDS realizado nas superfícies das amostras de Mg-39Ca, antes e após a homogeneização.

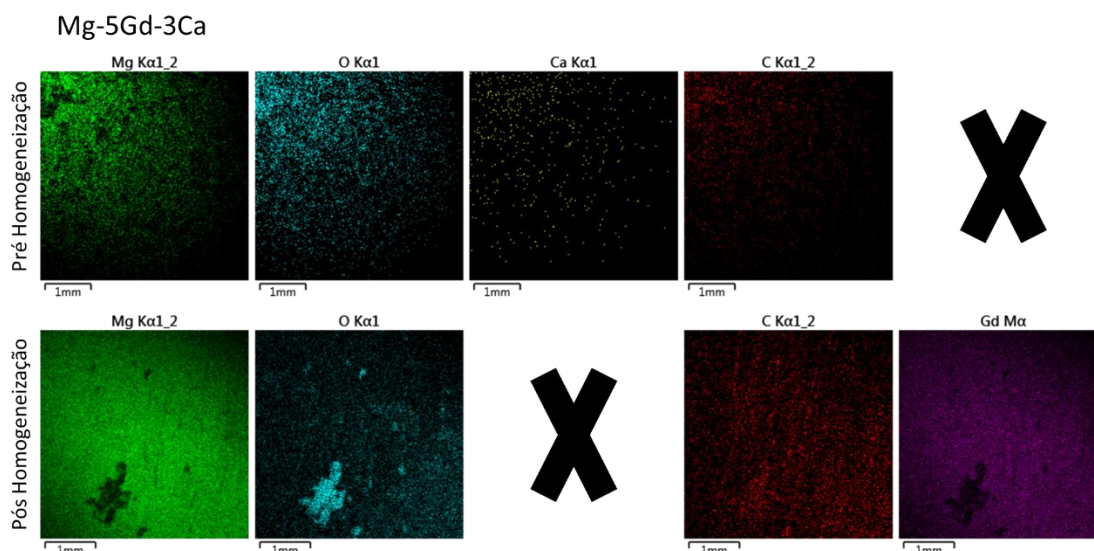
As análises qualitativas dos teores de cada elemento são apresentadas na TAB. 11. Pode-se verificar a ausência do elemento Ca e aumento do teor de O. Devido ao tratamento térmico há um aumento na quantidade de óxidos na superfície da amostra.

**TAB. 11** Percentuais dos elementos químicos na análise química semiquantitativa com EDS das amostras da liga Mg-39Ca antes e após a homogeneização.

Liga	Condição	Mg (% p)	O (% p)	Ca (% p)	C (% p)
Mg-39Ca	Antes da homogeneização	37	36	<1	26
	Após a homogeneização	3	49	--	48

A análise de EDS para a liga Mg-5Gd-3Ca na condição antes do tratamento térmico de homogeneização indicou a presença dos mesmos elementos Mg, O, Ca e C sem a presença de

Gd (FIG. 38). Na condição de homogeneizada não foi detectado o Ca e detectou-se a presença de Gd.



**FIG. 38** Mapeamento dos elementos químicos na análise química semiquantitativa com EDS das amostras de Mg-5Gd-3Ca, antes e após homogeneização.

A análise semiquantitativa mostrada na TAB. 12 indica a ausência do Gd antes do tratamento térmico e a detecção de um teor de 1,2 % p após o tratamento térmico. Também não houve a detecção do Ca após do tratamento térmico e queda considerável no teor de O. Isto pode indicar que a camada de óxido formada nessa amostra após o tratamento térmico foi diferente ao da liga Mg-39Ca. Pode ter ocorrido uma mudança no tipo de óxido para um menos aderente ou menos homogêneo.

**TAB. 12** Percentuais dos elementos químicos na análise química semiquantitativa com EDS das amostras da liga Mg-5Gd-3Ca antes e após o tratamento térmico de homogeneização.

Liga	Condição	Mg (% p)	O (% p)	Ca (% p)	C (% p)	Gd (% p)
Mg-5Gd-3Ca	Antes da homogeneização	41	33	1	25	--
	Após a homogeneização	73	11	--	15	1

#### 5.4 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA (PPD)

As curvas obtidas nos ensaios de polarização são mostradas na FIG. 39. Foram levantadas curvas de polarização das ligas antes do tratamento térmico de homogeneização (NH) e após a homogeneização (H) com duas taxas de varreduras (rápida e lenta). Foram obtidas 4 curvas para cada composição.

Visualmente, a primeira constatação que pode ser feita, é que o  $E_{\text{Corr}}$  foi mais negativo para a liga Mg-39Ca do que a Mg-5Gd-3Ca, em todos os ensaios. O potencial de corrosão foi deslocado para potenciais mais nobres nas ligas com adição de Gd. Existem inúmeras publicações que mostram o efeito do teor de cálcio na corrosão das ligas MgCa. ZENG et al., 2015 testaram diferentes composições da liga binária Mg-Ca, porém, com composições inferiores a 1,4 %p de Ca. Verificaram que a liga com maior teor de Ca apresenta o menor  $E_{\text{Corr}}$  (~ -1,74 V) e as ligas com menor teor de Ca apresentaram  $E_{\text{Corr}}$  por volta de -1,6 V. LIU et al., 2015 estudaram o comportamento corrosivo de ligas com composição Mg-30Ca (fração em peso) alterando apenas o tempo de imersão das amostras e todos os valores de  $E_{\text{Corr}}$  ficaram entre -1,8 e -1,65 V.

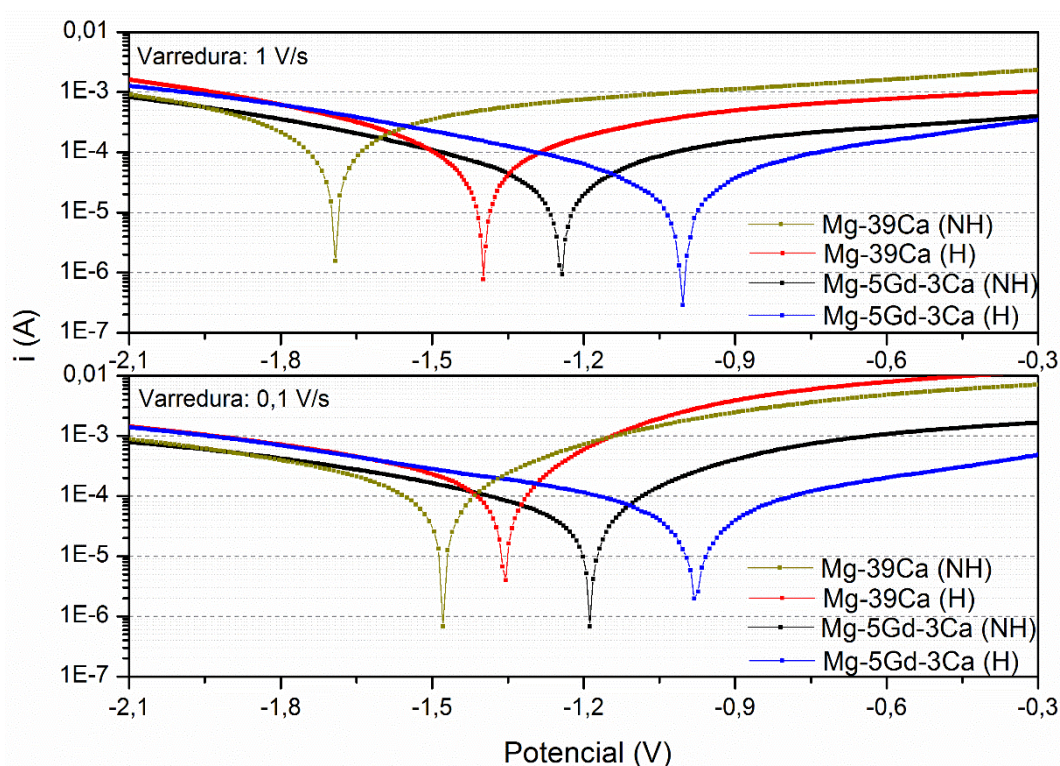
As ligas com alto teor de Ca são menos nobres e a adição do Gd possui efeito levemente oposto como mostraram MA et al., 2018 os quais analisaram a corrosão da liga Mg-6Gd-0,6Ca (%p). As polarizações ocorreram por volta de -1,55 V, valor levemente mais positivo que os casos anteriores. Quanto à presença do Gd, são poucos os trabalhos que analisam o efeito deste elemento na liga Mg-Ca-Gd. Porém, existem vários resultados com outras composições. SRINIVASAN et al., 2014 estudaram o efeito do Gd nas ligas Mg-10Gd-2Zn e observaram que o valor do  $E_{\text{Corr}}$  é em torno de -1,5 V. GENG et al. trabalharam com uma liga Mg-Al-Cu-Zn-Gd sem adição ou alteração dos teores de Gd (todos os elementos em %p). Verificaram que a liga sem a adição do elemento TR apresentou o pior resultado, com  $E_{\text{Corr}}$  próximo a -1,4 V e a liga com menor teor de Gd (1 %p) teve o melhor resultado com  $E_{\text{Corr}} = -1,2$  V. As outras composições tiveram  $E_{\text{Corr}}$  por volta de -1,3 V. Como há a presença de vários outros elementos nas ligas analisadas, a melhor combinação foi com o teor mínimo de Gd, nesta liga tanto a quantidade como a morfologia das segundas fases foram alteradas.

Nas curvas mostradas na FIG. 39 é possível observar que as regiões catódicas de todas as curvas ficaram quase sobrepostas, enquanto que as regiões anódicas apresentaram grandes

diferenças. As diferenças entre as regiões catódicas e anódicas variaram com as ligas. Deve-se salientar que as curvas anódicas são referentes à dissolução da liga.

Comparando as duas velocidades de ensaio (1 V/s e 0,1 V/s), a amostra Mg-39Ca (NH) apresentou diferença significativa no valor do  $E_{Corr}$ . Este comportamento será explicado adiante.

Comparando os resultados encontrados na literatura com as experimentais das ligas Mg-39Ca e Mg-5Gd-3Ca, os valores das polarizações obtidos no presente trabalho foram menos negativos, o que é desejável. Os resultados disponíveis na literatura são para ligas com composições químicas diferentes dificultando as comparações, o que reforça que as ligas desta pesquisa apresentam melhor comportamento em relação ao PPD quando comparado às ligas analisadas em outros trabalhos.



**FIG. 39** Curvas de polarização das ligas Mg-39Ca e Mg-5Gd-3Ca, antes da homogeneização (NH) e após a homogeneização (H). São exibidas as duas varreduras testadas: 1 V/s (superior) e 0,1 V/s (inferior).

Na TAB. 13 são apresentados os dados obtidos diretamente (OCP e  $E_{Corr}$ ) do potenciostato e das curvas de polarização. Observando-se a coluna do OCP percebe-se que a liga Mg-39Ca apresentou um OCP levemente mais negativo que do próprio Mg puro. Já o valor medido para a liga Mg-5Gd-3Ca foi um pouco menos negativo que o Mg puro. Quanto aos valores de  $E_{Corr}$ , como já verificado diretamente nas curvas, a liga Mg-39Ca teve os valores mais negativos para

as duas varreduras de ensaio (-1,658 e -1,480 V para 1 e 0,1 V/s). Os valores de  $E_{Corr}$  da liga Mg-5Gd-3Ca foram praticamente iguais nas duas varreduras (-1,003 e -0,978 V para 1 e 0,1 V/s). Este resultado indicou que a velocidade do ensaio não afetou a cinética de corrosão da liga.

**TAB. 13 Valores de OCP e  $E_{Corr}$ , obtidos diretamente do potenciostato e das curvas de polarização. Resultados para as duas varreduras de ensaio (1V/s e 0,1 V/s).**

Liga	Antes da homogeneização			Após a Homogeneização		
	OCP	$E_{Corr}$ (V)		OCP	$E_{Corr}$ (V)	
		1 V/s	0,1 V/s		1 V/s	0,1 V/s
Mg-39Ca	-1,791	-1,658	-1,480	-1,793	-1,397	-1,400
Mg-5Gd-3Ca	-1,569	-1,003	-0,978	-1,586	-1,241	-1,187

Para obtenção dos valores da corrente de corrosão ( $i_{Corr}$ ) foi utilizada a extrapolação de Tafel na região linear entre 50 e 100 mV acima e abaixo de cada  $E_{Corr}$ . As retas que interceptam o eixo y, fornecem valores das correntes em A, que ao serem divididas pela área exposta das amostras durante o ensaio, geram outro parâmetro, a corrente por unidade de área ( $A/cm^2$ ). Esse parâmetro, chamado de  $i_{Corr}$ , é considerado como a corrente de corrosão. No entanto é difícil visualizar e comparar os resultados com as unidades em  $A/cm^2$ . Analisando os dados da TAB. 14 observa-se que as  $i_{Corr}$  são maiores para as ligas Mg-39Ca. Empregando esses valores na Equação 5 (GENTIL, 2007) pode-se obter o parâmetro W que ao ser substituído na Equação 6 (GENTIL, 2007) fornece a taxa de corrosão (TC) em mm/ano, como mostrado nas duas últimas colunas da TAB. 13.

$$W \left( \frac{g}{cm^2 h} \right) = \frac{i_{Corr} \cdot t \cdot MA}{F \cdot n} \quad \text{Equação 5}$$

Onde

t: tempo

F: constante de Faraday

MA: massa atômica do metal

$$TC \left( \frac{mm}{ano} \right) = W \cdot 240E3 \cdot \left( \frac{0,36525}{d} \right) \quad \text{Equação 6}$$

Onde d é a densidade em gramas por centímetro cúbico.



Ao analisar a liga Mg-39Ca isoladamente, mesmo com o valor de TC superior em todas as condições em relação ao da liga contendo Gd, observou-se que houve queda nos valores nos grupos com e sem tratamento térmico. Na varredura realizada a 1 V/s, a TC caiu de 18,25 mm/ano para 4,71 mm/ano o que representa uma redução na corrosão de aproximadamente 4 vezes. Na varredura de 0,1 V/s também houve redução na TC, no entanto, foi mais sutil.

Quanto a liga Mg-5Gd-3Ca, foi verificado que a TC não apresentou grandes variações nos grupos pré e pós homogeneização, mantendo-se quase igual para a varredura de 1 V/s e ainda teve um aumento para a varredura de 0,1 V/s. O que indica que com base nas curvas de polarização, o tratamento térmico não melhorou a resistência à corrosão da liga.

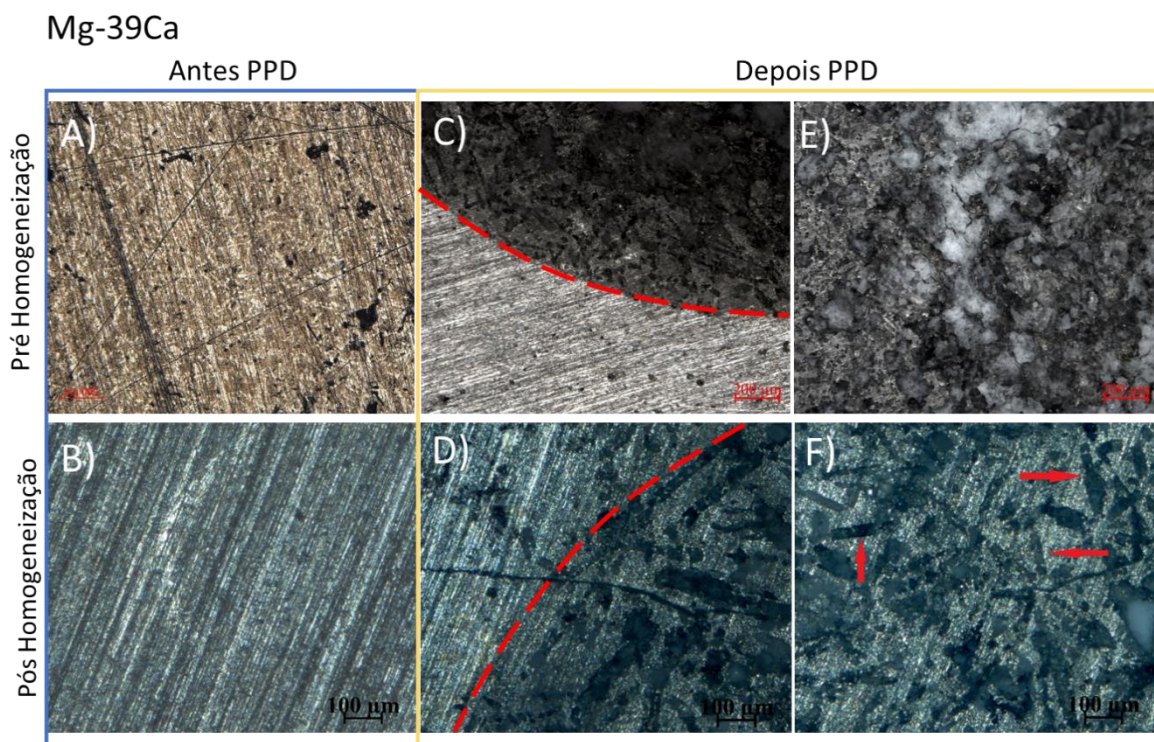
Os valores utilizados para  $d$  e MA, foram os valores calculados para as composições das ligas e não os do Mg puro.

**TAB. 14 Valores de  $i$  e TC calculadas para as duas ligas testadas nas duas varreduras de ensaio (1V/s e 0,1 V/s) antes e após os tratamentos térmicos de homogeneização.**

Liga	Antes da homogeneização				Após a homogeneização			
	$i_{\text{Corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )		TC (mm/ano)		$i_{\text{Corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )		TC (mm/ano)	
	1 V/s	0,1 V/s	1 V/s	0,1 V/s	1 V/s	0,1 V/s	1 V/s	0,1 V/s
Mg-39Ca	5,69E-4	3,98E-4	18,25	12,76	1,44E-4	3,09E-4	4,71	10,11
Mg-5Gd-3Ca	8,31E-5	1,29E-4	4,32	6,69	1,03E-4	1,77E-4	4,52	7,78

Na FIG. 40 são mostradas as morfologias da liga Mg-39Ca obtidas por microscopia óptica antes e após os ensaios de polarização nas condições no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico. Nas FIG. A e B as superfícies das amostras antes do ensaio de corrosão receberam o mesmo acabamento superficial (lixadas até #1200). Na amostra não homogeneizada (FIG. 40-A) observa-se alguns pontos escuros na superfície que não foram eliminados com o lixamento. A amostra homogeneizada (FIG. 40-B) exibe uma superfície uniforme. As FIG. 40-C e D são das regiões da interface entre a região polarizada e a não polarizada, onde as linhas pontilhadas em vermelho indicam a posição do *O-ring*, ou seja, apenas a área contida no interior das linhas sofreu corrosão. Na FIG. 40-C observa-se que a região polarizada ficou muito escura. Já na FIG. 40-D, é visível que a corrosão não atingiu toda a região isolada pelo *O-ring* e percebe-se que a corrosão “revelou” a microestrutura da amostra devido à corrosão preferencial nas regiões ricas em Mg<sub>2</sub>Ca. Por fim, nas FIG. 40-E e F, são mostradas as morfologias do centro das amostras. Na FIG. 40-E observa-se uma superfície mais degradada com partículas de vários tamanhos. A FIG. 40-F confirma a ocorrência da corrosão preferencial da fase Mg<sub>2</sub>Ca (indicada pelas setas vermelhas) sem a presença de partículas soltas

na superfície. Esta corrosão preferencial foi constatada por outros autores (LIU *et al.*, 2015 e SONG *et al.*, 2017) e está relacionada com a diferença de potencial entre a fases  $Mg_2Ca$  e  $\alpha$ -Mg. Durante o processo de corrosão, a fase  $Mg_2Ca$  atua como ânodo (corroendo primeiro) e a  $\alpha$ -Mg, como cátodo. Como foi mostrado nos resultados de DRX, houve queda no teor da segunda fase após os tratamentos térmicos. Logo, a amostra Mg-39Ca (NH) apresentava 41,4% de segunda fase e por isso as imagens de microscopia óptica mostram uma corrosão mais agressiva. Provavelmente, a corrosão começou preferencial na segunda fase (que aparecia em grande quantidade) e evoluiu para uma corrosão uniforme. Na amostra da liga Mg-39Ca (H) o teor de segunda fase era de 22,8 % (quase metade da outra amostra) e a corrosão também iniciou na segunda fase. Porém, como a fase  $\alpha$ -Mg estava em maior quantidade, a corrosão ficou mais restrita às regiões de  $Mg_2Ca$ . As imagens obtidas por microscopia óptica confirmam que a corrosão preferencial ocorre devido ao fato que a fase  $Mg_2Ca$  age como ânodo.

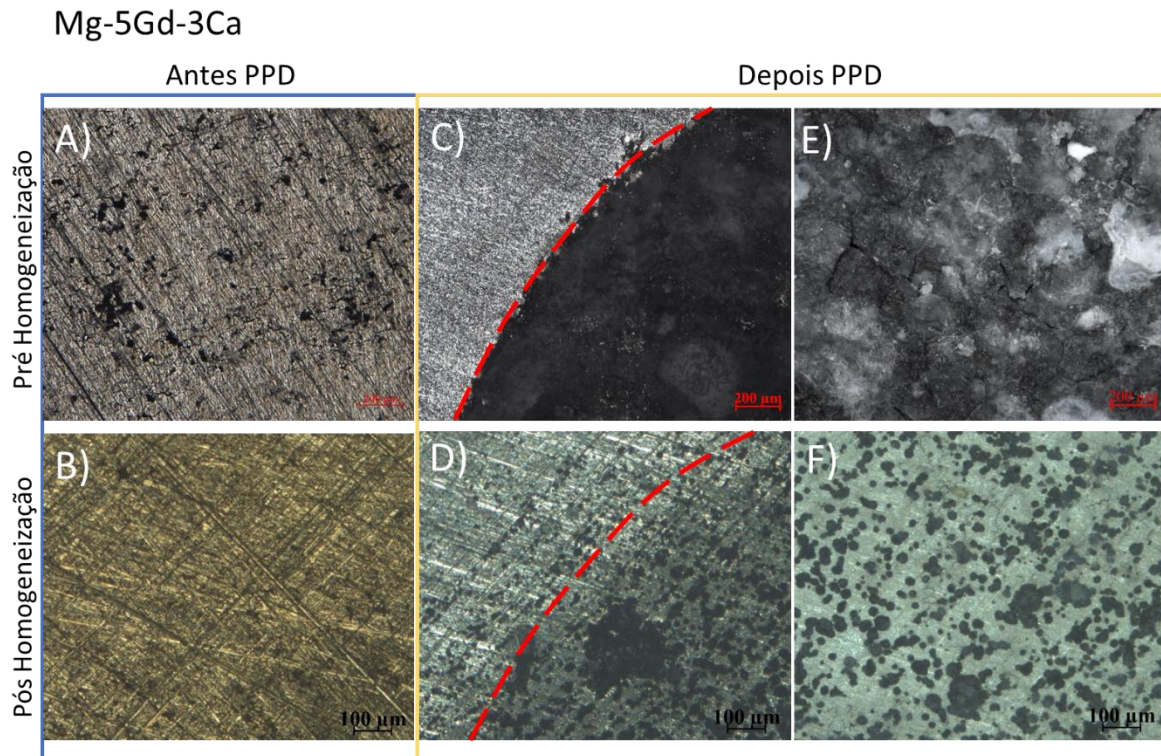


**FIG. 40** Imagens da microscopia óptica da superfície das amostras Mg-39Ca, antes dos ensaios de polarização (A, B) e após os ensaios (C, D) onde a linha pontilhada vermelha indica a posição do anel de vedação e do centro das amostras polarizadas (E, F). Todas as imagens foram feitas com 50x de ampliação antes (linha superior) e após (linha inferior) as homogeneizações.

Na FIG. 41 são mostradas as morfologias da amostra Mg-5Gd-3Ca. Nas FIG. 41-A e B são mostradas as superfícies antes da polarização potenciodinâmica. Na amostra não homogeneizada aparecem pontos escuros que não são observados após o tratamento térmico. Nas FIG. 41-C e D são mostradas as regiões da interface entre a área limitada pelo *O-ring* e a área não corroída, percebe-se que a corrosão apresentou aspectos diferentes na amostra antes e após a homogeneização. Na FIG. 41-C são mostradas as morfologias da amostra antes da homogeneização. Pode-se observar uma área corroída bem mais escura e, aparentemente, caracterizando uma corrosão homogênea. Na FIG. 41-D percebe-se que a corrosão começou por pites, não atingindo toda a área superficial da amostra. No entanto, esses pites podem após atingir determinada profundidade apresentarem comunicação entre si. Portanto, com base na morfologia não é possível afirmar que houve menor ou maior corrosão. Nas FIG. 41-E e F são mostradas as regiões dos centros das amostras, ficando confirmadas as corrosões homogênea (FIG. 41-E) e inicial por pites (FIG. 41-F).

Como a liga Mg-5Gd-3Ca não apresentou a segunda fase, a possibilidade de existirem locais preferências para a corrosão não poderia ocorrer. Porém, na liga Mg-39Ca, a microestrutura da amostra mudou bruscamente após os tratamentos térmicos (como foi mostrado nas imagens de metalografia), passando de uma estrutura bruta de fusão para grãos bem definidos. Como esta foi a única modificação causada pela homogeneização, provavelmente foi o que alterou a morfologia da corrosão.





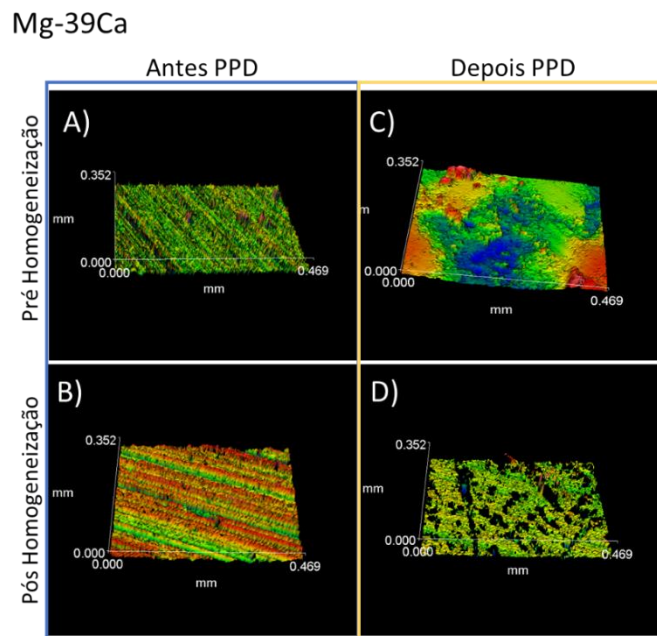
**FIG. 41** Imagens obtidas por microscopia óptica da superfície das amostras Mg-5Gd-3Ca antes dos ensaios de polarização (A, B) e após os ensaios onde a linha pontilhada vermelha indica a posição do anel de vedação (C, D) e do centro das amostras polarizadas (E, F). Todas as imagens foram feitas com 50x de ampliação das amostras antes (linha superior) e após (linha inferior) as homogeneizações.

Na FIG. 42 são apresentadas as análises obtidas por perfilometria 3D das superfícies das amostras de Mg-39Ca. Nas FIG. 42-A e B, tem-se as imagens das ligas antes e após a homogeneização, respectivamente. Antes da polarização potenciodinâmica as superfícies das ligas apresentavam acabamentos superficiais semelhantes devido ao mesmo acabamento superficial realizado. Como pode-se observar na TAB. 15 os valores de Ra são próximos para as duas ligas, 0,275  $\mu\text{m}$  (não homogeneizada) e 0,235  $\mu\text{m}$  (homogeneizada). Nas FIG. 42-C e D são mostradas as imagens obtidas das amostras após a polarização potenciodinâmica. Na FIG. 42-C observa-se uma variação na topografia e a medida de Ra (TAB. 15) indicou um valor de 2,740  $\mu\text{m}$ . Na FIG. 42-D observa-se a presença de pontos onde o perfilômetro não conseguiu realizar a análise do local, caracterizado pelo escurecimento das regiões corroídas, os quais dificultam a interação com o laser. No entanto, a medida da rugosidade dado pelo valor de Ra é menor (1,119  $\mu\text{m}$ ) (TAB. 15). A rugosidade média, da amostra corroída diminuiu, mais de 2 vezes, após o tratamento térmico confirmando as análises feitas das imagens obtidas por microscopia óptica, onde não foram identificadas partículas na superfície. As regiões

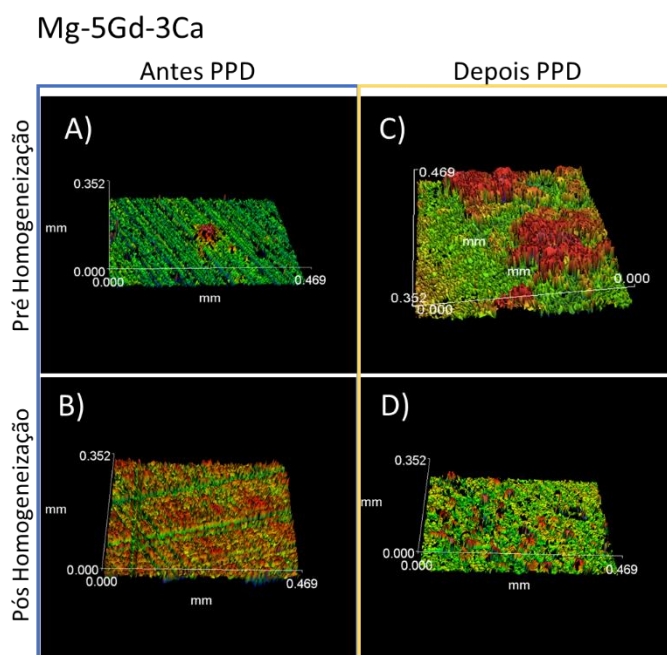
escurecidas da FIG. 42-D são referentes as regiões da segunda fase, onde as corrosões ficaram concentradas.

Na FIG. 43 são mostradas as análises de perfilometria a laser da liga Mg-5Gd-3Ca. As imagens das FIG. 43-A e B são das amostras no estado bruto de fusão antes e após homogeneização, respectivamente. Novamente, na TAB. 15 pode-se observar os valores medidos de Ra para as duas situações (0,235 e 0,253  $\mu\text{m}$ ) valores ficaram próximos como era o esperado. Nas FIG. 43-C e D são mostradas as superfícies após a polarização potenciodinâmica. A amostra sem tratamento térmico apresentou regiões com diferença de topografia e um Ra de 2,550  $\mu\text{m}$  (TAB. 15). Na FIG. 43-D é mostrada que a superfície é mais homogênea, possivelmente devido à presença dos pites. O valor de Ra ficou em 1,760  $\mu\text{m}$  (TAB. 15) para a amostra após a homogeneização, exibindo um valor 1,5 vez menor que para a amostra não homogeneizada. Este resultado está em concordância com as imagens de microscopia óptica que mostraram um início de corrosão por pites, com uma menor área superficial atingida pela corrosão.

Apesar das duas ligas terem apresentado queda na rugosidade após a homogeneização, o menor Ra foi para a amostra Mg-39Ca homogeneizada.



**FIG. 42** Imagens obtidas por perfilometria laser da liga Mg-39Ca antes dos ensaios de polarização potenciodinâmica (A, B), antes e após os tratamentos térmicos de homogeneização, respectivamente. As imagens C e D são das amostras depois dos ensaios de polarização potenciodinâmica, antes e após os tratamentos térmicos de homogeneização.



**FIG. 43** Imagens obtidas por perfilometria laser da liga Mg-5Gd-3Ca antes dos ensaios de polarização potenciodinâmica (A, B), antes e após os tratamentos térmicos de homogeneização, respectivamente. As imagens C e D são das amostras depois dos ensaios de polarização potenciodinâmica, antes e após os tratamentos térmicos de homogeneização.

**TAB. 15** Valores médios com os desvios padrões (DP) dos parâmetros de rugosidade Ra ( $\mu\text{m}$ ) das ligas antes e depois dos ensaios de polarização potenciodinâmica.

Liga	Antes da homogeneização				Após a homogeneização			
	Ra ( $\mu\text{m}$ ) antes da PPD		Ra ( $\mu\text{m}$ ) depois da PPD		Ra ( $\mu\text{m}$ ) antes da PPD		Ra ( $\mu\text{m}$ ) depois da PPD	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Mg-39Ca	0,275	0,008	2,740	2,618	0,235	0,034	1,119	0,064
Mg-5Gd-3Ca	0,236	0,008	2,550	0,207	0,253	0,023	1,760	0,032

As análises de perfilometria óptica e as medidas de rugosidade podem não oferecer as respostas sobre a corrosão de uma amostra. No entanto, em conjunto com outros resultados podem apresentar indícios sobre o grau de degradação da superfície.

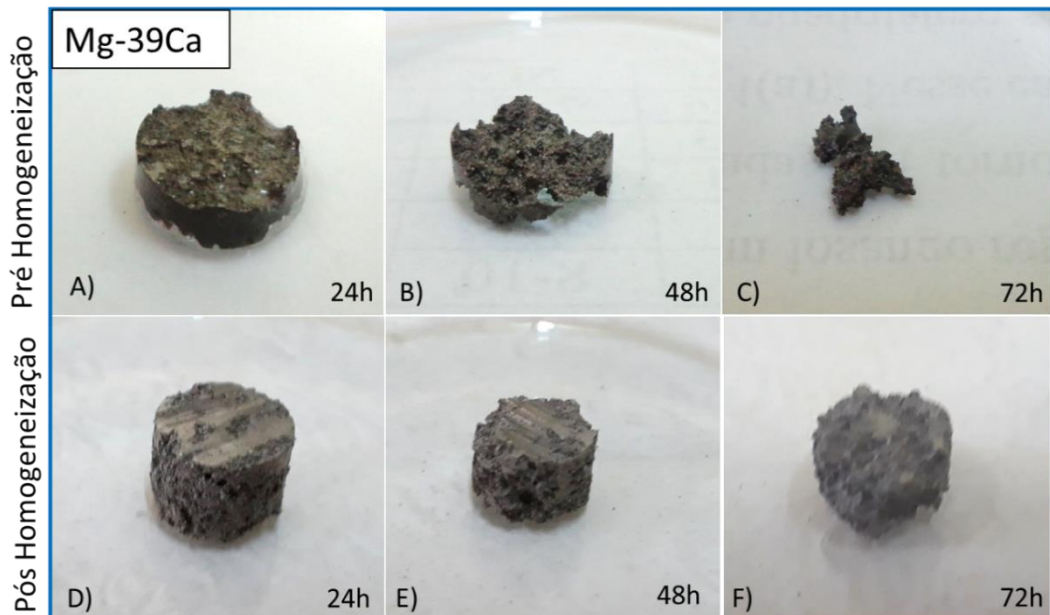
## 5.5 ENSAIO DE IMERSÃO

Nas FIG. 44-A, B e C são mostradas as diferenças da degradação da amostra Mg-39Ca (não homogeneizada) após 24, 48 e 72 horas de imersão em solução salina. A corrosão ocorreu em

toda a superfície das amostras, porém com profundidades de penetração heterogênea. Após as 72 horas de ensaio foi difícil de remover a amostra da imersão sem quebrá-la. Como pode-se observar na FIG. 44-C, a liga se reduziu a uma pequena porção de material sem qualquer semelhança com a forma inicial de um cilindro de metal. Nas FIG. 44-D, E e F são mostradas as imagens de uma amostra da mesma liga após o tratamento de homogeneização com imersão durante 24, 48 e 72 horas, respectivamente. A corrosão também ocorreu por toda a superfície. Em uma análise visual verificou-se que a degradação foi mais homogênea em relação à FIG. 44-A, B e C e com menor perda de material. A penetração da corrosão foi homogênea em toda a superfície da amostra sem torná-la mais frágil no momento de manuseá-la.

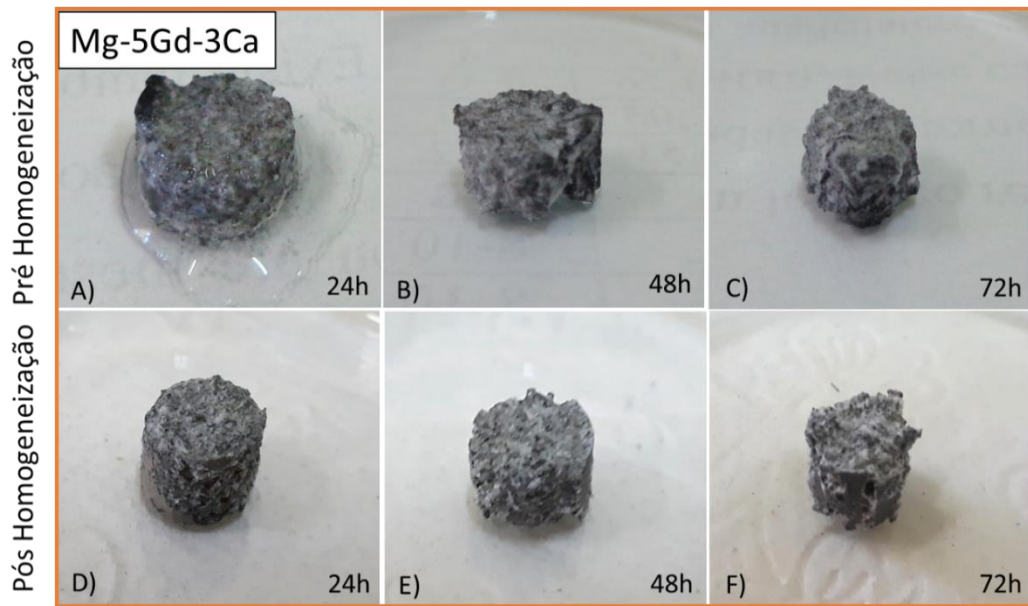
A liga Mg-5Gd-3Ca teve uma corrosão, aparentemente, homogênea como pode-se observar na FIG. 45-A, B e C. Nesta amostra ocorreu a deposição de um óxido branco na superfície que não estava presente na amostra Mg-39Ca.

Nas FIG. 45-D, E e F são mostradas as imagens da amostra homogeneizada após 24, 48 e 72 horas de imersão. Visualmente, os grupos de amostras com e sem tratamento térmico sofreram corrosões com comportamento similares sem grandes diferenças na quantidade de material.



**FIG. 44** Amostras da liga Mg-39Ca após 24, 48 e 72 horas de imersão em soro fisiológico, a 36 °C. Imagens A, B e C antes do tratamento térmico de homogeneização e D, E e F após a homogeneização.

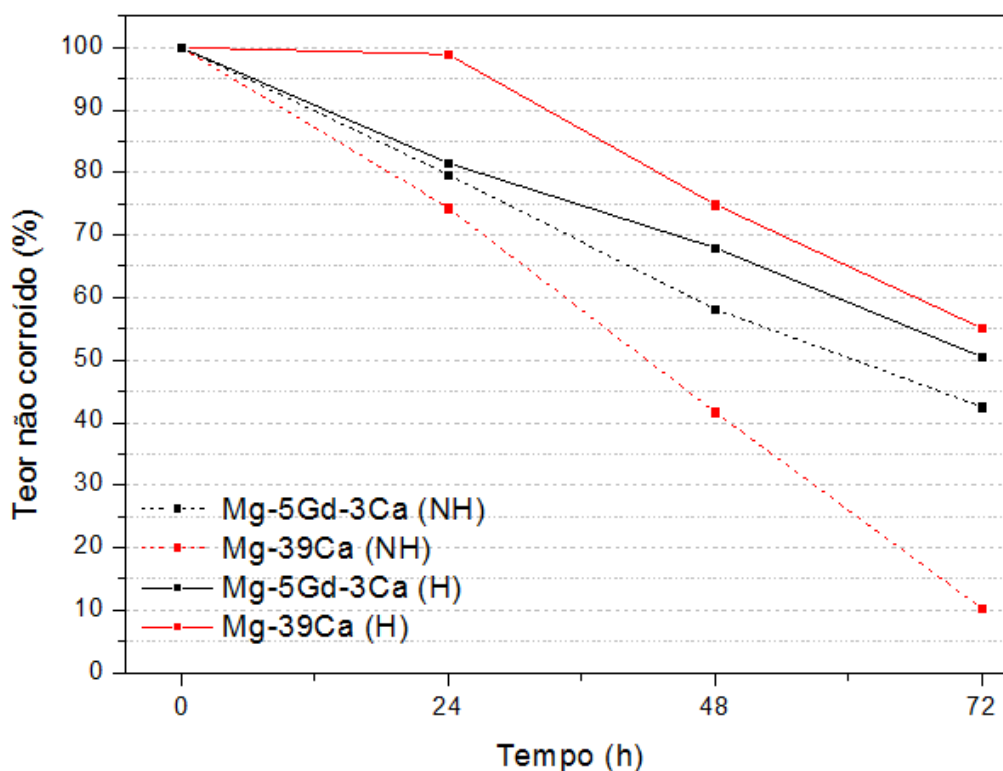




**FIG. 45** Amostras da liga Mg-5Gd-3Ca após 24, 48 e 72 horas de imersão em soro fisiológico, a 36 °C. Imagens A, B e C referentes antes do tratamento térmico de homogeneização e D, E e F após a homogeneização.

Apesar das dimensões das amostras serem todas iguais, devido a pequena diferença de densidade entre os dois materiais, houve uma diferença na massa inicial. Mas isto é insignificante uma vez que a análise é realizada sobre a taxa de perda de massa.

No gráfico da FIG. 46 são apresentados os dados da evolução da perda de massa em função do tempo de imersão das amostras. Os valores são referentes a quanto de material ainda estava presente na amostra durante o período do ensaio, por isso todas as amostras partem de 100%. O comportamento foi quase linear para as duas situações, o que permitiu que fossem aplicadas regressões para se determinar as equações das retas. Assim, seria possível fazer uma extrapolação de resultados. Para a amostra Mg-39Ca, não homogeneizada, foi encontrada a equação  $M = -1,27 \times h + 101,84$ , onde  $M$  é a massa (em mg) e  $h$  o tempo de imersão em horas. Já para a amostra homogeneizada a equação foi  $M = -0,66 \times h + 106,02$ . No caso da amostra Mg-5Gd-3Ca foram encontradas as equações  $M = -0,81 \times h + 99,17$  (não homogeneizada) e  $M = -0,67 \times h + 99,30$  (homogeneizada).



**FIG. 46** Evolução da perda de massa em função do tempo de imersão das ligas não homogêneas (NH) e homogêneas (H).

Na TAB. 16 encontram-se os valores das médias e desvio padrões para cada ponto do gráfico da FIG. 46. Os valores das médias indicam, aproximadamente, qual o percentual de material ainda presente na amostra em relação ao inicial (100%).

**TAB. 16** Valores das médias e desvio padrões (DP) para a evolução de perda de massa.

Liga	Condição	24h		48h		72h	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP
Mg-39Ca	NH	75,18	1,41	47,14	11,74	10,10	0,36
	H	91,25	8,06	71,53	5,29	53,66	3,55
Mg-5Gd-3Ca	NH	80,94	2,68	60,07	3,07	44,21	2,83
	H	88,39	9,73	73,4	7,64	53,85	4,74

Na TAB. 17 são relacionados os valores dos parâmetros das equações da reta calculados para cada uma das 4 condições. A quarta coluna é uma estimativa da extrapolação para um tempo de 500 horas de ensaio. Todos os valores são negativos, indicando o total desaparecimento da amostra. No entanto, quanto mais negativo maior a taxa de corrosão. Logo, a amostra que degradou mais rápido foi a Mg-39Ca (NH), seguida por Mg-5Gd-3Ca (NH), Mg-5Gd-3Ca (H) e Mg-39Ca (H).

**TAB. 17 Equações das retas obtidas a partir das evoluções de perda de massa de cada liga nas diferentes condições (não homogeneizada e homogeneizada).**

Liga	Condição	Equação da reta	h = 500
Mg-39Ca	NH	$M = -1,27 \times h + 101,84$	-533,16 (1ª)
	H	$M = -0,66 \times h + 106,02$	-223,98 (4ª)
Mg-5Gd-3Ca	NH	$M = -0,81 \times h + 99,17$	-305,83 (2ª)
	H	$M = -0,67 \times h + 99,30$	-235,70 (3ª)

Para estimar as taxas de corrosão, foi utilizada a Equação 7 proposta pela norma NACE TM0169/G31-12a:

$$Taxa\ de\ corros\tilde{a}o = \frac{(K \cdot W)}{(Área \cdot T \cdot D)} \quad \text{Equação 7}$$

Onde,

K: constante para obter a taxa em mm/ano

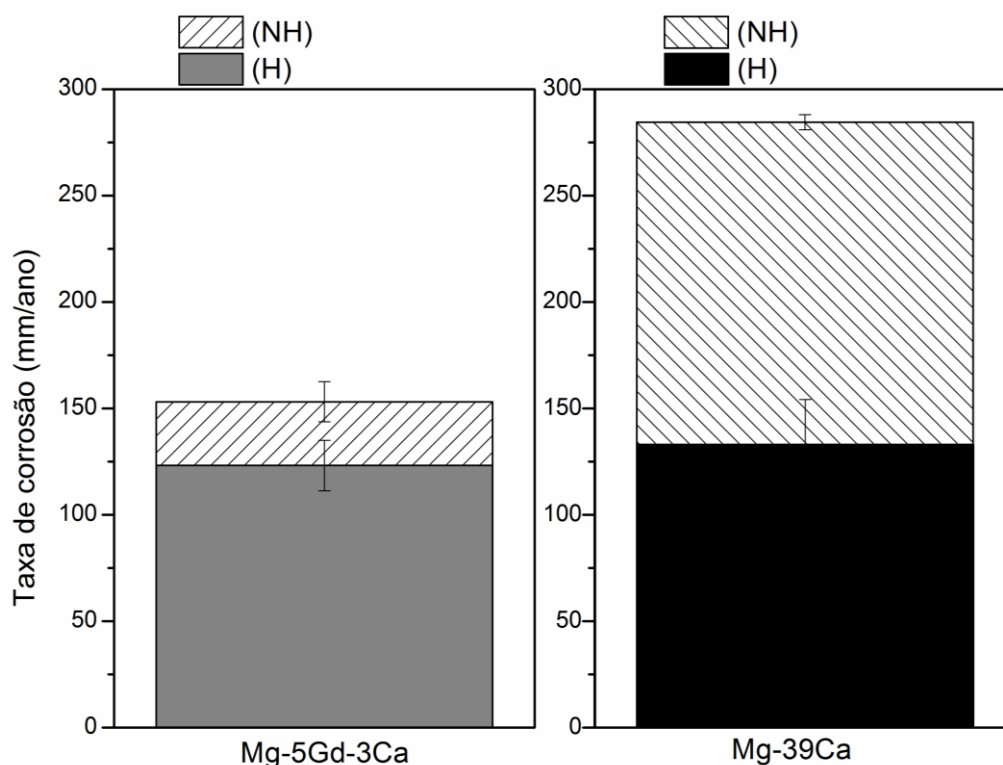
W: perda de massa, em gramas

Área: área, em cm<sup>2</sup>

T: tempo de imersão, em horas

D: densidade, em g/cm<sup>3</sup>

As taxas de corrosão obtidas foram de aproximadamente 284,49 mm/ano para a liga Mg-39Ca e 153,11 mm/ano para a liga Mg-5Gd-3Ca no estado antes da homogeneização (NH). Já para as amostras homogeneizadas (H) a liga Mg-39Ca apresentou uma taxa de corrosão de 133,35 mm/ano e a Mg-5Gd-3Ca 119,97 mm/ano. A taxa de corrosão da liga sem adição de gadolínio foi superior (cerca de 1,8 vezes) para a situação das amostras NH. Para as amostras H a liga Mg-39Ca apresentou uma taxa de corrosão superior que a liga com Gd, porém com uma diferença menor. Analisando as ligas individualmente, observou-se que o tratamento térmico representou uma queda de 47% na taxa de corrosão da amostra Mg-39Ca. Logo, claramente, o tratamento térmico trouxe um resultado positivo para esta liga o que não foi tão perceptível na amostra Mg-5Gd-3Ca. Essa grande diferença pode ser percebida no gráfico da FIG. 47, onde estão indicadas as taxas de corrosão com as barras de desvio padrão para cada material em cada condição de tratamento.



**FIG. 47 Taxas de corrosão médias (mm/ano) para cada liga, não homogeneizada (NH) e homogeneizada (H), com suas barras de desvio padrão.**

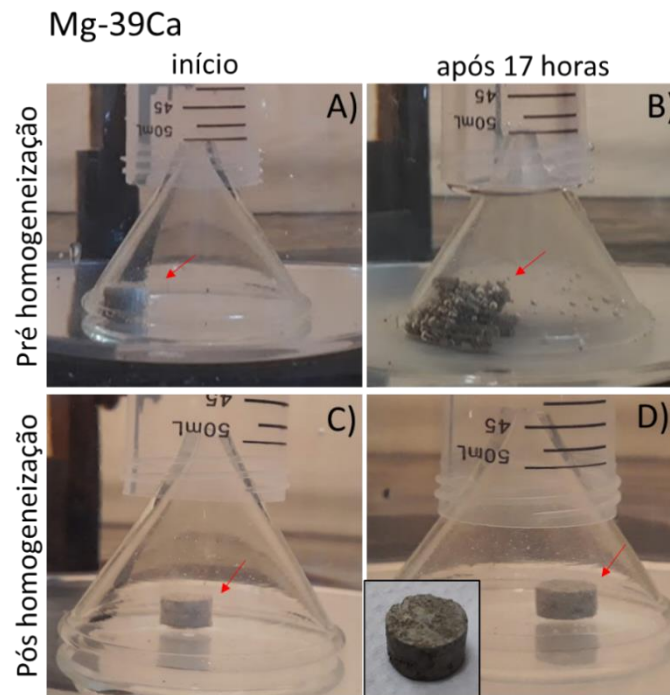
## 5.6 CAPTAÇÃO DE HIDROGÊNIO (H<sub>2</sub>)

Na FIG. 48 são apresentadas as imagens dos ensaios de captação de H<sub>2</sub> para as amostras da liga Mg-39Ca, antes e após o tratamento térmico de homogeneização, onde as setas vermelhas indicam as posições das amostras. A FIG. 48-A é referente ao momento inicial da imersão da amostra, sem tratamento térmico. Desde o momento em que a amostra foi inserida na cuba, houve a formação de bolhas com fluxo visível a olho nu. Observou-se que após 17 horas de imersão, a amostra estava desintegrada e, por este motivo, o tempo de ensaio foi interrompido e padronizado para este tempo. O volume de H<sub>2</sub> captado, foi aproximadamente 38 mL, apresentando a maior produção de hidrogênio entre todas as amostras.

A imagem da FIG. 48-C é referente a amostra Mg-39Ca (H) após a homogeneização. Percebe um comportamento totalmente diferente. Desde a imersão da amostra houve pouca liberação de H<sub>2</sub> e após 17 horas a amostra ainda estava inteira. No detalhe do canto inferior direito, pode-se ver a amostra seca e fora da solução. Foram detectados poucos pontos de



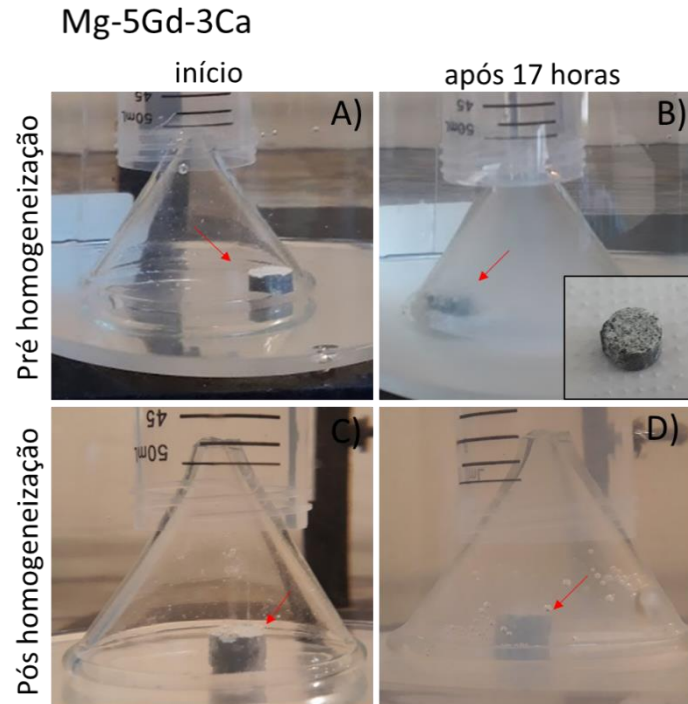
corrosão na superfície, mas nada que afetou a integridade da amostra. A captação de  $H_2$  neste caso foi de 17 mL.



**FIG. 48** Ensaio de captação de hidrogênio. Na FIG. A, o início do ensaio para a amostra Mg-39Ca sem tratamento térmico e após 17 horas de imersão, na FIG. B, com a amostra totalmente desfeita. Amostra com tratamento térmico no início do ensaio (FIG. C) e amostra após 17 horas de imersão (FIG. D) com poucos danos superficiais.

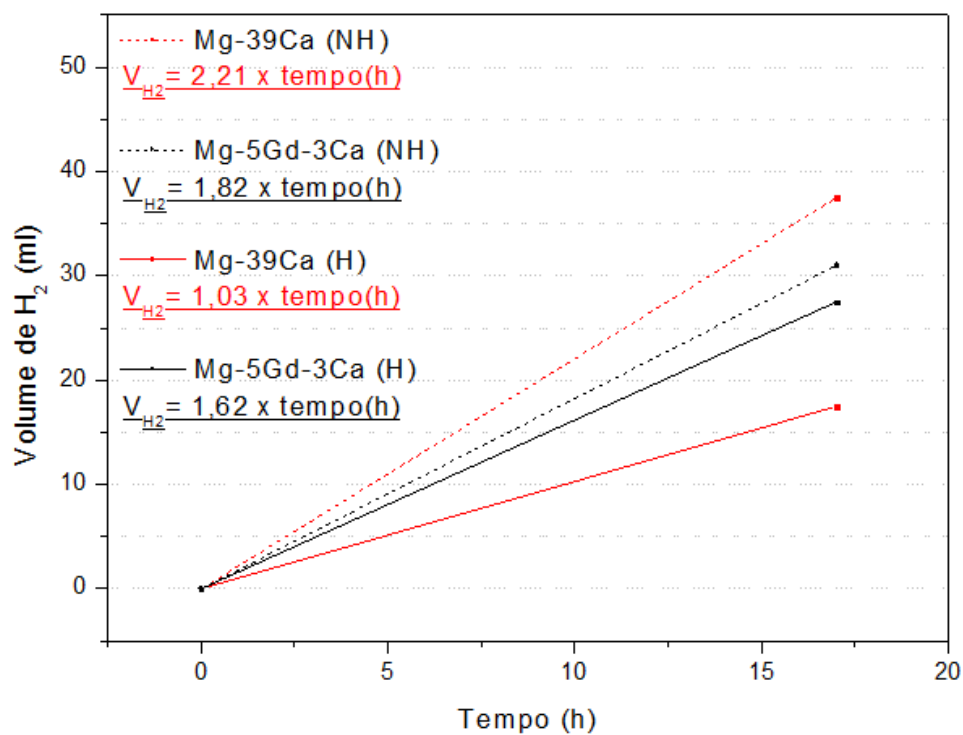
Na FIG. 49 tem-se as imagens do ensaio para a amostra Mg-5Gd-3Ca antes e após a homogeneização. Na FIG. 49-A, o momento inicial da imersão da liga sem tratamento térmico e na FIG. 49-B a mesma amostra após 17 horas. Quando a amostra foi imersa, houve a formação de um fluxo de bolhas, porém em menor quantidade que a amostra Mg-39Ca (NH). O eletrólito ficou turvo com um tom esbranquiçado e a amostra ao ser retirada e seca, estava com pontos de corrosão e identificada a deposição de um óxido branco na superfície. A captação de  $H_2$  foi de 31mL.

Na FIG. 49-C vê-se a amostra Mg-5Gd-3Ca após a homogeneização, no momento inicial da imersão e o comportamento foi semelhante ao anterior. Após 17 horas (FIG. 49-D), novamente, o eletrólito estava com uma aparência diferente e a amostra ao ser retirada e seca, também apresentava deposição de um óxido branco. A captação de  $H_2$  neste caso foi de 27,5 mL apresentando a terceira maior produção de hidrogênio.



**FIG. 49** Ensaio de captação de hidrogênio. Na FIG. A, o início do ensaio para a amostra Mg-5Gd-3Ca sem tratamento térmico e após 17 horas de imersão, na FIG. B. Amostra com tratamento térmico no início do ensaio (FIG. C) e após 17 horas de imersão (FIG. D).

Os dados da variação da liberação de hidrogênio com o tempo de ensaios são mostrados na FIG. 50. As retas descrevem a captação de  $H_2$  (mL) em função do tempo (horas), com as respectivas equações que regem estas retas. A amostra com pior resultado foi a Mg-39Ca (NH) que produziu a maior quantidade de hidrogênio e a equação da reta foi  $V_{H_2} = 2,21 \times tempo(h)$ . A situação que apresentou a segunda maior produção de hidrogênio foi para a amostra Mg-5Gd-3Ca (NH). A equação da reta foi  $V_{H_2} = 1,82 \times tempo(h)$ . No caso da Mg-5Gd-3Ca (H), a produção de hidrogênio ficou em terceiro lugar com equação da reta  $V_{H_2} = 1,62 \times tempo(h)$ . Por fim, a amostra Mg-39Ca (H) apresentou o melhor resultado, com menor produção de hidrogênio (como é possível verificar na FIG. 50) e equação da reta  $V_{H_2} = 1,03 \times tempo(h)$ . Sua produção de  $H_2$  foi menos da metade para o pior caso, da amostra Mg-5Gd-3Ca (H).



**FIG. 50** Captação de hidrogênio (mL) em função do tempo (horas) e as equações que regem as retas.

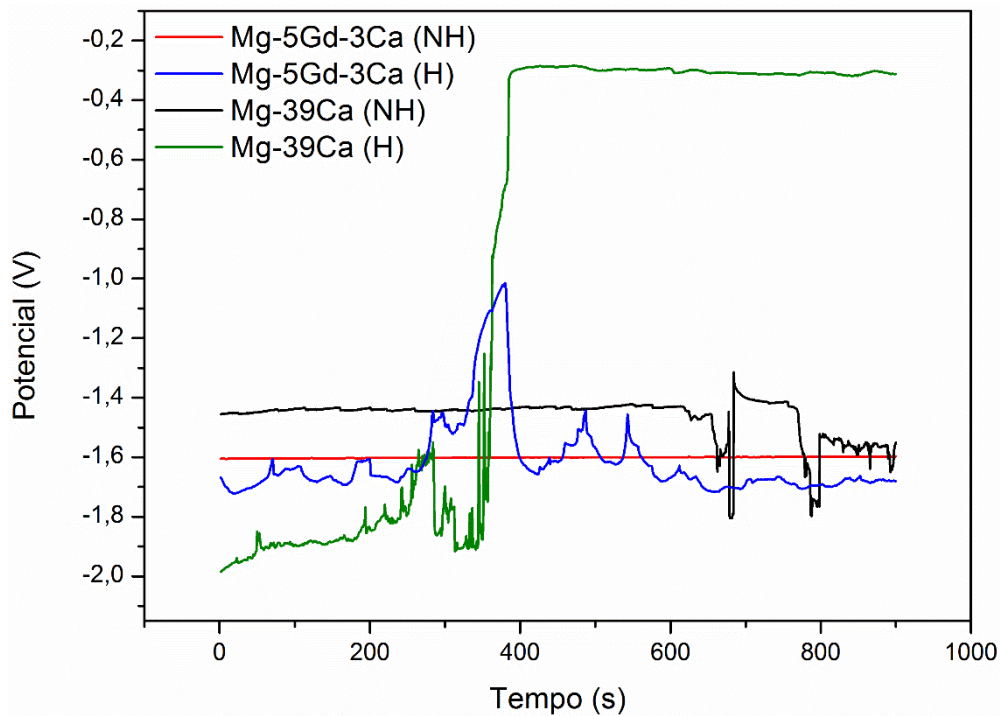
## 5.7 TRIBOCORROSÃO

Durante o monitoramento do OCP, nenhum estímulo externo é aplicado às amostras. Sendo assim, os valores medidos são os da amostra em equilíbrio com o meio em que está inserida.

Observando a FIG. 51 e analisando as ligas não homogeneizadas (NH) nota-se que para a liga Mg-5Gd-3Ca o OCP manteve-se por volta de -1,6 V durante os 900 segundos de aquisição. Já a liga Mg-39Ca partiu de um OCP próximo a -1,45 V e por volta de 600 segundos de aquisição, começou a apresentar variações bruscas. Em 300 segundos, a voltagem chegou duas vezes ao mínimo de -1,8 V e ao máximo de -1,3 V. Nos 100 segundos finais, a amostra exibiu uma queda definitiva do valor máximo (com média em torno de -1,55 V) e grande instabilidade no sentido negativo de valores.

A observação fundamental que pode-se fazer é sobre a estabilidade da liga Mg-5Gd-3Ca em relação a Mg-39Ca. Apesar de ter apresentado um valor inicial mais negativo, a diferença não foi significativa. As inúmeras variações que aparecem na curva da liga Mg-39Ca indicam a ocorrência de um processo de corrosão mais intenso, possivelmente, com maior produção de gás hidrogênio. O que pode ter contribuído para essa diferença na estabilidade das amostras é a presença de grande quantidade da segunda fase Mg<sub>2</sub>Ca na amostra Mg-39Ca (NH).

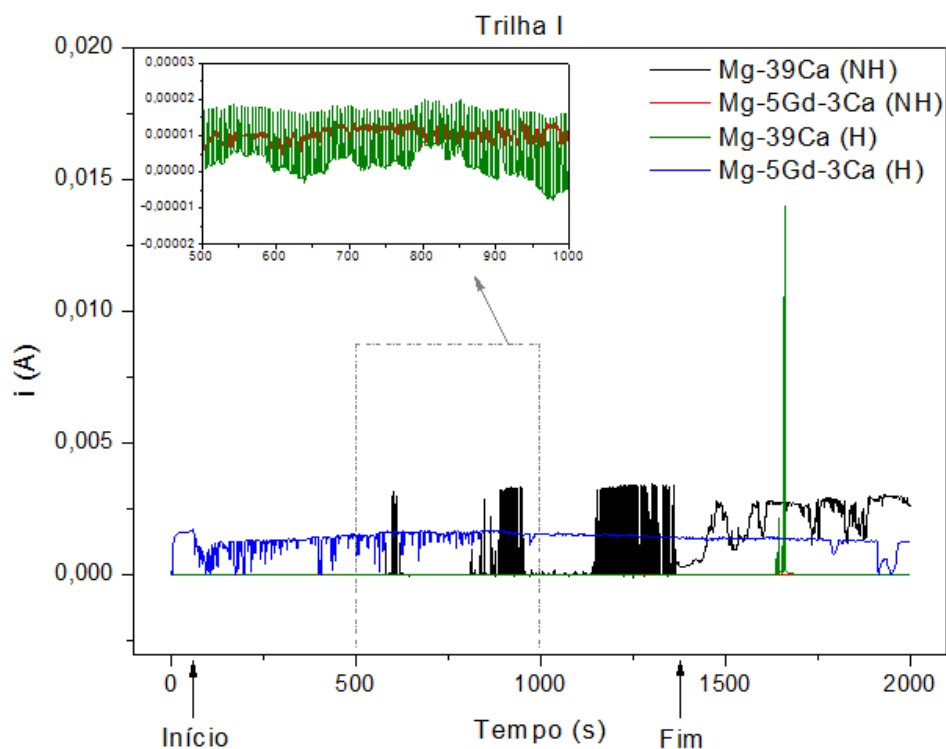
Analisando as curvas das ligas homogeneizadas (H) observou-se que para a amostra Mg-5Gd-3Ca (H) o comportamento foi bem diferente da amostra sem tratamento térmico. Até 300 segundos o OCP ficou variando entre -1,7 V e -1,6 V chegando a um pico de -1,0 V um pouco antes dos 400 segundos. Após isto, sofreu uma queda, apresentou várias oscilações e por fim, em 900 segundos, estava em -1,67 V. Ficou instável durante toda a medição, porém apresentou valores similares nos momentos iniciais e finais. Já a amostra Mg-39Ca (H) começou com um OCP muito negativo (-2,0 V) que apresentou subidas e oscilações até por volta de 360 segundos. A partir de então, o OCP teve uma subida considerável e se manteve em torno de -0,290 V até o final dos 900 segundos. A menor quantidade de Mg<sub>2</sub>Ca, na superfície da amostra, e a possível estabilização de um óxido podem ter colaborado para esta diferença de comportamento.



**FIG. 51 Monitoramento do OCP, durante 900 segundos, para cada uma das ligas. Observa-se que a liga contendo Gd apresenta uma estabilidade muito superior à liga Mg-39Ca.**

As curvas obtidas, para as primeiras trilhas, durante os ensaios de tribocorrosão, aparecem na FIG. 52 e os momentos de início e fim do deslizamento recíproco estão indicados na figura. A análise das curvas de tribocorrosão são simples e baseiam-se na subida do valor da corrente que está associado ao aumento da corrosão. Correntes menores, pressupõe que há menor corrosão.

Analisando a trilha I: para a liga Mg-5Gd-3Ca (NH) (vermelha) o comportamento foi praticamente como se não houvesse nenhum estímulo externo, com uma corrente muito baixa sendo detectada. O mesmo ocorreu com a amostra Mg-39Ca (H) (verde) que apresentou apenas um pico de 0,014 A por volta de 1660s (quando o deslizamento já havia encerrado). No detalhe do canto esquerdo, vê-se as ampliações destas duas curvas e observa-se que as variações foram insignificantes, com diferenças após a quinta casa decimal. A amostra Mg-39Ca (NH) (preta) exibiu picos após 500s, todo não ultrapassando 0,0034 A. Após o fim do deslizamento, a corrente teve uma queda e oscilou, novamente, entre 0,0027 e 9,72E-04 A até o final dos 2000 s. A liga Mg-5Gd-3Ca (H) (azul) oscilou entre 0 e 0,0015 A durante todo o tempo de medição. Após o fim do deslizamento, a corrente manteve a mesma média, porém sem decair até 0.



**FIG. 52** Curvas de tribocorrosão das primeiras trilhas de cada amostra. As setas indicam o momento inicial e final do deslizamento do tribômetro. No detalhe, ampliação das curvas Mg-5Gd-3Ca (NH) e Mg-39Ca (H), entre 500 e 1000 segundos.

Na FIG. 53 são apresentados os coeficientes de atrito ( $\mu$ ) das amostras. Os dados foram feitos simultaneamente ao deslizamento dos ensaios de tribocorrosão, das primeiras trilhas.

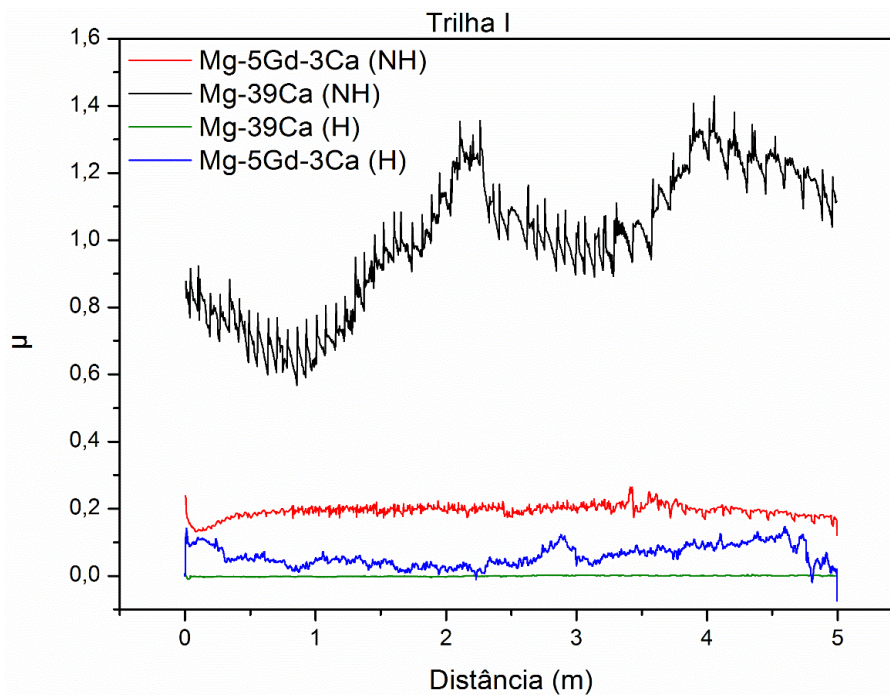
A liga Mg-39Ca (NH) foi a que mais apresentou variações no  $\mu$ . Os máximos e mínimos onde ocorreram as alterações de valores aconteceram, praticamente, a cada 1m de deslizamento, como mostra a TAB. 18. Os valores seguiram uma sequência de aumento e queda, simultaneamente, sem nunca atingir valores inferiores à medição anterior. Houve um crescimento nas medidas.

**TAB. 18** Valor do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento, para a liga Mg-39Ca (NH).

Distância (m)	$\mu$
0	0,85
1	0,66
2	1,30
3	0,95
4	1,28
5	1,11

Para a amostra Mg-5Gd-3Ca, o valor médio foi de aproximadamente 0,21 e as oscilações não foram significantes. Para o caso da liga com tratamento térmico (Mg-5Gd-3Ca (H)), as oscilações ficaram entre 0,11 e 0,002, com um valor médio de 0,05. Já a amostra Mg-39Ca (H) não apresentou variações em seu coeficiente de atrito, com o valor mantendo-se por volta de 0,001.

A primeira observação que pode ser feita, é que tanto entre as curvas de tribocorrosão quanto nas medidas do coeficiente de atrito, a amostra de Mg-39Ca (NH) foi a que exibiu as maiores alterações. Remetendo aos resultados dos ensaios de corrosão, esta amostra foi a que apresentou o pior comportamento. As imagens indicaram a formação de muitas partículas soltas na superfície, o que provavelmente contribuiu para estas oscilações no valor de  $\mu$ . As outras amostras mantiveram-se, relativamente, estáveis.



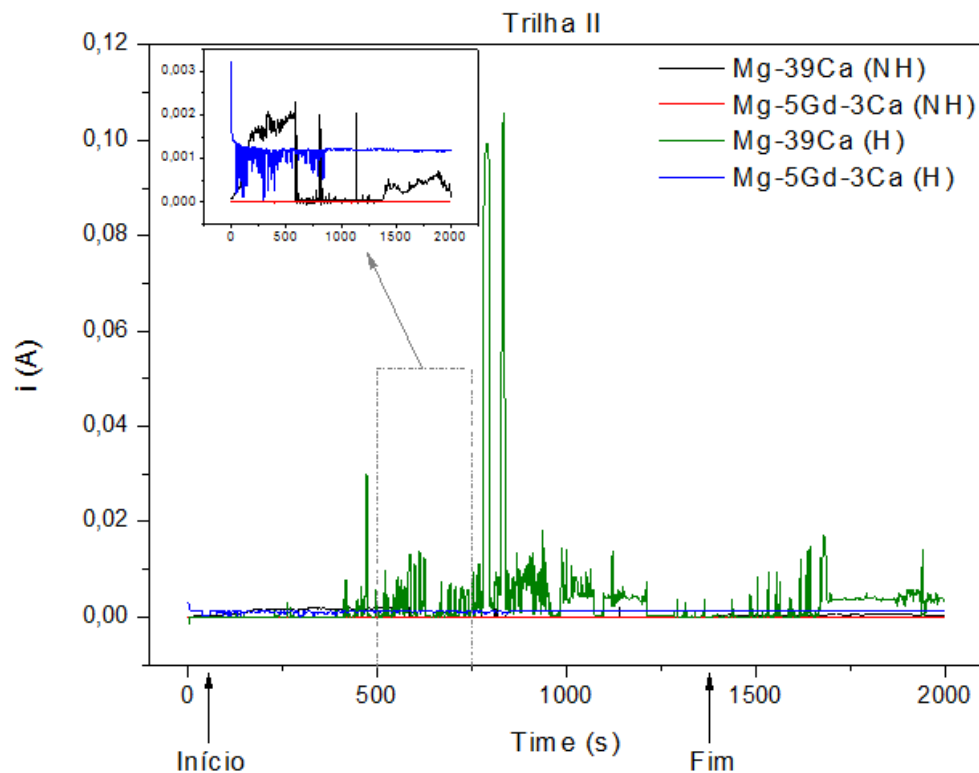
**FIG. 53 Coeficiente de atrito das amostras, medido simultaneamente aos ensaios de tribocorrosão das primeiras trilhas.**

Na FIG. 54 estão as curvas de tribocorrosão referentes às segundas trilhas dos ensaios. Neste caso, a amostra que apontou as maiores oscilações, foi a amostra Mg-39Ca (H). Em, aproximadamente, 400s partiu de um valor constante de 2,21E-04 A para 0,007 A. Durante todo o deslizamento ficou variando com uma média próxima de 0,004 A. Apresentou dois picos mais distantes (0,10 e 0,11 A) em torno de 800s, depois retornando a oscilar em volta da média de 0,006 A. Após o final do deslizamento as oscilações continuaram, porém em torno de 0,004 A.



Mesmo com todas as oscilações, a variação mais significativa foi quando o valor subiu de 0,004 para 0,11 A.

O detalhe no canto superior esquerdo, mostra as ampliações das outras curvas entre 500 e 750 s. Na escala do gráfico, estas curvas ficaram muito semelhantes não permitindo uma análise mais aprofundada. Primeiramente, a amostra Mg-5Gd-3Ca (NH) teve o valor de seu coeficiente de atrito constante ( $7,94E-06$  A), durante todo o ensaio. Comportamento semelhante à primeira trilha, porém com o  $\mu$  levemente mais baixo. A curva da amostra Mg-5Gd-3Ca (H) também ficou com valores baixos cujas oscilações são perceptíveis apenas do quadro em detalhe. O valor médio para esta amostra foi de 0,001 durante os 2000s de medição. A liga Mg-39Ca (NH), assim como a amostra anterior, não exibiu oscilações consideráveis. Seus valores ficaram entre  $3,97E-05$  e 0,002 A, com média em torno de  $2,38E-04$  A.



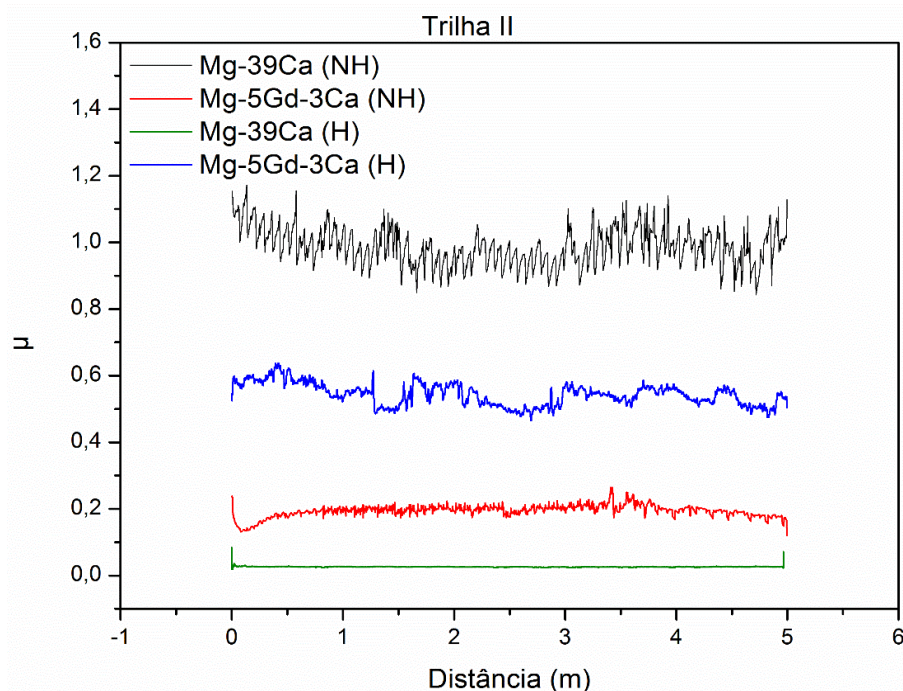
**FIG. 54** Curvas de tribocorrosão das segundas trilhas de cada amostra. As setas indicam o momento inicial e final do deslizamento do tribômetro. No detalhe, ampliação das curvas Mg-39Ca (NH), Mg-5Gd-3Ca (NH) e Mg-5Gd-3Ca (H), entre 500 e 750 segundos.

Mostra-se na FIG. 55 a evolução dos coeficientes de atrito de todas as amostras, feitas simultaneamente aos ensaios de tribocorrosão, das segundas trilhas.



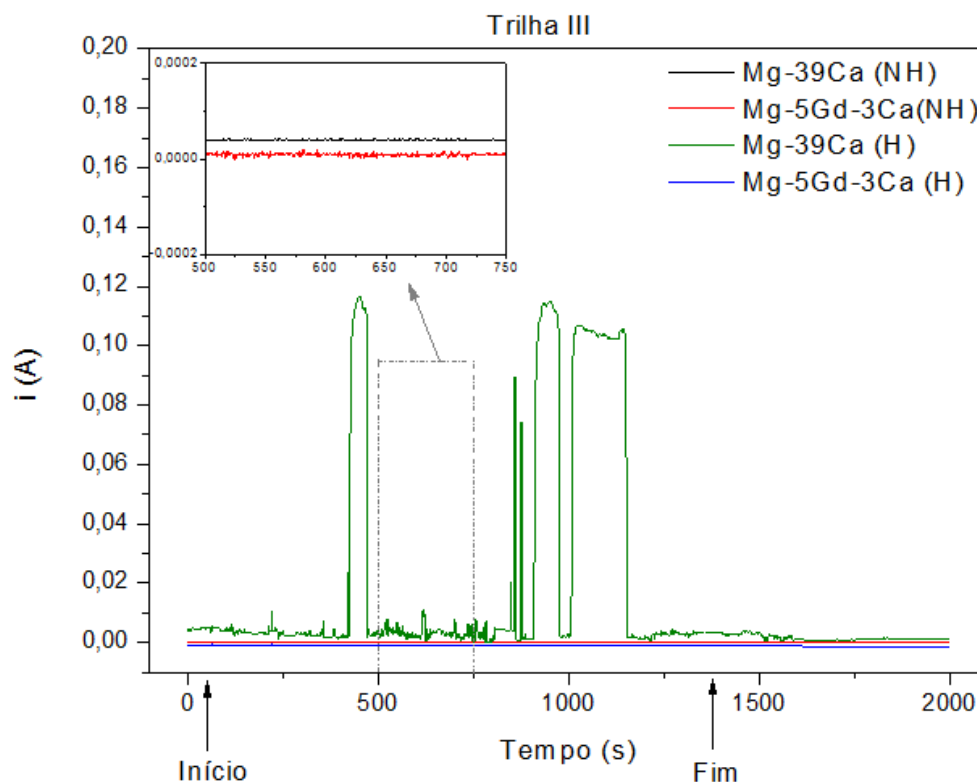
Novamente o  $\mu$  mais elevado foi para a amostra Mg-39Ca (NH) porém, desta vez não houveram oscilações tão grandes como para o caso desta mesma amostra na trilha I. O valor do coeficiente de atrito se manteve por volta de 1,0. Como foi discutido anteriormente, esta amostra apresentava a maior quantidade de segunda fase ( $Mg_2Ca$ ). Portanto na primeira trilha deve ter ocorrido o arrancamento destas fases, na superfície, o que justificou as alterações no  $\mu$ . Sempre que a esfera do tribômetro passava por essas fases, dificultava o deslizamento e depois elas se soltavam. Já na trilha 2, o coeficiente de atrito ficou relativamente estável no valor de 1,0. Devido ao deslizamento, as segundas fases deviam estar começando a se compactar sobre a superfície sem oferecer tanta resistência ao movimento da esfera.

A amostra Mg-5Gd-3Ca (H) teve uma elevação no coeficiente de atrito com um valor médio de 0,55, sendo a única condição que apresentou um aumento. O que justifica este fato é que o Mg apresenta uma camada de óxido porosa e não protetora, porém após o tratamento térmico esta camada pode ter aumentado e protegeu a amostra durante o deslizamento da primeira trilha. No entanto, para a segunda trilha, pode ter ocorrido o rompimento da camada formando partículas na superfície, o que causou maior resistência no deslizamento e aumentou o  $\mu$ . As amostras Mg-5Gd-3Ca (NH) e Mg-39Ca (H) não apresentaram alterações significativas nos valores dos coeficientes de atrito, da primeira para a segunda trilha.



**FIG. 55** Coeficiente de atrito das amostras, medido simultaneamente aos ensaios de tribocorrosão das segundas trilhas.

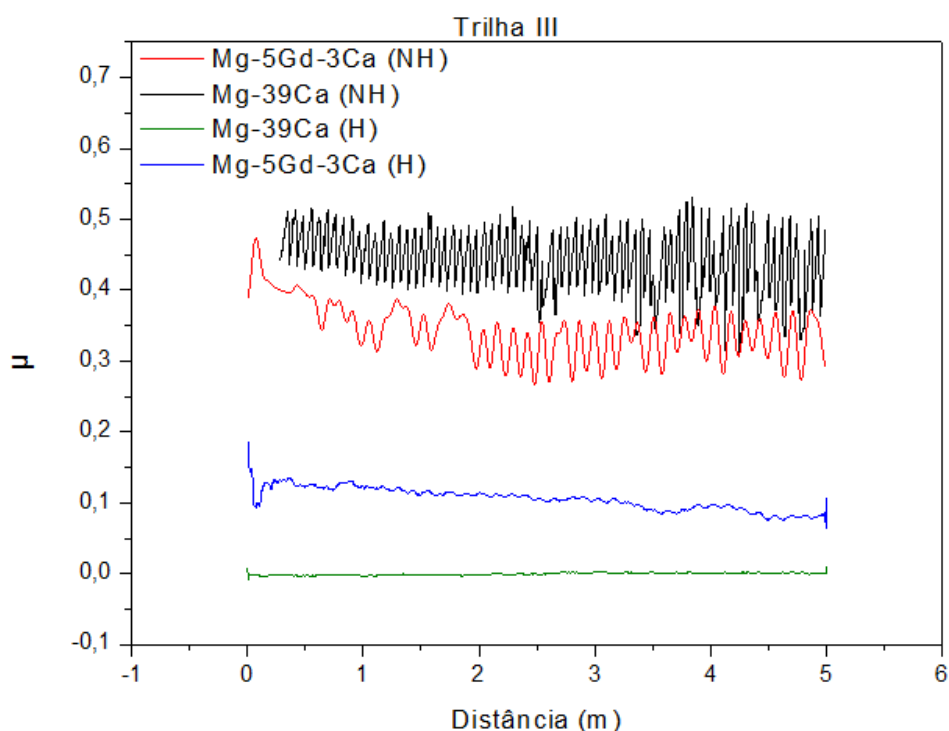
Na FIG. 56 são mostradas as curvas de tribocorrosão referentes às terceiras trilhas dos ensaios. Mais uma vez, a amostra Mg-39Ca (H) apresentou algumas oscilações, porém inferiores a 0,12 A, assim como para a trilha II. Levando em consideração a escala do gráfico, uma variação de 0 A para 0,12 A não pode ser considerada significativa. As outras três amostras apresentaram comportamentos lineares por volta de 0 A. O detalhe no canto superior esquerdo mostra o comportamento da amostra Mg-39Ca (NH) que não ficou visível no gráfico principal.



**FIG. 56** Curvas de tribocorrosão das terceiras trilhas de cada amostra. As setas indicam o momento inicial e final do deslizamento do tribômetro. No detalhe, ampliação das curvas Mg-39Ca (NH), Mg-5Gd-3Ca (NH) e Mg-5Gd-3Ca (H).

Na FIG. 57 percebe-se que o coeficiente de atrito da amostra Mg-39Ca (NH) reduziu ainda mais para um valor médio de 0,45. As segundas fases devem ter sido compactadas sobre a superfície o que reduziu ainda mais o  $\mu$ . Para a amostra Mg-5Gd-3Ca (NH) houve o primeiro aumento do  $\mu$ , para aproximadamente 0,32. A maior diferença foi para a amostra Mg-5Gd-3Ca (H) que reduziu de 0,55 para 0,1, retornando ao valor da trilha I. Como apenas a trilha II apresentou elevação no coeficiente de atrito, e para as trilhas I e III os valores foram praticamente iguais, leva a crer que havia algo na superfície que foi compactado ou removido pelo deslizamento da esfera. As partículas oriundas do desgaste podem ter se soltado, porém

afetaram levemente o ensaio. Por fim, a amostra Mg-39Ca (H), mais uma vez, não apresentou alterações no coeficiente de atrito.



**FIG. 57 Coeficiente de atrito das amostras, medido simultaneamente aos ensaios de tribocorrosão das terceiras trilhas.**

Fazendo uma análise global dos resultados de tribocorrosão, verificou-se que mesmo as amostras que apresentaram alguma oscilação nos valores de corrente, este não foi significativo podendo estar relacionando com a formação das bolhas na região do ensaio. Grande parte das amostras mantiveram as correntes de corrosão com valores muito semelhantes e próximos de 0. Isto indica que a corrosão não sofreu impacto direto no desgaste tribológico. O sinergismo desgaste-corrosão não acelerou o processo de degradação das amostras, pelo menos para estas situações e nas condições que foram submetidas.

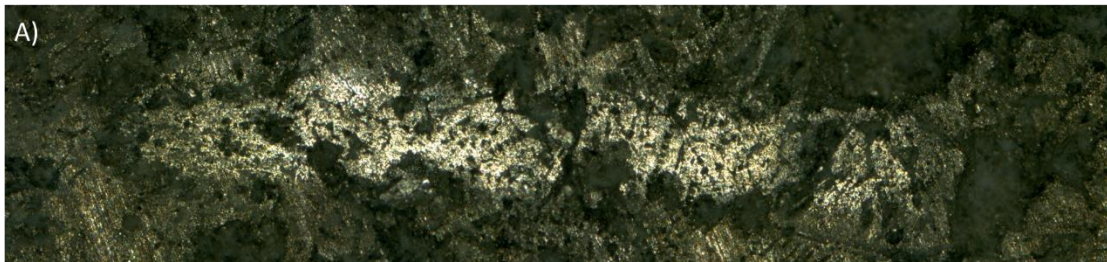
Quanto aos valores dos coeficientes de atrito, a amostra Mg-39Ca (H) apresentou  $\mu_{\text{trilha I}} \approx \mu_{\text{trilha II}} \approx \mu_{\text{trilha III}}$ . Este resultado foi o melhor de todos pois, imaginando a situação de um biomaterial implantado, o ideal é que não apresente oscilações no coeficiente de atrito. Esse resultado pode ser associado ao fato da amostra ter sido submetida a tratamento térmico, sua camada óxida ter aumentado e ter ocorrido a redução da fase Mg<sub>2</sub>Ca. Assim, com o deslizamento da esfera de alumina sobre a amostra, houve a compactação da camada óxida

(que estava mais protetora) e em conjunto com a ausência de partículas provindas do deslocamento da segunda fase, o coeficiente de atrito foi baixo. Portanto, além de não ter variado seus valores ainda apresentou o menor  $\mu$ .

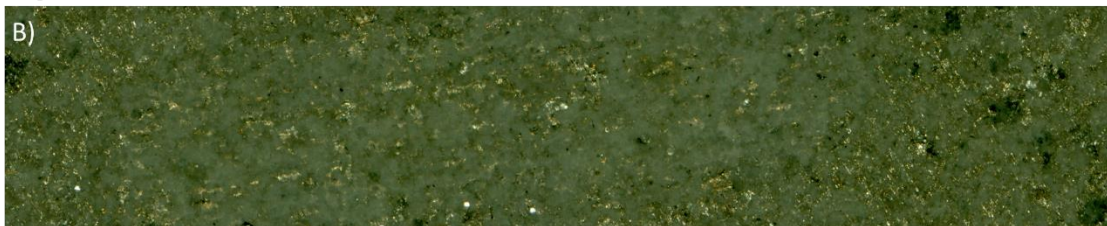
A amostra Mg-5Gd-3Ca (H) apresentou a seguinte variação do coeficiente de atrito:  $\mu_{\text{trilha I}} < \mu_{\text{trilha II}} > \mu_{\text{trilha III}}$ . Os valores da primeira e da terceira medidas foram semelhantes, enquanto que o da segunda medida foi quase 6 vezes maior. Após a homogeneização esta amostra passou de uma estrutura dendrítica para grãos bem definidos. A elevação do coeficiente de atrito na segunda medição pode estar relacionada com esta modificação da microestrutura. Como não havia segunda fase nesta amostra, o arrancamento de grãos da superfície pode ter contribuído para a elevação do  $\mu$  e com a compactação destas partículas, a consequente queda do coeficiente de atrito retornando para o valor inicial.

As únicas trilhas que ficaram visíveis e foram possíveis de se fazer imagens, encontram-se na FIG. 58, onde aparecem as trilhas das amostras Mg-39Ca (H) e Mg-5Gd-3Ca (H). Apenas nas amostras tratadas termicamente ficou registrado o caminho percorrido pela esfera de alumina.

Mg-39Ca



Mg-5Gd-3Ca



**FIG. 58** Imagens de microscopia óptica das trilhas de tribocorrosão na superfície das amostras Mg-39Ca (H) e Mg-5Gd-3Ca (H) (tratadas termicamente).

A amostra Mg-39Ca (NH) teve variação do coeficiente de atrito na seguinte ordem:  $\mu_{\text{trilha I}} > \mu_{\text{trilha II}} > \mu_{\text{trilha III}}$ . Como discutido no decorrer do texto, essa amostra apresentava grande quantidade de segunda fase. Em um primeiro momento ocorreu o deslocamento destas fases na superfície ( $\mu$  inicial, com muitas oscilações), seguido de um início de compactação destas fases (queda do  $\mu$ ) que por fim foi ainda mais compactada (segunda queda do  $\mu$ ). A presença de grande quantidade de segunda fase na superfície é indesejável tanto para a corrosão quanto para o desgaste.

Por último a amostra Mg-5Gd-3Ca (NH) que variou seu coeficiente de atrito dessa forma:  $\mu_{\text{trilha I}} \approx \mu_{\text{trilha II}} < \mu_{\text{trilha III}}$ . Esta amostra também não possuía segunda fase, sendo constituída apenas pela estrutura dendrítica. O coeficiente de atrito dobrou de valor e pode estar relacionado apenas com a presença de alguma partícula na superfície, pois observa-se que ele iniciou um pouco abaixo de 0,5 e no final da medição estava se aproximando de 0,3.

## 6 CONCLUSÕES

Os dados obtidos no presente trabalho mostraram que:

- Os resultados de PPD indicaram que as ligas Mg-5Gd-3Ca (NH) e (H) apresentaram as menores taxas de corrosão e valores semelhantes. Logo, o tratamento térmico não melhorou no comportamento desta liga. As amostras sem adição de Gd apresentaram queda de 74% nas taxas de corrosão nas condições antes e após tratamento térmico de homogeneização. Portanto, o tratamento térmico foi muito útil neste caso.
- A amostra que apresentou a menor taxa de corrosão quantificada pela perda de massa foi a Mg-5Gd-3Ca (H). No entanto, mesmo a amostra Mg-39Ca (H) tendo apresentado a segunda menor taxa de corrosão, as ligas sem a presença de Gd melhoraram a resistência à corrosão com o tratamento térmico, pois apresentaram uma queda de 53% na taxa de corrosão com a homogeneização. Para as ligas contendo gadolínio, a queda foi de 22%.
- A amostra Mg-39Ca (H) foi a que produziu menor quantidade de gás hidrogênio entre as quatro condições. O tratamento térmico reduziu a produção de H<sub>2</sub> em 50% para esta amostra. Já para o caso das amostras com presença de Gd o tratamento térmico não foi satisfatório, causando um aumento de 35% na produção de gás hidrogênio.
- Para as condições testadas nesta pesquisa, o sinergismo desgaste-corrosão não acelerou o processo de degradação das amostras. Quanto ao coeficiente de atrito, a amostra Mg-39Ca (H) apresentou os menores valores e nenhuma variação significativa.
- Os resultados positivos no comportamento à corrosão são relacionados com a presença da segunda fase (Mg<sub>2</sub>Ca), porém em quantidade inferior a 30%.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHEN, Y.; XU, Z.; SMITH, C.; SANKAR, J. **Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants**, Acta Biomaterialia, Vol 10, Ed 11, Novembro de 2014, Páginas 4561-4573, ISSN 1742-7061. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2014.07.005>
- DEMIRCI, E. E.; ARSLAN, E.; EZIRMIK, K. V.; BARAN, Ö.; TOTIK, Y.; EFEOGLU, I. **Investigation of wear, corrosion and tribocorrosion properties of AZ91 Mg alloy coated by micro arc oxidation process in the different electrolyte solutions**, Thin Solid Films, Vol 528, Novembro de 2012, Páginas 116-122. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.145>
- FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. **Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review**, Advanced Drug Delivery Reviews, Vol 107, Dezembro de 2016, Páginas 367-392. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
- FEI, H.; XU, G.; LIU, L.; BO, H.; ZENG, L.; CHEN, C. Phase equilibria in Mg-rich corner of MgCaRE (RE=Gd, Nd) systems at 400 °C, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol 23, Ed 4, Abril de 2013, Páginas 881-888. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62543-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62543-1)
- GENG, Z.; XIAO, D.; CHEN, L. **Microstructure, mechanical properties, and corrosion behavior of degradable Mg-Al-Cu-Zn-Gd alloys**, Journal of Alloys and Compounds, Vol 686, No 25, Novembro de 2016, Páginas 145-152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.288>
- GENTIL, V. **Corrosão**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 5ªed. Rio de Janeiro, 2007.
- GEROLD, B. (Zellingen, DE). **Implant made of a biodegradable magnesium alloy**. Estados Unidos: BIOTRONIK VI Patent AG (Baar, CH); 2013.
- GUI, Z.; KANG, Z.; LI, Y. **Mechanical and corrosion properties of Mg-Gd-Zn-Zr-Mn biodegradable alloy by hot extrusion**, Journal of Alloys and Compounds, Vol 685, Novembro de 2016, Páginas 222-230. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.241>
- HU, R. G.; ZHANG, S.; BU, J. F. LIN, C. J.; SONG, G. L. **Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings**. Progress in Organic Coatings, Vol 73, Fevereiro - Março de 2012, Páginas 129-141. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.011>
- KANNAN, M. B.; RAMAN, R. K. S. **In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid**, Biomaterials,



Vol 29, Ed 15, Maio de 2008, Páginas 2306-2314, ISSN 0142-9612.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.02.003>

LIU, Y.; LIU, D.; ZHAO, Y.; CHEN, M. **Corrosion degradation behavior of Mg-Ca alloy with high Ca content in SBF**, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol 25, Ed 10, Outubro de 2015, Páginas 3339-3347. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63968-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63968-1)

LUO, S.; YANG, G.; XIAO, L.; JIE, W. **Microstructure and Mechanical Properties of Mg-7.71Gd-2.39Nd-0.17Zr Alloy After the Different Heat Treatment**, Magnesium Technology, 2018, Páginas 237-243. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-723332-7\\_37](https://doi.org/10.1007/978-3-319-723332-7_37)

MA, C.; PENG, G.; NIE, L.; LIU, H.; GUAN, Y. **Laser surface modification of Mg-Gd-Ca alloy for corrosion resistance and biocompatibility enhancement**, Applied Surface Science, Vol 445, No 1, Julho de 2018, Páginas 211-216. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.174>

MATHEW, M. T.; SRINIVASA PAI, P.; POURZAL, R.; FISCHER, A.; WIMMER, M. A. **Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status**. Advances in Tribology, Outubro de 2009, 12 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2009/250986>

MORRIS, C.; KUSHNER, G. M.; TIWANA, P. S. **Facial skeletal trauma in the growing patient**. Oral Maxillofac Surg Clin North Am., Agosto de 2012, Páginas 351-364. <https://doi.org/10.1016/j.coms.2012.05.005>

NAYEB-HASHEMI, A. A.; CLARK, J. B. **The Ca-Mg (Calcium-Magnesium) System**, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Fevereiro de 1987, Vol 8, No 1, Páginas 58-65. <https://doi.org/10.1007/BF02868900>

NAYEB-HASHEMI, A. A. e CLARK, J. B. **Phase Diagram of Binary Magnesium Alloys**, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1988.

NIE, J. F. e MUDDLE, B. C. **Precipitation Hardening of Mg-Ca(-Zn) Alloys**, Scripta Materialia, Maio de 1997, Vol 37, No 10, Páginas 1475-1481.

NOVIANA, D.; PARAMITHA, D.; ULUM, M. F.; HERMAWAN, H. **The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats**. Journal of Orthopaedic Translation, Vol 5, Abril de 2016, Páginas 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.jot.2015.08.003>

PERSAUD-SHARMA, D.; MCGORON, A. **Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications**. Journal of biomimetics, biomaterials, and tissue engineering, Vol 12, Fevereiro de 2012, Páginas 25-39. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/JBBTE.12.25>

POINERN, G. E. J.; BRUNDAVANAM, S.; FAWCETT, D. **Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant**. American Journal of Biomedical Engineering, Vol 2, No 6, 2012, Páginas 218-240. <http://dx.doi.org/10.5923/j.ajbe.20120206.02>



- POLMEAR, I. J. 1 - **The light metals**, In Light Alloys (Fourth Edition), Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005, Páginas 1-28, ISBN 9780750663717. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-075066371-7/50005-0>
- POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, National Association of Corrosion Engineers, 1974, 139 p.
- SAMANIEGO, A.; GUSIEVA, K.; LLORENTE, I.; FELIU, S.; BIRBILIS, N. **Exploring the possibility of protective surface oxides upon Mg alloy AZ31 via lutetium additions**. Materials Science & Engineering, Vol 89, Dezembro de 2014, Páginas 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.08.015>
- SHADANBAZ, S.; DIAS, G. J. **Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review**. Acta Biomaterialia, Vol 8, Janeiro de 2012, Páginas 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.10.016>
- SONG, Y.; SHAN, D.; HAN, E. **Pitting corrosion of a Rare Earth Mg alloy GW93**, Journal of Materials Science & Technology, Vol 33, No 9, Setembro de 2017, Páginas 954-960. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.01.014>
- SONG, G. **Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys**, Corrosion Science, Vol 49, Ed 4, Abril de 2007, Páginas 1696-1701, ISSN 0010-938X. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.001>
- SONG, G.; ATRENS, A.; STJOHN, D. **An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys**, Magnesium Technology, 2001, Páginas 255-262. <http://dx.doi.org/10.1002/9781118805497.ch44>
- SONG, G. L.; ATRENS, A. **Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys**, Adv. Eng. Mater. Vol 1, 1999, Páginas 11–33. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1527-2648\(199909\)1:1<11::AID-ADEM11>3.0.CO;2-N](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(199909)1:1<11::AID-ADEM11>3.0.CO;2-N)
- SOUZA, D. F. M.; SANTILI, C.; FREITAS, R. R.; AKKARI, M., FIGUEIREDO, M. J. P. S. **S. Epidemiologia das fraturas de face em crianças num pronto-socorro de uma metrópole tropical**, Acta Ortopédica Brasileira, Vol 18, No 6, Junho de 2009, Páginas 335-338, ISSN 1413-7852. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-78522010000600006>
- SRINIVASAN, A.; BLAWERT, C.; HUANG, Y.; MENDIS, C. L.; KAINER, K. U.; HORT, N. **Corrosion behavior of Mg–Gd–Zn based alloys in aqueous NaCl solution**, Journal of Magnesium and Alloys, Vol 2, No 3, Setembro de 2014, Páginas 245-256. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2014.08.002>
- STAIGER, M. P.; PIETAK, A. M.; HUADMAI, J.; DIAS, G. **Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review**, Biomaterials, Vol 27, Ed 9, Março de 2006, Páginas 1728-1734, ISSN 0142-9612. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>
- TANG, C.; LIU, W.; CHEN, Y.; LIU, X.; DENG, Y. Effects of thermal treatment on microstructure and mechanical properties of a Mg–Gd-based alloy plate, **Materials Science**

and Engineering: A, Vol 659, Abril de 2016, Páginas 63-75.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.02.032>

TORTORA, G. J.; GRABOWSKI, S. R. **Principles of Anatomy and Physiology**. 10<sup>a</sup> Ed. Wiley, 2002. 1248 p.

WAN, Y.; XIONG, G.; LUO, H.; HE, F.; HUANG, Y.; ZHOU, X. **Preparation and Characterization of a New Biomedical Magnesium–Calcium Alloy**, Vol 29, Ed 10, Dezembro de 2008, Páginas 2034-2037. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.04.017>

WITTE, F.; FISCHER, J.; NELLESEN, J.; CROSTACK, H.; KAESE, V.; PISCH, A.; BECKMANN, F.; WINDHAGEN, H. **In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys**, *Biomaterials*, Vol 27, Ed 7, Março de 2006, Páginas 1013-1018, ISSN 0142-9612. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.037>

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003, 166 p.

WOOD, R. J. K.; THAKARE, M. R. **Abrasion-corrosion mechanisms of implant materials. Bio-Tribocorrosion in Biomaterials and Medical Implants**. Woodhead Publishing, 2013, Páginas 111-129. <https://doi.org/10.1533/9780857098603.1.111>

YANG, L.; HUANG, Y.; FEYERABEND, F.; WILLUMEIT, R.; KAINER, K.U.; HORT, N. **Influence of ageing treatment on microstructure, mechanical and bio-corrosion properties of Mg-Dy alloys**. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol 13, Abril de 2012, Páginas 36 – 44. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.04.007>

YANG, Z.; LI, J. P.; ZHANG, J. X.; LORIMER, G. W.; ROBSON, J. **Review on Research and Development of Magnesium Alloys**. *Acta Metallurgica Sinica*, Vol 21, Outubro de 2008, Páginas 313 – 328. [https://doi.org/10.1016/S1006-7191\(08\)60054-X](https://doi.org/10.1016/S1006-7191(08)60054-X)

ZENG, R.; QI, W.; CUI, H.; ZHANG, F.; LI, S.; HAN, E. **In vitro corrosion of as-extruded Mg–Ca alloys—The influence of Ca concentration**, *Corrosion Science*, Vol 96, Julho de 2015, Páginas 23-31. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.018>

ZHENG, Y. F.; GU, X. N.; WITTE, F. **Biodegradable Metals**. *Materials Science and Engineering R*, Vol 77, Março de 2014, Páginas 1 – 34. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001>