

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL, RESISTÊNCIAS MECÂNICA E
À CORROSÃO DE LIGAS Mg-Si E Mg-Si-Zn PARA APLICAÇÕES
BIOMÉDICAS**

Guilherme Lisboa de Gouveia

São Carlos-SP
2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL, RESISTÊNCIAS MECÂNICA E
À CORROSÃO DE LIGAS Mg-Si E Mg-Si-Zn PARA APLICAÇÕES
BIOMÉDICAS

Guilherme Lisboa de Gouveia

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção do
título de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga

Agência Financiadora: FAPESP Processo 2019/01432-8

São Carlos-SP

2024

DEDICATÓRIA

A minha mãe pela parte boa do meu caráter,
A minha família pelo exemplo,
Aos meus amigos pelo apoio,
Aos meus professores pela ajuda,
Aos obstáculos pelos desafios,
Aos fracassos pelos conselhos.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2013)
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2019).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Guilherme Lisboa de Gouveia, realizada em 06/03/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Profa. Dra. Danielle Cristina Camilo Magalhães (UFSCar)

Profa. Dra. Clarissa Barros da Cruz (UFOP)

Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto (USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que me ajudaram de alguma forma para a conclusão deste trabalho.

Agradeço aos meus orientadores de Doutorado, Prof. José Eduardo Spinelli e Prof. Guilherme Yuuki Koga e ao meu orientador de estágio, Prof. Nikhilesh Chawla, pelas reuniões, discussões, dedicação e por todo aprendizado neste período, indispensáveis para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também ao professor Prof. Francisco Coury pela ajuda com os cálculos termodinâmicos no software Pandat.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa – Edson Roberto D’Almeida, Leomar Scarpa, Marcelo Cavallaro, Rover Belo e tantos outros que colaboraram para a conclusão desta pós-graduação.

Ao Nikhilesh Chawla research group – Purdue University, especialmente à Eshan Ganju e Swapnil pela parceria na avaliação das microestruturas por meio de tomografia de raios-X.

Agradeço a todos amigos que fiz durante este período de Doutorado, pessoas que me ajudaram muito para a conclusão deste trabalho, Sarah de Albuquerque, Danusa Moura, Pâmela Bomfim, Marcella Gautê, Mariana Rossi, Leonardo Gomes, Rodrigo Reyes, David González, Anderson Nunes, Rafael Formenton, e Jaderson Leal, por todo convívio, ajuda e troca de experiência.

Agradeço também a Rima Industrial (Unidade Bocaiúva) pela doação de Mg utilizado nesse Doutorado.

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (2019/23673-7), (2019/01432-8), (2023/06107-3) e (2022/01895-0)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 140351/2019-1.

RESUMO

As ligas absorvíveis, especialmente aquelas à base de Mg, têm se destacado em aplicações biomédicas devido à possibilidade de eliminar a necessidade de cirurgias de remoção dos implantes. Neste Doutorado, foram examinadas as ligas Mg-0,6%Si, Mg-1,3%Si, Mg-1,7%Si, Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn, utilizando a técnica de solidificação direcional. Essa técnica permitiu uma ampla variação de taxas de resfriamento, possibilitando uma avaliação abrangente das características microestruturais e das propriedades mecânicas em tração. Além disso, foi analisado o comportamento em corrosão de duas condições microestruturais (λ_2 de 11 e 41 μm) da liga Mg-0,6%Si-2%Zn em SBF (*simulated body fluid*) por 7 dias. Em termos gerais, foi observada a presença de microestruturas compostas por dendritas ricas em Mg e microconstituente eutético (Mg+Mg₂Si) nas ligas Mg-0,6%Si, Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn. Nas ligas ternárias, foram identificadas também estruturas compostas pelo microconstituente eutético Mg+MgZn para baixas taxas de resfriamento (inferiores à 0,48°C/s para a liga com 2%Zn e 0,44°C/s para a liga com 3%Zn). No caso da liga Mg-1,3%Si, observou-se predominantemente uma microestrutura celular eutética (Mg+Mg₂Si), sendo que a liga Mg-1,7%Si apresentou estrutura típica de ligas hipereutéticas do sistema Mg-Si. A liga Mg-0,6%Si apresentou limite de resistência a tração superior se comparada com a liga Mg-1,7%Si, devido ao aumento na fração de Mg₂Si com aumento de Si, fase efetiva na concentração de tensão. Já a liga Mg-1,3%Si, composta pelo microconstituente eutético revelou uma dependência clara entre o limite de resistência à tração e o espaçamento celular, sendo a pior entre as três ligas binárias. No caso das ligas ternárias, quanto maior o teor de Zn, maior a resistência mecânica. A análise da corrosão possibilitou avaliar as características eletroquímicas ao longo do regime transiente e da aparente estabilização durante o período de imersão. Os resultados obtidos na análise da liga Mg-0,6%Si-2%Zn indicam a resposta eletroquímica é pouco influenciada pelo espaçamento dendrítico.

Palavras-chave: Ligas de Mg, Mg-Si; Mg-Si-Zn; Solidificação; Morfologia; Propriedades de tração; Corrosão.

ABSTRACT
MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT, TENSILE PROPERTIES, AND
CORROSION RESISTANCE OF Mg-Si AND Mg-Si-Zn ALLOYS FOR
BIOMEDICAL APPLICATIONS

The absorbable alloys, especially those based on Mg, have stood out in biomedical applications due to the possibility of eliminating the need for implant removal surgeries. In the scope of this PhD study, Mg-0.6%Si, Mg-1.3%Si, Mg-1.7%Si, Mg-0.6%Si-2%Zn, and Mg-0.6%Si-3%Zn alloys were examined using the directional solidification technique. This technique allowed for a wide range of cooling rates, enabling a comprehensive evaluation of microstructural characteristics and tensile mechanical properties. Additionally, the corrosion behavior of two microstructural conditions (λ_2 of 11 and 41 μm) of the Mg-0.6%Si-2%Zn alloy in SBF (simulated body fluid) for 7 days was analyzed. In general terms, microstructures composed of Mg-rich dendrites and eutectic microconstituent (Mg+Mg₂Si) were observed in Mg-0.6%Si, Mg-0.6%Si-2%Zn, and Mg-0.6%Si-3%Zn alloys. In ternary alloys, structures composed of the eutectic microconstituent Mg+MgZn were also identified for low cooling rates (below 0.48°C/s for the 2%Zn alloy and 0.44°C/s for the 3%Zn alloy). In the case of the Mg-1.3%Si alloy, predominantly a eutectic cellular microstructure (Mg+Mg₂Si) was observed, while the Mg-1.7%Si alloy exhibited a typical structure of hypereutectic alloys in the Mg-Si system. The Mg-0.6%Si alloy showed a higher tensile strength limit compared to the Mg-1.7%Si alloy, due to the increase in the Mg₂Si fraction with increasing Si, an effective phase in stress concentration. On the other hand, the Mg-1.3%Si alloy, composed of the eutectic microconstituent, revealed a clear dependence between tensile strength limit and cell spacing, being the worst among the three binary alloys. In the case of ternary alloys, the higher the Zn content, the higher the mechanical strength. Corrosion analysis allowed evaluating the electrochemical characteristics throughout the transient regime and the apparent stabilization during the immersion period. The results obtained in the analysis of the Mg-0.6%Si-2%Zn alloy indicate that the electrochemical response is little influenced by dendritic spacing.

Key-Words: Mg alloys; Mg-Si; Mg-Si-Zn; Solidification; Morphology; Tensile properties; Corrosion.

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA TESE

G. L. de Gouveia, A. Garcia, and J. E. Spinelli, "Tailoring microstructure and tensile properties of Mg-Si alloys varying solidification cooling rate and Si content," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 825, no. August, p. 141905, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.141905.

G. L. de Gouveia, A. Garcia, and J. E. Spinelli, "Towards a morphological control of Mg₂Si and superior tensile properties of high-Zn Mg-0.6Si (-Zn) alloys," *Mater Lett*, vol. 299, p. 130084, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.130084.

G. L. de Gouveia, G. Y. Koga. and J. E. Spinelli, "Corrosion Analysis of an Absorbable Mg-0.6%Si-2%Zn Alloy," Grand Meeting MRM&ICA2023, Dec 2023, Kyoto, Japan.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA TESE.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
LISTA DOS PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Ligas à base de Mg e suas aplicações biomédicas.....	5
2.1.1 Breve Histórico de aplicações biomédicas das ligas à base de Mg.....	10
2.2 Aquecimento e fusão das ligas à base de Mg.....	10
2.3 Fundamentação teórica sobre solidificação.....	18
2.3.1 Correlação entre microestruturas de solidificação e variáveis térmicas ...	18
2.4 Propriedades do Mg.....	27
2.4.1 Reações de interface durante a corrosão de ligas de Mg.....	32
2.5 Sistemas binários.....	36
2.5.1 Sistema Mg-Zn.....	36
2.5.2 Sistema Mg-Si.....	40
2.6 Sistemas ternários Mg-Si-X.....	55
2.6.1 Influência do zinco nas propriedades das ligas Mg-Si.....	56

3	MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1	Procedimento experimental	63
3.2	Preparação das ligas e técnica de solidificação.....	66
3.2.1	Dispositivo de solidificação vertical ascendente.....	71
3.3	Determinação das variáveis térmicas de solidificação	76
3.4	Caracterização da macroestrutura e da microestrutura	79
3.4.1	Caracterização da fase MgZn por microtomografia de raios-X	82
3.5	Propriedades mecânicas sob tração	89
3.6	Corrosão	91
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	97
4.1	Parâmetros térmicos de solidificação das amostras solidificadas direcionalmente.	97
4.1.1	Ligas Mg-Si	97
4.1.2	Ligas Mg-Si-Zn.....	102
4.2	Macroestruturas, microestruturas e morfologias nas amostras solidificadas direcionalmente	106
4.2.1	Ligas Mg-Si	106
4.2.2	Ligas Mg-Si-Zn.....	115
4.3	Impacto da taxa de resfriamento nas características microestruturais... 118	
4.3.1	Ligas Mg-Si	118
4.3.2	Ligas Mg-Si-Zn.....	121
4.4	Análise morfométrica da fase MgZn por meio de microtomografia de raios- X para amostras Mg-Si-Zn solidificadas em baixas taxas de resfriamento	123
4.4.1	Análises correlativas MEV e EDS em relação às seções analisadas por microtomografia.....	130
4.5	Propriedades mecânicas sob tração das amostras solidificadas direcionalmente	135

4.5.1 Ligas Mg-Si.....	135
4.5.2 Ligas Mg-Si-Zn	140
4.6 Corrosão de amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.....	144
5 CONCLUSÕES.....	173
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	175
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	177

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1: Materiais para aplicação no processamento de ligas de Mg, extraídos de [32].	15
Tabela 2-2 - Propriedades físicas do Mg puro (99,9%) extraído de [26] a partir de dados de [51].	31
Tabela 2-3 - Propriedades mecânicas do Mg puro (99,9%) adaptado de [26, 51]	32
Tabela 3-1 - Composição, em porcentagem mássica, das matérias primas utilizadas na fabricação das ligas Mg-0,6%Si, Mg-1,3%Si e Mg-1,7%Si, Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn, dados providos pelos fornecedores.....	67
Tabela 3-2 - Variáveis otimizadas do processo de fusão das ligas de interesse Mg-Si e Mg-Si-Zn, e suas ligas-mãe.	69
Tabela 3-3 - Relação entre Si adicionado e Si medido por FRX das ligas-mãe Mg-Si.....	69
Tabela 3-4 - Composição química das ligas solidificadas direcionalmente através da técnica de FRX.....	71
Tabela 3-5 - Parâmetros otimizados de análise por micro-CT.	85
Tabela 3-6 - Metodologia utilizada para os ensaios eletroquímicos.....	94
Tabela 4-1 - Dados das amostras analisadas por microtomografia de raios-X.	126
Tabela 4-2 – Parâmetros eletroquímicos do tratamento de dados experimentais EIS, Figura 4-48 e Figura 4-50, pela abordagem EEC, Figura 4-52, para a liga Mg-0,6%Si-2%Zn, $\lambda_2 = 11 \mu\text{m}$	162
Tabela 4-3 - Parâmetros eletroquímicos do tratamento de dados experimentais EIS, Figura 4-49 e Figura 4-51, pela abordagem EEC, Figura 4-52, para a liga Mg-0,6%Si-2%Zn, $\lambda_2 = 41 \mu\text{m}$	163

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 - Exemplo de aplicação de estente, composto pela liga à base de Mg WE43, na manutenção de fluxo em uma artéria coronária, extraído de [4].	6
Figura 2-2: Diagrama de Ellingham com detalhe para a variação da estabilidade do MgO em função da temperatura [28].	13
Figura 2-3: Partículas de Mg ₂ Si não diluídas na liga hipoeutética Mg-1%Si, extraído de [40].	17
Figura 2-4. - Tipos de interface sólido/líquido: a. lisa ou facetada; b. rugosa ou difusa. Adaptado de [44].	20
Figura 2-5.- Perfil composicional e de temperatura <i>liquidus</i> gerado pela solidificação da liga com composição Co em condição fora do equilíbrio, adaptado de [44].	22
Figura 2-6 - Interação entre o gradiente térmico e o perfil de temperatura <i>liquidus</i> , adaptado de [41].	23
Figura 2-7 – Representação esquemática da influência dos parâmetros térmicos de solidificação e composicional na formação da morfologia da interface sólido/líquido: SRC - grau de super-resfriamento; GL - gradiente térmico à frente da interface; VL - velocidade de crescimento do sólido e C0 – concentração de soluto, adaptado de [41].	24
Figura 2-8 - Correlações qualitativas entre parâmetros térmicos de solidificação, refino microestrutural e morfologia da interface sólido/líquido genérica com intervalo de solidificação igual a 50 K, adaptado de [44].	26
Figura 2-9 - Microestruturas obtidas por microscopia ópticas de amostras na condição fundida das ligas: a) Mg-1%Zn, b) Mg-2%Zn, c) Mg-3%Zn, d) Mg-4%Zn, e) Mg-5%Zn e f) Mg-6%Zn. Extraídos de [69].	38
Figura 2-10 - Microestrutura da liga Mg-7%Si obtida por microscopia óptica com destaque para a estrutura interconectada de MgZn, extraído de [70].	39
Figura 2-11: Diagrama de fases Mg-Si, contendo comparação entre dados experimentais e diagrama de fases calculado, extraídos de [77].	43
Figura 2-12: Diagrama de Fases Mg-Si mostrando o intervalo de miscibilidade artificial gerado criado pelo modelamento termodinâmico de [77], extraído de [78].	44

Figura 2-13: Diagrama de Fases Mg-Si, contendo comparação entre dados experimentais e diagrama de fases modelado sem a ocorrência do intervalo de miscibilidade na fase líquida, adaptado de [78].	45
Figura 2-14: Diagrama de Fase Mg-Si, comparação entre dados experimentais e diagrama de fase modelado sem a ocorrência do intervalo de miscibilidade na fase líquida assistida pelo uso da equação de Kaptay, adaptado de [80]: (a) uma visão geral e (b) detalhamento do ponto eutético na extremidade rica em Mg.	46
Figura 2-15: Diagrama de Fase Mg-Si, comparação entre dados experimentais e diagrama de fase modelado sem a ocorrência do intervalo de miscibilidade na fase líquida assistida por ferramentas teóricas da física do estado sólido associado ao método CALPHAD, adaptado de [86]: (a) uma visão geral e (b) detalhamento do ponto eutético na extremidade rica em Mg.	47
Figura 2-16 - Morfologias das fases e microconstituintes presentes na liga Mg-8%Si, obtidas por microscopia ótica (a e b) e por elétrons secundários (c). extraídas de [87].	49
Figura 2-17 - Microestrutura característica da liga hipoeutética Mg-0,6%Si, extraído de [88]	51
Figura 2-18 - Fratura em partículas Mg ₂ Si resultante de acúmulo de tensão nas ligas Mg-18%Si (a) e Mg-21%Si (b), extraído de [90].	53
Figura 2-19 – Variação da morfologia do microconstituente eutético Mg ₂ Si pela adição de Zn e surgimento da fase MgZn. Imagens, produzidas por MEV, extraídas de [88]. (a) Mg-0,6%Si; (b) Mg-0,6%Si-0,5%Zn; (c) Mg-0,6%Si-1,3%Zn e (d) Mg-0,6%Si-1,5%Zn.	57
Figura 2-20 - Esquema representativo do mecanismo de refinamento microestrutural da fase Mg ₂ Si em sistema Mg-Si por ação do Zn, baseado em [88, 103].	59
Figura 3-1 - Fluxograma do procedimento experimental.	65
Figura 3-2 - Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente: 1. Aquisição de dados via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistência elétrica (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termopares tipo K; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Bomba de água;	

9 Controle de potência do forno; 10. Metal líquido; 11 Chapa-molde; 12. Fluxo protetivo do metal líquido.	73
Figura 3-3 - Imagem e descrição geométrica das paredes das lingoteiras, itens a. e b., e da chapa base, itens c., d. e e., que compõem as lingoteiras utilizadas nos experimentos de solidificação direcional. Dimensões em mm.	75
Figura 3-4 - Ilustração dos protocolos de determinação dos parâmetros térmicos de solidificação.....	78
Figura 3-5 - Representação do “método do intercepto” utilizado para quantificar espaçamento dendrítico secundário, λ_2	81
Figura 3-6 - Representação do “método do triângulo” utilizado para quantificar espaçamento dendrítico secundário, λ_c	82
Figura 3-7 - Metodologia de extração de amostras destinadas à análise por microtomografia de raios-X.	83
Figura 3-8 - Ilustração esquemática da análise por tomografia de raios-X	85
Figura 3-9 - Exemplos de morfologias de partículas MgZn observadas.	86
Figura 3-10 - Ilustração esquemática dos parâmetros morfométricos empregados.	88
Figura 3-11 - Esquema de extração dos corpos de provas para ensaios mecânicos dos lingotes solidificados direcionalmente, taxa de deformação empregada nos ensaios de tração e geometria do corpo de prova utilizado, dimensões em mm.	90
Figura 3-12 - Procedimento utilizado na avaliação do comportamento em corrosão da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.....	93
Figura 3-13 - Procedimento de produção de eletrodos de trabalho desenvolvido no presente estudo.	95
Figura 4-1 – Perfis térmicos obtidos a partir do experimento de solidificação direcional da liga Mg-0,6%Si.....	98
Figura 4-2 - Perfis térmicos obtidos a partir do experimento de solidificação direcional da liga Mg-1,3%Si.....	99
Figura 4-3 - Perfis térmicos obtidos a partir do experimento de Curva de resfriamento do experimento de solidificação direcional da liga Mg-1,7%Si.	99

Figura 4-4 - Variações das velocidades das isothermas <i>liquidus</i> em função das posições ao longo dos lingotes observadas nos experimentos de solidificação direcional das ligas binárias Mg-Si.	100
Figura 4-5 - Variações das taxas de resfriamento em função das posições ao longo dos lingotes observadas nos experimentos de solidificação direcional das ligas binárias Mg-Si.	101
Figura 4-6 - Variações dos gradientes térmicos em função das posições ao longo dos lingotes observadas nos experimentos de solidificação direcional das ligas binárias Mg-Si.....	102
Figura 4-7 - Perfis térmicos obtidos a partir do experimento de solidificação direcional da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.....	103
Figura 4-8 - Perfis térmicos obtidos a partir do experimento de solidificação direcional da liga Mg-0,6%Si-3%Zn.....	103
Figura 4-9 - Variações das velocidades das isothermas <i>liquidus</i> em função das posições ao longo dos lingotes observadas nos experimentos de solidificação direcional das ligas ternárias Mg-Si-Zn, e da liga binária Mg-0,6%Si.....	104
Figura 4-10 - Variações das taxas de resfriamento em função das posições ao longo dos lingotes observadas nos experimentos de solidificação direcional das ligas ternárias Mg-Si-Zn, e da liga binária Mg-0,6%Si.....	105
Figura 4-11 - Variações dos gradientes térmicos em função das posições ao longo dos lingotes observadas nos experimentos de solidificação direcional das ligas ternárias Mg-Si-Zn, e da liga binária Mg-0,6%Si.....	106
Figura 4-12 - Macroestruturas dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas Mg-0,6%Si, Mg-1,3%Si e Mg-1,7%Si.....	107
Figura 4-13 - Panorama microestrutural observado em várias posições do lingote solidificado direcionalmente da liga Mg-0,6%Si.....	109
Figura 4-14 - Panorama microestrutural observado em várias posições do lingote solidificado direcionalmente da liga Mg-1,3%Si.....	112
Figura 4-15 - Característica do crescimento dendrítico de formação de dois braços dendríticos envolvendo uma região interdendrítica fina da liga Mg-0,6%Si que poderia justificar o motivo de formação das estruturas do tipo alfinete encontrada nas menores taxas de resfriamento da liga Mg-1,3%Si.....	113

Figura 4-16 - Panorama microestrutural observado em várias posições do lingote solidificado direcionalmente da liga Mg-1,7%Si.	114
Figura 4-17 - Panorama microestrutural observado em várias posições do lingote solidificado direcionalmente da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.....	116
Figura 4-18 - Panorama microestrutural observado em várias posições do lingote solidificado direcionalmente da liga Mg-0,6%Si-3%Zn.....	117
Figura 4-19 - Variação dos espaçamentos microestruturais em função da posição ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas binárias Mg-Si.	119
Figura 4-20 - Variação dos espaçamentos microestruturais em função da velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> das ligas binárias Mg-Si solidificadas direcionalmente.	120
Figura 4-21 - Variação dos espaçamentos microestruturais em função das taxas de resfriamento das ligas binárias Mg-Si solidificadas direcionalmente.....	120
Figura 4-22 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função da posição ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas ternárias Mg-Si-Zn e da liga Mg-0,6%Si.	121
Figura 4-23 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função das velocidades das isotermas <i>liquidus</i> das ligas ternárias Mg-Si-Zn e da liga Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.....	122
Figura 4-24 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função das taxas de resfriamento das ligas ternárias Mg-Si-Zn e da liga Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.	123
Figura 4-25 – Cálculos termodinâmicos dos processos de solidificação das ligas Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn nas condições de equilíbrio.....	124
Figura 4-26 - Variações dos coeficientes de atenuação mássica dos elementos constituintes das ligas estudadas em função da energia dos fótons de raios-X, com destaque para a energia do fóton utilizada nas análises (30 KeV).....	125
Figura 4-27 - Correlação da razão entre o volume das partículas e o volume do invólucro convexo em função do volume das partículas MgZn com a variação da composição (teor de Zn).	127

Figura 4-28 - Correlação da relação entre volume de partículas e volume de invólucro convexo em função do volume de partículas MgZn com a variação da taxa de resfriamento para a liga Mg-0,6%Si-3%Zn.	128
Figura 4-29 - Correlação da esfericidade do invólucro convexo em função do volume das partículas MgZn com a variação do teor de Zn para ligas Mg-0,6%Si-xZn.	129
Figura 4-30 - Correlação da esfericidade do invólucro convexo em função do volume das partículas MgZn com a variação da taxa de resfriamento para a liga para ligas Mg-0,6%Si-3%Zn.	129
Figura 4-31 - Análise comparativa da amostra de Mg-0,6%Si-3%Zn (0,44°C/s) usando microscopia óptica, tomografia de raios-X e técnicas de SEM-BSE..	131
Figura 4-32 - Mapeamento químico da amostra Mg-0,6% Si-3%Zn (0,44°C/s) realizado por SEM-EDX.....	132
Figura 4-33 – Imagens de MEV detalhadas do microconstituente rico em Zn observado através de SEM-BSE: amostra Mg-0,6%Si-3%Zn (0,44°C/s).....	133
Figura 4-34: Análises químicas pontuais por MEV-EDX das fases presentes na amostra Mg-0,6Si-3%Zn (0,44°C/s).....	134
Figura 4-35: Visualização de oclusões na interface entre a matriz de Mg e a fase Mg ₂ Si na amostra Mg-0,6%Si-3%Zn (0,44°C/s) através de MEV-BSE.	135
Figura 4-36 - Curvas tensão-deformação representativas para as amostras binárias Mg-Si submetidas a condições distintas de resfriamento.	136
Figura 4-37 - Variação dos limites de resistência à tração em função dos espaçamentos dendríticos e celulares das ligas binárias Mg-Si solidificadas direcionalmente.	137
Figura 4-38 - Variação dos limites de escoamento em função dos espaçamentos dendríticos e celulares das ligas binárias Mg-Si solidificadas direcionalmente.	139
Figura 4-39 - Variação das deformações na fratura em função dos espaçamentos dendríticos e celulares das ligas binárias Mg-Si solidificadas direcionalmente. O ponto marcado com asterisco não foi considerado na análise.	140

Figura 4-40 - Curvas de tensão-deformação representativas para as amostras ternárias Mg-Si-Zn e Mg-0,6%Si submetidas a condições distintas de resfriamento.	141
Figura 4-41 - Variação dos limites de resistência à tração em função dos espaçamentos dendríticos secundários das ligas ternárias Mg-Si-Zn e Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.	142
Figura 4-42 - Variação dos limites de escoamento em função dos espaçamentos dendríticos secundários das ligas ternárias Mg-Si-Zn e Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.	143
Figura 4-43 - Variação das deformações na fratura em função dos espaçamentos dendríticos secundários das ligas ternárias Mg-Si-Zn e Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.	144
Figura 4-44 – Microestruturas, parâmetros térmicos de solidificação e parâmetros microestruturais das amostras Mg-0,6%Si-2%Zn analisadas.	146
Figura 4-45 - Variação do potencial, em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS), em função do tempo, obtido durante os períodos em circuito aberto das amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.	147
Figura 4-46 - Evolução da resistência à polarização em função do tempo obtido pelos experimentos de resistência à polarização linear, LPR, das amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.	148
Figura 4-47 - Curvas de polarização potenciodinâmica realizado ao final de 170 h de imersão em SBF das amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.	149
Figura 4-48 - Resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica da liga Mg-0,6%Si-2%Zn com espaçamento dendrítico de 11 μm nos momentos iniciais de imersão onde ocorre o aumento de resistência à corrosão: a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode ângulo de fase e c) diagrama de Bode Z	151
Figura 4-49 - Resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica da liga Mg-0,6%Si-2%Zn com espaçamento dendrítico de 41 μm nos momentos iniciais de imersão onde ocorre o aumento de resistência à corrosão: a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode ângulo de fase e c) diagrama de Bode Z	152

Figura 4-50 - Resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica da liga Mg-0,6%Si-2%Zn com espaçamento dendrítico de 11 µm no período de declínio da resistência à corrosão até o estabelecimento de uma condição de equilíbrio: a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode ângulo de fase e c) diagrama de Bode IZI.	154
Figura 4-51 - Resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica da liga Mg-0,6%Si-2%Zn com espaçamento dendrítico de 11 µm no período de declínio da resistência à corrosão até o estabelecimento de uma condição de equilíbrio: a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode ângulo de fase e c) diagrama de Bode IZI.	155
Figura 4-52 – EECs propostos para a) as primeiras 12,2 horas de imersão e b) para imersões superiores a 12,2 horas para amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.	160
Figura 4-53 - Variação da resistência à polarização e capacitância equivalente em função do tempo de imersão obtido pelo modelamento das curvas de EIS pelo método de regressão linear de n-elementos de Voigt para amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.	165
Figura 4-54 – Variação da camada de MgO com o tempo de imersão em SBF para amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.	166
Figura 4-55 - Mecanismo de corrosão proposto para amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.....	169
Figura 4-56 – Correlação dos resultados obtidos por LPR das amostras Mg-Si-Zn analisadas, assim como linhas de tendência para o caso do comportamento semelhante e ao Mg não ligado e semelhante ao caso em que a camada protetiva se mantém na condição de maior resistência à polarização.....	170
Figura 4-57 - Relação entre evolução de corrosão com o tempo de imersão e morfologia da fase Mg ₂ Si nas amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.	172

LISTA DOS PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIações

RE	terras raras
SBF	<i>Simulated Body Fluid;</i>
PBS	<i>Phosphate buffer solution;</i>
VIM	<i>Vacuum Induction Melting;</i>
FRX	Fluorescência de raios-X;
PB	razão Pilling-Bedworth;
LPR	resistência à polarização linear;
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica;
PP	polarização potenciodinâmica;
OCP	potencial de circuito aberto;
I.S.A.	<i>Instrument Society of America;</i>
ANSI	<i>American National Standards Institute;</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute;</i>
MO	microscopia óptica
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MEV/EDX	microscopia eletrônica de varredura auxiliada pela técnica espectroscopia de energia dispersiva
Micro-CT	microtomografia de raios-X;
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials;</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization;</i>
BMs	<i>biodegradable metals;</i>
NDE	efeito de diferença negativa;
T_F	temperatura de fusão;
T_L	temperatura <i>liquidus</i> ;
T_S	temperatura <i>solidus</i> ;
ΔG_s	variação da energia livre de Gibbs relacionada à formação da área da interface sólido/líquido;
ΔG_v	variação da energia livre de Gibbs relacionada à formação do volume sólido;
ΔG_T	variação da energia livre de Gibbs total;

R_c	raio crítico;
ΔH_F	calor latente de fusão;
SRC	super-resfriamento constitucional;
C₀	concentração de soluto;
k	coeficiente de redistribuição de soluto;
ΔT_R	super-resfriamento térmico;
λ₂	espaçamento dendrítico secundário;
λ_c	espaçamento celular;
σ_u	limite de resistência à tração;
σ_y	limite de escoamento;
δ	deformação na ruptura;
h	coeficiente de transferência de calor interfacial;
V_L	velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> ;
v	velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido;
Ḥ_L ou Ḥ	taxa de resfriamento referente à isoterma <i>liquidus</i> ;
G_L	gradiente térmico referente à isoterma <i>liquidus</i> ;
G_{CRIT}	gradiente térmico crítico;
G	gradiente térmico;
R_p	resistência à polarização;
i_{corr}	densidade de corrente de corrosão;
ECS	eletrodo calomelano saturado;
V_{ECS}	potencial em relação ao eletrodo calomelano saturado;
ΔE	Variação de potencial;
 Z 	módulo da impedância;
Z'	impedância real;
Z''	impedância imaginária;
Z''	impedância imaginária;
Z_{EEC}(ω)	impedância do circuito elétrico equivalente;
Z_{Exp}(ω)	impedância experimental;
EEC	circuito elétrico equivalente;
MM	regressão linear no n-elementos de Voigt;
Z''	impedância imaginária;

R_f	resistência a migração ao longo do filme protetor;
R_{ct}	resistência de transferência de carga necessário para que ocorra o acoplamento da reação catódica de evolução de H ₂ com a anódica de ionização do Mg;
R_f	resistência a migração ao longo do filme protetor;
R_L	resistência relacionada à formação do loop indutivo;
L	contribuição indutiva;
CPE	elemento de fase constante, elemento elétrico cujo comportamento se estabelece entre o resistivo ideal e o capacitivo ideal;
CPE_f	elemento de fase constante, referente ao filme formado;
CPE_{dl}	elemento de fase constante, relacionado a dupla camada;
CPE_t	elemento de fase constante, relacionado a camada protetora e à dupla camada;
τ_k	constante de tempo do elemento de Voight composto pelas resistência R_k e capacitância C_k em paralelo;
C_{eff},	capacitância efetiva;
δ_{filme}	<i>espessura do filme;</i>
C_f	capacitância do filme;
ϵ_0	permissividade no vácuo;
ϵ	permissividade relativa do filme;

1 INTRODUÇÃO

Ligas à base de Mg têm despertado recentemente o interesse do setor biomédico devido aos seus singulares conjuntos de propriedades. Mais especificamente, a associação entre biocompatibilidade e reatividade apresentada por algumas ligas desse sistema se mostram altamente oportunas à potenciais aplicações na forma de dispositivos médicos absorvíveis.

Estes dispositivos têm por objetivo auxiliar no processo de cura de um tecido lesionado do organismo. Enquanto sofre o processo de biodegradação, auxilia na recuperação de fratura óssea, prevenção da constrição de um vaso sanguíneo ou estabilização cirúrgica. Ao final de sua vida útil, o dispositivo é totalmente eliminado após o cumprimento da sua função biomédica.

As vantagens dessa abordagem se concentram na redução significativa de custos e sofrimento do paciente, em função da eliminação da necessidade de uma segunda operação de remoção de alguns tipos de implantes, e na supressão de efeitos prejudiciais resultantes da presença prolongada dessas estruturas no organismo do paciente após o cumprimento de sua função.

Essas vantagens refletem no progressivo aumento de estudos na literatura nesse tema, assim como lançamento dos primeiros produtos comerciais e esforços de agências como ASTM e ISO no estabelecimento de práticas de gerenciamento e definição de padrões de conformidades destes novos produtos de alto valor agregado.

A literatura sobre as ligas à base de Mg destaca o elemento Si pela grande eficiência no aumento das propriedades mecânicas da liga no estado como fundido, dentro do campo composicional hipoeutético. Essa melhoria relaciona-se em grande medida com a ocorrência da fase Mg_2Si , sendo seu efeito altamente influenciado pela morfologia e escala de tamanho apresentada, quer seja como componente do microconstituente eutético, quer seja como fase primária, no caso das ligas hipereutéticas.

Além da melhora nas propriedades mecânicas, afirma-se que o refinamento da fase Mg_2Si também tem efeitos no aumento da resistência à

corrosão. Por este motivo, muitos estudos investem na adição de um terceiro elemento a fim de controlar a morfologia da fase Mg_2Si .

Dentre esses elementos destaca-se o Zn, devido aos seus efeitos positivos nas propriedades mecânicas, e aumento da resistência à corrosão em função da formação de solução sólida na matriz de Mg, e refinamento do intermetálico Mg_2Si .

Entretanto, se faz necessário o controle tanto dos parâmetros térmicos de solidificação quanto composicional a fim de não ocorrer a modificação da fase Mg_2Si para morfologia do tipo escrita chinesa ou a formação da fase $MgZn$, ambos processos que deterioram as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão.

A partir do ponto de vista de biocompatibilidade, os papéis fisiológicos dos elementos Mg, Si e Zn no organismo humano tornam os sistemas de ligas Mg-Si e Mg-Si-Zn promissores no desenvolvimento de ligas absorvíveis para aplicações biomédicas.

Contudo, observa-se uma lacuna na literatura referente a estudos envolvendo análises correlativas entre a solidificação de ligas Mg-Si e Mg-Si-Zn de interesse e suas microestruturas decorrentes, as propriedades mecânicas, o comportamento em corrosão, expressadas em função dos parâmetros térmicos de solidificação.

Vários são os desafios para processar ligas de Mg, quais sejam: controlar a reatividade nas operações de fusão, revelar as microestruturas com qualidade para análise por microscopia, e planejar experimentos de corrosão realmente quantificadores da corrosão do material, capturando sua evolução ao longo do tempo.

Uma abordagem promissora refere-se à geração de lingotes com variações de escala e de morfologia dos componentes microestruturais em função, por exemplo, da taxa de resfriamento de solidificação. Dados contendo tais correlações podem ajudar no desenvolvimento de produtos fundidos, no sentido de otimizar o desempenho da liga para uma dada aplicação.

1.1 Objetivos

Com intuito de contribuir nesses pontos e ampliar o conhecimento de parâmetros essenciais ao projeto de nova ligas absorvíveis à base de Mg, o presente trabalho tem por objetivo a produção de ligas dos sistemas Mg-Si (Mg-0,6%Si, Mg-1,3%Si e Mg-1,7%Si), e Mg-Si-Zn (Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn) através de solidificação direcional com regime de extração de calor transiente e a análise das propriedades mecânicas associadas às microestruturas formadas em função da morfologia e dos parâmetros térmicos de solidificação. O regime transiente de fluxo de calor é mais representativo de condições industriais, uma vez que permite que os parâmetros térmicos de solidificação variem livremente. Além disso, foi analisado o comportamento em corrosão da liga Mg-0.6%Si-2%Zn em função da microestrutura e dos parâmetros térmicos através de uma metodologia abrangente proposta, envolvendo diferentes técnicas eletroquímicas ao longo de 7 dias em SBF (*Simulated Body Fluid*).

Adicionalmente, o presente estudo almeja fomentar novos trabalhos nessa área de estudo a fim de aumentar a contribuição brasileira nesse setor, o qual apresenta potenciais aplicações em produtos de alto valor agregado.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ligas à base de Mg e suas aplicações biomédicas

O principal atrativo da aplicação de ligas à base de Mg no setor biomédico encontra-se na possibilidade de criar implantes ortopédicos, de intervenção e cirúrgicos absorvíveis.

Considerando um dos casos ortopédicos, o implante absorvível, uma vez inserido no corpo do paciente (ambiente *in vivo*), inicia seu processo de corrosão, mantendo, ao mesmo tempo, seu papel estrutural auxiliar ao osso. À medida que o tempo passa o processo corrosivo encarrega-se de gradativamente degradar o implante para sua eliminação segura, enquanto as condições normais do tecido ósseo são restabelecidas [1]. O período de recuperação depende de uma série de variáveis, tais como suprimento de sangue local, idade do paciente, nutrição, estabilidade mecânica da região lesionada, extensão dos danos nos tecidos moles e tipo de fratura [2].

O mesmo raciocínio pode ser estendido para implantes de intervenção, como os estentes (*stents*), que são eliminados por processos corrosivos após o cumprimento de seu papel de garantir a não ocorrência de constrição de uma veia ou artéria, durante o processo de cura e remodelamento da área distendida.

A corrosão do estente, após o processo de cura e remodelamento do vaso em questão (período de 6 a 12 meses), previne o paciente de possíveis efeitos prejudiciais resultantes da presença dessa estrutura metálica no organismo após o cumprimento de sua função [3].

Na Figura 2-1 é mostrada a aplicação de um estente, composto pela liga à base de Mg WE43, em uma artéria coronária, imagem extraída de [4].

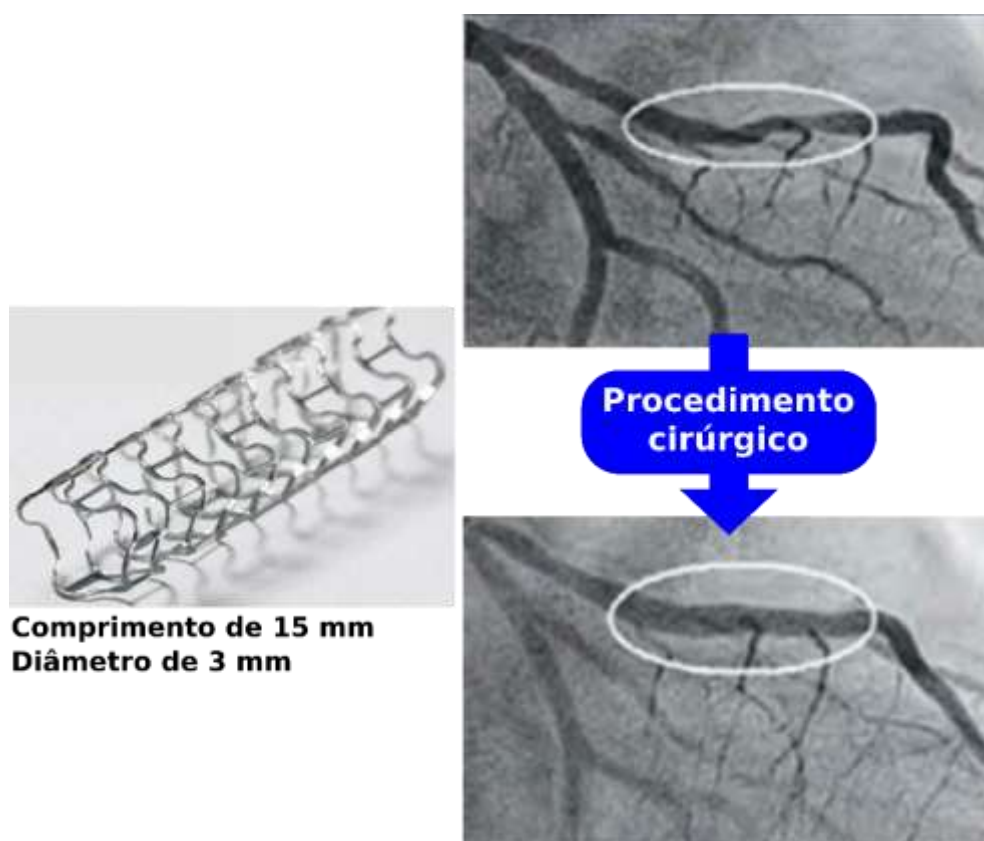


Figura 2-1 - Exemplo de aplicação de estente, composto pela liga à base de Mg WE43, na manutenção de fluxo em uma artéria coronária, extraído de [4].

A total degradação do implante após o cumprimento de sua aplicação biomédica dispensa a necessidade de uma cirurgia de remoção, diminuindo significativamente os custos e sofrimento do paciente [1]. Considerando esta questão de um ponto de vista social, tal redução de custo pode levar uma economia ao sistema público de saúde, possibilitando assim maior acesso aos serviços de saúde em todas as áreas.

A consideração da possibilidade de criação de dispositivos médicos com tais características, assim como as conseqüentes implicações nas áreas médicas, econômicas e até mesmo humanitárias, pode ser observada pelo interesse crescente sobre metais com tais capacidades na última década, algo provado pelo aumento de publicações científicas, desenvolvimento progressivo de padrões e lançamentos de produtos [4].

A estes metais, aplicados com a intenção de corroerem gradualmente *in vivo* e então dissolver completamente após ajudar a cicatrização dos tecidos,

com uma resposta apropriada do organismo em relação aos produtos da corrosão liberados, dá-se a classificação de metais absorvíveis (*absorbable metals*) [4] ou, dependendo do autor, metais biodegradáveis (*biodegradable metals* ou BMs) [5]. Dentre os sistemas de ligas potenciais para aplicação como metais absorvíveis se destacam as ligas à base de Mg, de Zn e de Fe [6–8].

As pesquisas na área de metais absorvíveis têm por objetivo encontrar ligas metálicas biocompatíveis, capazes de não gerar efeitos deletérios no organismo, que apresentem um ótimo balanço entre as propriedades mecânicas e o comportamento em corrosão *in vivo* [4].

Com esse objetivo, as pesquisas nesse campo podem ser divididas em três tipos de abordagens gerais. No primeiro tipo, são estudadas as toxicidades dos metais *in vitro* e *in vivo* como uma indicação de biocompatibilidade. No segundo tipo, são estudados os melhoramentos das propriedades mecânicas dos metais através do projeto da liga e do controle dos processos metalúrgicos. Por fim, no terceiro tipo, são estudados os comportamentos em corrosão dos metais pela modificação do substrato ou superfície através de tratamentos superficiais ou recobrimentos [4].

Uma característica que se destaca nesta área de pesquisa é a mudança de um conceito estabelecido. Na grande maioria das aplicações, a corrosão do material é vista por uma perspectiva negativa de deterioração, que deve ser prevenida ou mesmo suprimida, no entanto, quando estamos tratando de metais absorvíveis a capacidade de corroer é desejada, sendo seu controle o objetivo a ser alcançado [4].

Como mostrado anteriormente, o desenvolvimento de ligas absorvíveis visa o desenvolvimento das propriedades mecânicas adequadas, enquanto a biocompatibilidade dos elementos utilizados e controle da taxa de corrosão em ambientes biológicos são garantidos, a fim de não gerarem prejuízo ao paciente [3].

Tecnicamente parte do desafio se encontra nas limitações fundamentais impostas pelos requisitos de biocompatibilidade dos elementos de liga utilizados no controle das propriedades mecânicas e da corrosão [3].

No caso das ligas à base de Mg, diversos elementos de liga vêm sendo estudados a fim de se obter melhores propriedades mecânicas superiores e controle da corrosão. Como exemplo podem ser citados Al, Ca, Zn, Zr, Sr, Si e RE (terras raras, tais como Y, Gd, La, Dy) [6, 9]. Porém o equilíbrio otimizado entre a resistência mecânica, taxa de corrosão e biocompatibilidade ainda é um objetivo a ser alcançado [6].

Em muitos casos, a seleção dos elementos de liga à base de Mg se resumem àqueles cujos íons metálicos sejam não tóxicos, essenciais ao organismo ou mesmo que atuem benéficamente na recuperação do tecido lesionado [1, 4, 5]. Além disso, devem ser consideradas as capacidades de absorção e excreção de tais íons pelo organismo, visando assim não causar efeitos toxicológicos ou patofisiológicos adversos [1, 4, 5].

Portanto, ainda nesse grupo de elementos, devem ser investigadas de forma cuidadosa as quantidades necessárias a fim de garantir o equilíbrio entre propriedades mecânicas e taxa de corrosão, a qual dita a medida pela qual os íons, produtos da corrosão das ligas, são liberados no organismo [5].

A forma de liberação destes produtos de corrosão é de extrema importância, pois o corpo pode tanto tolerar um elemento tóxico em concentrações baixas quanto sofrer prejuízos resultantes de concentrações excessivas de um nutriente (substância que o organismo precisa obter do ambiente a fim de crescer e sustentar a vida) [5, 10].

Na aplicação biomédica, por exemplo, ainda que o potencial emprego do Mg tenha seu início em 1878, algumas dificuldades resultantes do seu uso se mostram presentes ainda hoje. Dentre os desafios apresentados no uso biomédico dessas ligas se encontram: *i.* a característica de corrosão rápida em condições *in vivo*, podendo levar a perda de resistência mecânica prematura [11]; *ii.* a excessiva geração de gás hidrogênio durante a degradação, cujo acúmulo de bolhas pode levar à obstrução do fluxo sanguíneo ou separação de tecidos ou camadas de tecidos, levando prejuízo a estes como necrose [12]; e *iii.* corrosão localizada tornando possível a degradação do implante em pontos críticos, devido, em grande parte, à formação de células galvânicas resultantes

das diferenças de potenciais de corrosão entre o Mg e os elementos de liga, ou entre a matriz rica em Mg e as segundas fases presentes [6].

Mesmo diante de tantos desafios, pesquisadores estão se dedicando ao desenvolvimento de potenciais produtos baseados em ligas de Mg absorvíveis. Dentre as aplicações almejadas pelos estudos podem ser citadas: implantes ortopédicos (parafusos ósseos, suportes "scaffolds" ósseos e placas ósseas), implantes cirúrgicos (clipes, estabilizadores cirúrgicos (em formato de fios)) e implantes para intervenção (estentes vasculares, intestinais e esofágicos) [13].

Comercialmente já é possível observar as primeiras investidas de produtos compostos por ligas absorvíveis de Mg. Dentre os produtos comercialmente disponíveis é possível citar os estentes coronários produzidos com ligas Mg-RE e recobertos com o compolímero biodegradável e biocompatível PLGA (*poly(lactic-co-glycolic acid)*), produzidos pela empresa BiotroniK (Berlim, Alemanha), com o nome de comercial de Magmaris®; os parafusos ósseos produzidos com a liga Mg-Y-RE-Zr, comercializados pela Syntellix (Hanover, Alemanha) sob o nome comercial Magnezixw®; e os parafusos ósseos fabricados com a liga Mg-5%Ca-1%Zn, comercializados pela U&i Corp. (Gyeonggi-do, Korea), disponíveis como K-MET - parafusos ósseos bioabsorvíveis [4]. Infelizmente, por serem produtos comerciais maiores, detalhamentos sobre o processo de fabricação e composição química dos implantes absorvíveis à base de ligas de Mg não são publicamente disponíveis em artigos científicos.

Paralelamente a este avanço, um esforço colaborativo entre a ASTM e a ISO resultou no desenvolvimento de um documento "guarda-chuva" (ISO/TS 20721: *Implants for surgery – standart guide to assessment of absorbable metallic implants*) a fim de reunir padrões a respeito de propriedades do material (ASTM F3160-16 [14]), de degradação (ASTM F328-18a [15]), resistência à fadiga (ASTM WK61103) e avaliação biológica (ISO/CD TS37137-1.2 e ISO/CD TR37137-2) dos metais absorvíveis [4].

Essas normas têm como intenção a facilitação do comércio destes novos itens ingressantes no mercado global de suprimentos biomédicos através do estabelecimento de práticas de gerenciamento e padrões de conformidade [4].

2.1.1 Breve Histórico de aplicações biomédicas das ligas à base de Mg

O Mg foi isolado pela primeira vez pelo químico britânico Sir Humphrey Davy em 1808 e teve sua produção em escala industrial iniciada para atender à necessidade de material para aplicação pirotécnica na exposição mundial em Londres em 1862 [16].

O primeiro uso do Mg com propósito biomédico que se tem relato foi em 1878, quando Edward C. Huse reportou seu sucesso no uso de Mg puro em formato de fio em processos de ligadura (amarração de uma estrutura oca) a fim de estancar sangramentos em vasos em três situações diferentes: uma em uma artéria radial e duas em operações devido à varicocele (dilatação das veias responsáveis pela drenagem sanguínea). Nestas ocasiões, as características absorvíveis não foram levadas em consideração [13, 17].

No caso do uso de liga de Mg, o primeiro relato ocorreu apenas em 1948, quando Troitskii e Tsitrin reportaram a utilização com sucesso de uma liga Mg-Cd no tratamento de 34 casos de pseudoartrose (articulação falsa na área não cicatrizada de um osso fraturado) [6, 16].

A era moderna do estudo do Mg em aplicações biomédicas só se inicia no começo dos anos 2000 [7], envolvendo agora ligas multicomponentes, várias formas de processamento (como processamento termomecânico e deformação severa [4, 18, 19]) e tratamentos superficiais a fim de controlar e se beneficiar do comportamento em corrosão dessas ligas [6].

Neste cenário, destaca-se a primeira cirurgia de introdução de estente fabricado com uso de liga de Mg absorvível com sucesso. Nesta cirurgia, transcorrida em 2005, ocorreu a inserção de um estente na artéria pulmonar esquerda de uma criança de apenas 6 semanas de idade [6, 20].

2.2 Aquecimento e fusão das ligas à base de Mg

Uma das dificuldades relacionadas às ligas de Mg recai no seu processamento, especialmente nas operações de fusão. Dessa forma, esta

Seção debate as metodologias, avanços, vantagens e desvantagens relacionados a esse tema.

Em temperatura ambiente, a taxa de reatividade do Mg ao ar é lenta. No entanto, é observado uma reação de oxidação exotérmica expressiva quando aquecido formando MgO e Mg₃N₂, o último resultante da reação entre Mg e o N₂ presente no ar, devido ao aquecimento gerado pela reação de oxidação formando o primeiro produto [21].

Considerando a terminologia utilizada na literatura especializada sobre esse fenômeno, é necessário a elucidação de dois termos: ignição e autoignição. Usando a definição da norma ASTM E659-15 [22] o termo ignição consiste na temperatura de início de combustão (ou oxidação). Já o termo autoignição corresponde ao fenômeno de ignição de um material comumente em ar como resultado de liberação de calor através de uma reação exotérmica de oxidação na ausência de uma fonte externa para a ignição, tal como uma faísca ou chama.

A temperatura na qual ocorre a ignição depende de uma grande quantidade de variáveis, dentre as quais é possível citar: a composição, fonte de calor, taxa de aquecimento, tempo de permanência em condição isotérmica, taxa de fluxo de ar, tamanho e geometria da amostra (extremidades afiadas e protuberâncias fazem o material mais suscetíveis à ignição) [23]. A título de exemplo foi observado que partículas de Mg com tamanho de 173 µm sofreram ignição a 404°C enquanto partículas finas com tamanho de 6 µm tiveram a ignição a temperaturas abaixo de 377°C [24]

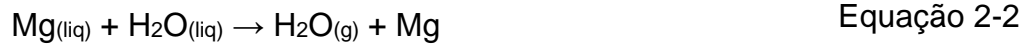
Cabe ressaltar que a fusão não é pré-requisito para a ocorrência da ignição, podendo ocorrer no estado sólido. No caso das ligas comuns de Mg para fundição (tais como AZ91, AM60, AM50 e AM20), em um tempo prolongado de aquecimento em ar, temperaturas em torno de 427°C já são suficientes para causar a ignição das mesmas [25, 26].

O Mg líquido reage com o oxigênio de forma exotérmica. As reações que podem ocorrer durante a fusão do Mg são [27]:

- Queima ou oxidação



- Evaporação rápida (expansão) da água aprisionada pelo Mg líquido.



- Reação com a água e explosão do hidrogênio



- Reação com óxidos menos estáveis



Devido à alta estabilidade do MgO, o Mg líquido irá espontaneamente reagir com a maioria dos refratários a base de óxidos metálicos. A exceção à esse comportamento ocorreria com um refratário baseado em CaO devido à maior estabilidade deste em relação ao MgO, como é possível ver no diagrama de Ellingham, Figura 2-2 extraído de Gaskell e Laughlin [28]. No entanto, pelo que podemos observar da análise de Miškufová e Kuffa [29], a produção deste tipo de refratário carece de maiores desenvolvimentos.

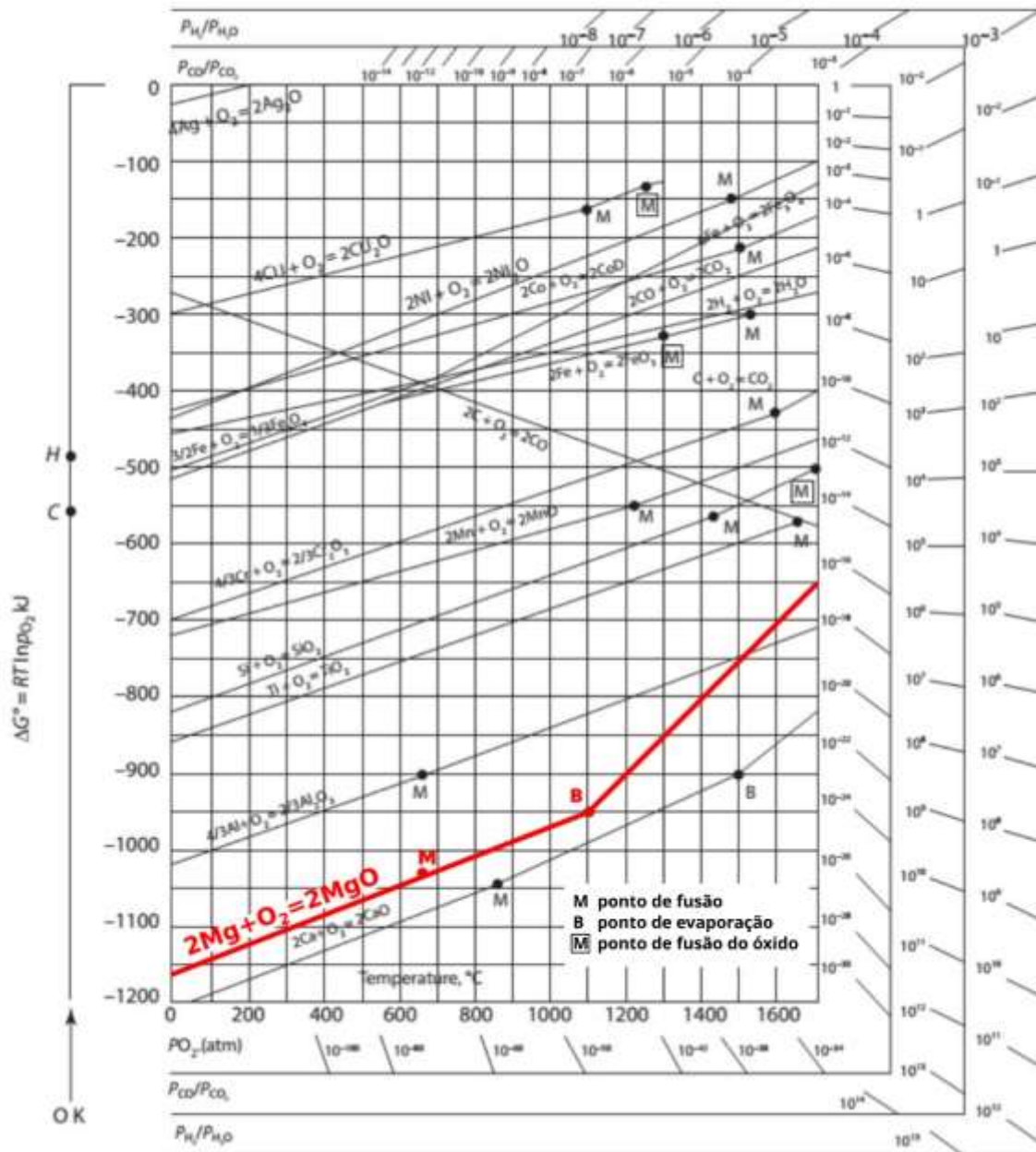


Figura 2-2: Diagrama de Ellingham com detalhe para a variação da estabilidade do MgO em função da temperatura [28].

Esta alta reatividade do Mg no estado líquido interfere na seleção dos materiais para a sua fusão, induzindo a escolha de materiais não baseados em óxidos.

De acordo com o diagrama de fases do sistema Mg-Fe [30], abaixo de 1000°C, o Mg não dissolve em Fe, demonstrando desta forma a inércia do Fe em contato com Mg puro fundido, tornando as ligas de Fe soluções para o processamento do Mg.

No caso de ligas Mg-Si foi mostrado por Pierre *et al.* [26] a ocorrência da formação de uma camada de reação na interface entre ligas Mg-Si no estado líquido e moldes de aço baixo carbono em temperaturas entre 677 e 727°C. Especificamente, para ligas de Mg com mais de 0,052%Si foi observada a formação de uma camada composta majoritariamente pela fase ordenada $\alpha_1\text{Fe}_3\text{Si}$, cuja composição varia entre 24,5 a 27 % atômica de Si, em conjunto com MgO [31].

De forma mais geral, Czerwinski em [32] lista alguns materiais passíveis de serem utilizados como componentes aplicados integralmente ou parcialmente ao Mg no estado líquido, tais como cadinhos, elementos de fundição sob pressão, partes de bombas e sistemas de transferência.

Dentre os requisitos utilizados na seleção dos materiais destacam-se resistência química ao Mg líquido e, conforme as condições específicas do serviço em questão, nível adequado de resistência mecânica e tenacidade, além de resistência à fadiga e à oxidação ao ar em altas temperaturas.

Alguns exemplos comuns de materiais aplicados na indústria são listados na Tabela 2-1, extraídos de [32].

Tabela 2-1: Materiais para aplicação no processamento de ligas de Mg, extraídos de [32].

Materiais apenas resistentes à Mg líquido	
Grupos de ligas	Exemplos
Maioria dos aços ferramentas	Todos, excluindo (AISI A8, A9, A10)
Aços baixa liga	AISI 1330, 4161, 5115, 6150
Aços inoxidáveis ferríticos	AISI 405, 430, 444
Aços inoxidáveis martensíticos	AISI 403, 410, 440
Ligas especiais	Nb-3Ti-30W
Materiais resistentes à Mg líquido, ao desgaste e que apresentam resistência à alta temperatura	
Grupos de ligas	Exemplos
Ligas especiais alta liga	DIN 1. 2888, DIN 1. 2886
Aços ao cromo para trabalho a quente	AISI H10, H19
Aços ao tungstênio para trabalho a quente	AISI H21, H26

Como exposto, o Mg no estado fundido apresenta alta afinidade com O₂ contido na atmosfera, levando à sua queima ou oxidação, especificamente quando a porcentagem O₂ é superior a 4%, requerendo, dessa forma, uma proteção do banho para que possa ser processado.[33]. Diferentemente do que ocorre em outros metais e ligas, filmes de MgO não se fixam na superfície do fundido, permitindo assim o acesso de O₂ à superfície do metal e, conseqüentemente, propiciando uma oxidação contínua. Outro ponto relevante é que a pressão de vapor do Mg e de suas ligas é consideravelmente elevada, facilitando a evaporação do Mg. [33]

Dentre as opções para proteção do banho, incluem-se o uso de atmosfera protetora, fluxos sobre o banho líquido e elementos de ligas [33]. Dentre as atmosferas protetoras utilizadas podem ser citadas o dióxido de enxofre (SO₂), hexafluoreto de enxofre (SF₆) e o Argônio (Ar).

A proteção por SO₂ pode ser feita utilizando enxofre em pó, SO₂ puro ou misturas de SO₂ com um gás transportador (ar seco, CO₂ ou N₂). Embora seja

efetivo, seu uso acarreta riscos, pois, além de SO_2 ser tóxico, a reação desse gás com umidade gera H_2SO_4 , podendo assim prejudicar tanto os operadores quanto os equipamentos fabricados em aço utilizados no processamento [34, 35].

No caso do SF_6 , além de ser um agente protetor eficaz, é estável, não é tóxico e não possui odor. O mecanismo pelo qual ele protege Mg líquido não é totalmente compreendido, mas existem evidências de que o SF_6 reage com Mg e O_2 , formando um filme que se fixa sobre o banho metálico [36]. O grande problema de seu uso reside no fato de seu potencial de aquecimento global ser de 23000 vezes maior que o CO_2 , motivo pelo qual este gás foi banido em aplicações industriais em países da União Europeia em 2018 [37].

Outro ponto a ser destacado é que tanto o SF_6 quanto outros hidrocarbonetos fluorados, menos agressivos à mudança climática, quando em excesso podem liberar F livre que pode reagir com a umidade formando HF, altamente agressivo para pessoas e equipamentos. O Argônio, por ser mais denso que o ar, consegue substituí-lo sobre o banho metálico, proporcionando uma boa proteção em ambientes fechados. Todavia, além do seu preço elevado, ele não suprime a evaporação do Mg [33].

Os fluxos protetivos consistem majoritariamente de diferentes tipos de cloretos e fluoretos que, uma vez adicionados sobre o banho metálico, previnem a queima do Mg. No entanto, possíveis inclusões de fluxo geradas durante a fundição podem afetar negativamente as propriedades mecânicas e o comportamento de corrosão [33].

Dentre os elementos de ligas utilizados na redução da reatividade do Mg no estado líquido, destacam-se o Be e o Ca. O Be, um elemento que é presente em quase todo Mg comercialmente puro ou em liga, em quantidades menores que 4 ppm leva a uma redução de inflamabilidade, entretanto, acima de 10 ppm leva à microestrutura mais grosseira, gerando assim deterioração das propriedades mecânicas [34, 35, 38]. O cálcio pode formar filmes protetivos que aumentam a resistência a oxidação do banho líquido, contudo também levam a formação de intermetálicos como Mg_2Ca e Al_2Ca , que podem levar a redução da

ductilidade. Outros estudos mostram a possibilidade de substituir o Ca por CaO, mantendo assim a resistência à ignição a um custo menor [34, 38, 39].

Além da alta reatividade peculiar das ligas à base de Mg, no caso das ligas Mg-Si existe um outro desafio que é a sua homogeneização, algo relatado em outros estudos desse mesmo sistema de ligas. Em [40], Diqing *et al.* ao produzir a liga hipoeutética Mg-1%Si não conseguiu a completa homogeneização da fase Mg₂Si, mesmo partindo de uma pré-liga hipereutética Mg-30%Si. Em sua descrição experimental, é citado a utilização de um forno resistivo e um molde de aço aquecido à 700°C sob uma atmosfera protetora baseada em uma mistura de SF₆ e CO₂, mas sem qualquer menção a respeito do tempo de homogeneização utilizado. Este resultado se mostra com mais uma evidência da necessidade do desenvolvimento adequado do procedimento experimental de fusão.

Na Figura 2-3 é possível visualizar uma microestrutura da liga hipoeutética Mg-1%Si obtida por Diqing *et al.*, extraído de [40].

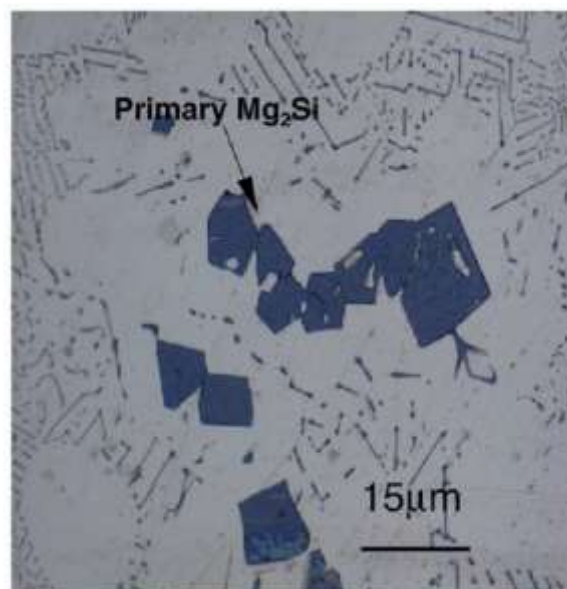


Figura 2-3: Partículas de Mg₂Si não diluídas na liga hipoeutética Mg-1%Si, extraído de [40].

2.3 Fundamentação teórica sobre solidificação

2.3.1 Correlação entre microestruturas de solidificação e variáveis térmicas

A solidificação pode ser definida como a mudança de um estado de alta mobilidade atômica, estado líquido, para um estado atômico organizado em estruturas periódicas de baixa mobilidade, estado sólido.

Em termos de temperatura, esse fenômeno tem início na temperatura *liquidus* (T_L) e termina na temperatura *solidus* (T_S), sendo que no caso de elementos puros o processo se dá de forma congruente com o início e fim na mesma temperatura denominada temperatura de fusão (T_F) [41].

Em termos termodinâmicos, a ocorrência da solidificação resulta da interação de duas componentes: a variação da energia livre de Gibbs relacionada à formação da área da interface sólido/líquido (ΔG_s) e a variação da energia livre de Gibbs relacionada à formação do volume sólido (ΔG_v) [42].

A ocorrência da solidificação de forma espontânea é atingida quando a soma dessas componentes resulta em uma variação negativa de energia livre de Gibbs total (ΔG_T) [42].

A componente associada à área superficial está relacionada às ligações químicas não satisfeitas pelos átomos pertencentes a essa interface, assim levando à uma variação positiva da energia de Gibbs com o aumento da superfície [42].

Por sua vez, a componente associada ao volume está relacionada a variação da energia livre de Gibbs relacionado à transição entre os estados líquido e sólido. Abaixo da temperatura onde o estado sólido é mais estável que o estado líquido a formação do volume sólido gerará uma variação negativa da energia de Gibbs com o aumento do volume, cujo módulo é tanto maior quanto menor a temperatura local em relação a temperatura onde o estado sólido se torna mais estável que o estado líquido [42].

Considerando essas duas componentes em conjunto, observa-se que, para contrabalancear a variação da energia total resultante da componente superficial, que é sempre positiva, é necessário a formação de um volume

mínimo. A este volume mínimo, também chamado de núcleo, pode-se correlacionar um raio crítico (R_c). A partir deste, volumes ou núcleos, maiores a solidificação prossegue de forma espontânea [42, 43].

O processo que dá início à solidificação descrita até aqui desconsidera agentes exógenos ao metal ou liga sendo solidificada, também chamado de nucleação homogênea [42, 43].

Contudo é necessário ressaltar que em certos casos, onde existe a presença de agentes externos com boa afinidade com o metal líquido, ocorre a interação entre os núcleos de átomos no metal líquido e os agentes externos resultando na facilitação do processo de solidificação, processo chamado de nucleação heterogênea [42, 43].

Mais especificamente, quando estes agentes externos; tais como restos de escória, restos de óxidos ou mesmo agentes de nucleação adicionado propositalmente; apresentam grande similaridade de estrutura cristalina e parâmetro de rede em relação à fase sólida a ser gerada a partir do metal líquido dão origem a interfaces entre os agentes e os núcleos cristalinos com energia menor que as interfaces correspondentes à interface sólido/líquido do metal em questão [42, 43].

Esse acontecimento leva à diminuição da componente relacionada à superfície no cálculo de energia livre de Gibbs total, fazendo com que o número de átomos necessários para atingir o raio crítico e a espontaneidade do processo de solidificação seja menor [42, 43].

Uma vez estabelecido a ocorrência da solidificação de forma espontânea, o desenvolvimento da interface deste núcleo em crescimento depende da facilidade com que os átomos se ligam à interface sólido/líquido. Dentre as estruturas de interfaces é possível destacar dois tipos de extremos de interface em nível atômico: interface rugosa, ou difusa; e interface lisa, ou facetada [44].

No caso da interface rugosa, ou difusa, a ordenação atômica se eleva à medida que se aproxima da camada na qual todos os átomos se encontram posicionados conforme a estrutura cristalina do metal sendo solidificado e que todo o calor latente de fusão ΔH_f , tenha sido liberado [41].

Por sua vez, a interface lisa, ou facetada, se caracteriza por ser densamente compactada e plana em nível atômico, onde se admite a transição entre a fase líquida e a fase sólida ocorra em uma única camada atômica [41]. Mais especificamente, observa-se nesta forma de interface a ocorrência de uma barreira termodinâmica ao preenchimento dos locais atômicos da interface sólida, a qual é contrabalanceada por temperaturas para o início de solidificação inferiores ao início da estabilização da fase sólida, super-resfriamento, ΔT_R [41].

Na Figura 2-4, adaptado de [44], são expostas representações das morfologias de interface sólido/líquido.

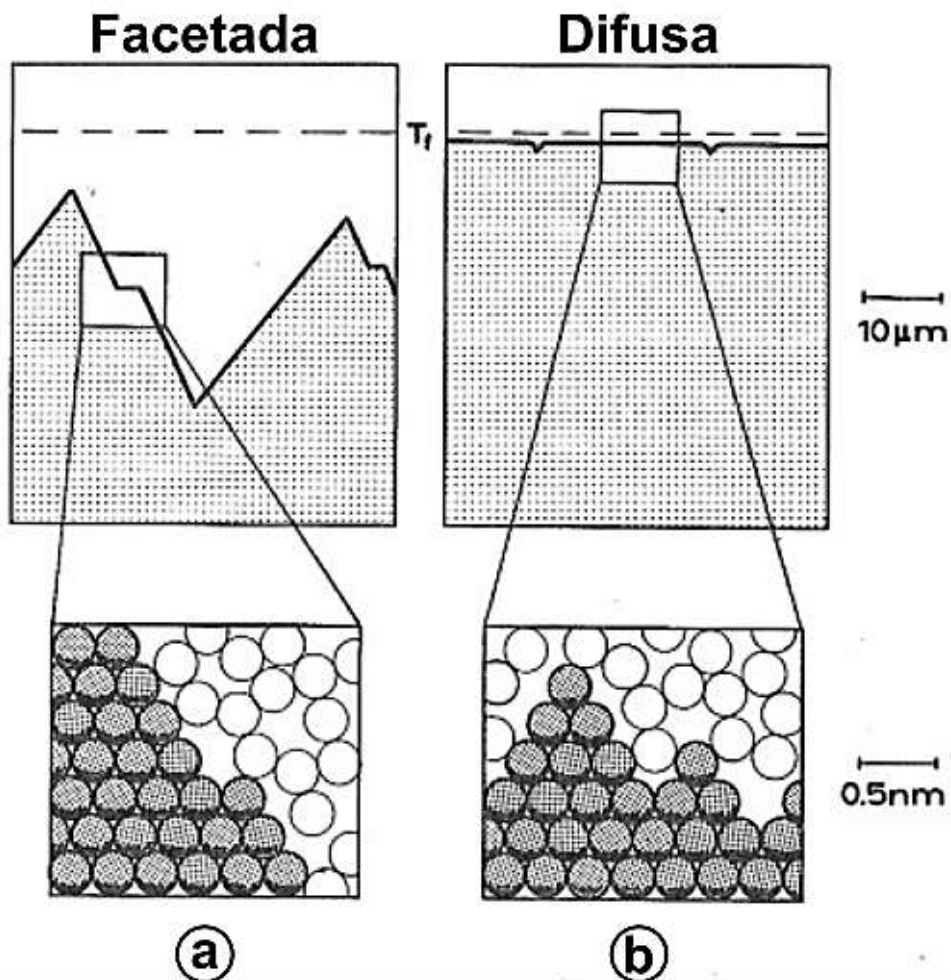


Figura 2-4. - Tipos de interface sólido/líquido: a. lisa ou facetada; b. rugosa ou difusa. Adaptado de [44].

2.3.1.1 Formação de perfil de valores de temperatura *liquidus*, T_L , na região de gradiente composicional em processos de solidificação fora do equilíbrio

Em casos de solidificação de ligas metálicas onde a velocidade de avanço da interface sólido/líquido não é suficientemente lenta para permitir a solidificação em equilíbrio e considerando que a mistura de soluto no líquido ocorra apenas por difusão, será observada a formação de uma camada enriquecida de soluto na região logo à frente da interface [41, 44].

Durante o processo de solidificação de uma liga de composição arbitrária C_0 o primeiro sólido a ser formado, quando a liga atinge a temperatura *liquidus*, terá composição $k.C_0$, onde k é denominado coeficiente de redistribuição de soluto e é determinado pela razão entre a composição da fase sólida e a fase líquida [41, 44].

Com a evolução da solidificação e a diminuição da temperatura na interface a composição do soluto se enriquece em soluto até atingir a composição nominal da liga, C_0 , atingindo o estado estacionário de solidificação. Concomitantemente a fase líquida também se enriquece até atingir a composição C_0/k na interface com a fase sólida [41, 44, 45].

Devido à restrição de tempo para a total homogeneização do soluto, na região à frente da interface sólido/líquido é gerado um gradiente composicional. Dada a relação entre a composição e a temperatura *liquidus*, é gerado, conseqüentemente, um gradiente de temperatura *liquidus* nessa região [41, 44, 45].

Na Figura 2-5 é apresentada uma representação gráfica do processo de formação de temperatura *liquidus* observado à frente da interface sólido/líquido durante o processo de solidificação.

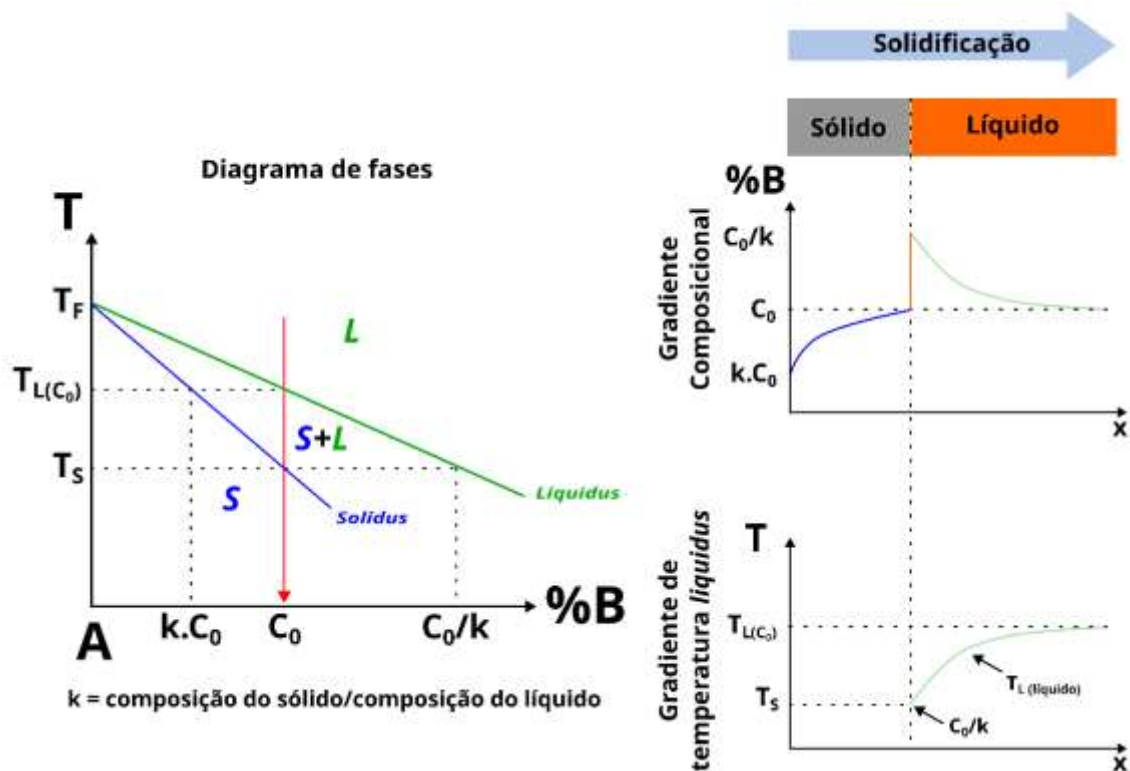


Figura 2-5.- Perfil composicional e de temperatura *liquidus* gerado pela solidificação da liga com composição C_0 em condição fora do equilíbrio, adaptado de [44].

2.3.1.2 Configuração da interface sólido/líquido

O avanço da frente de solidificação se concretiza quando o líquido à frente da interface possui temperatura inferior à temperatura *liquidus* referente à composição local e que ela seja decrescente ao longo do tempo [41].

Os fatores que influenciam esse processo são: a composição química da liga (C_0), a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido (v em mm/s), a taxa de resfriamento, (\dot{T} em K/s), e o gradiente térmico presente no metal líquido à frente da interface sólido/líquido (G_L em K/mm) [41].

A atuação da velocidade de crescimento em conjunto com a composição química da liga darão forma ao gradiente composicional à frente da interface sólido/líquidos, o que, por sua vez ditará o perfil de temperatura *liquidus* ao longo desta região [41].

Em relação ao gradiente térmico no líquido à frente do sólido em crescimento é possível constatar que existe um valor crítico (G_{CRIT}). Abaixo desse valor crítico, a temperatura real em que o líquido se encontra nesta região é menor que a temperatura *liquidus*, instabilizando o líquido e possibilitando a formação da fase sólida. Por sua vez, acima desse valor crítico, o estado líquido na região à frente da interface sólido/líquido permanece estável [41].

A desestabilização do estado líquido resultante da ocorrência da temperatura real no líquido estar abaixo da temperatura *liquidus* local, que varia ao longo do perfil de temperatura *liquidus* fruto do gradiente composicional resultante da condição fora de equilíbrio, é denominado super-resfriamento constitucional (SRC), cuja magnitude está associada à diferença entre a temperatura real e a temperatura *liquidus* local [41, 44].

Na Figura 2-6, adaptado de [41], é apresentada uma representação esquemática da interação do gradiente térmico e o perfil de temperatura *liquidus*.

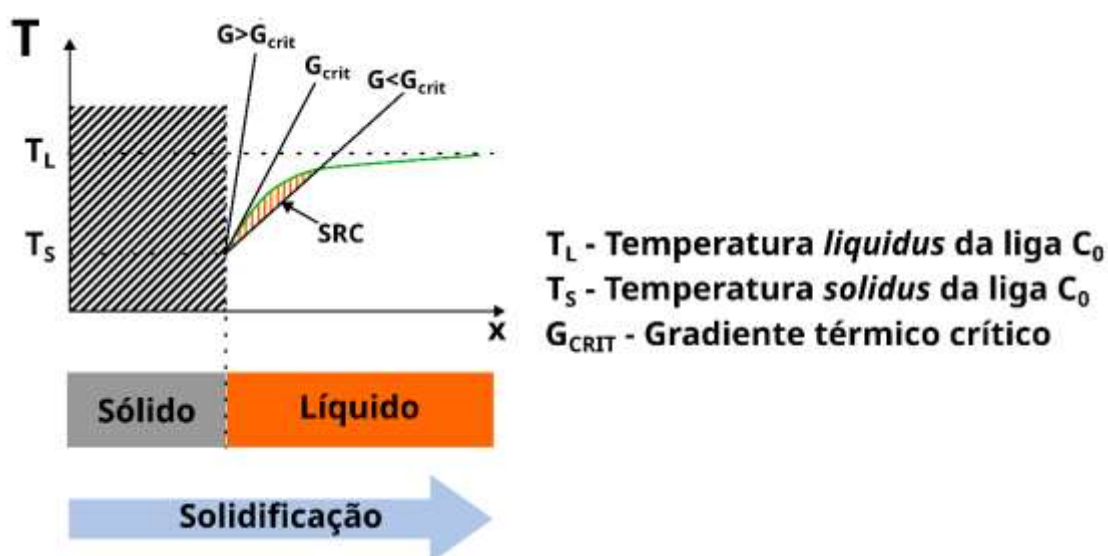


Figura 2-6 - Interação entre o gradiente térmico e o perfil de temperatura *liquidus*, adaptado de [41].

Com o avanço da solidificação a interação dos fatores que influenciam o processo pode dar origem a configurações da interface sólido/líquido distintas. Estas configurações podem ser classificadas em: planar, celular e dendrítica [44].

Na Figura 2-7, adaptado de [41], é apresentada uma representação esquemática da influência dos parâmetros térmicos de solidificação e composição na formação das diversas configurações de interface sólido/líquido.

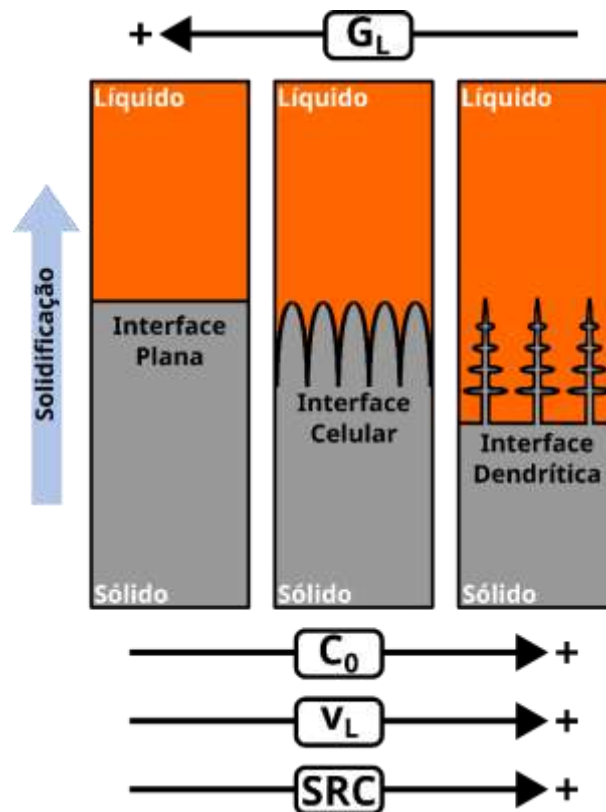


Figura 2-7 – Representação esquemática da influência dos parâmetros térmicos de solidificação e composicional na formação da morfologia da interface sólido/líquido: SRC - grau de super-resfriamento; G_L - gradiente térmico à frente da interface; V_L - velocidade de crescimento do sólido e C_0 – concentração de soluto, adaptado de [41].

Uma outra forma de visualização da correlação entre os parâmetros térmicos de solidificação, refino microestrutural e morfologia da interface sólido/líquido, assim como a natureza direcional ou equiaxial da macroestrutura de solidificação pode ser vista na Figura 2-8.

Nessa representação as retas decrescentes de angulação -45° representam condições em que a taxa de resfriamento, \dot{T} , é constante. Considerando a relação entre os parâmetros térmicos de solidificação é dada por $\dot{T}=G.v$, à medida que os valores de gradiente térmico, G , e velocidade de

deslocamento da interface sólido/líquido, v , aumentam, notamos o aumento do módulo da taxa de resfriamento. Observa-se na Figura 2-8 a correlação direta entre o aumento do refinamento com o aumento da taxa de resfriamento [44].

Por sua vez, as faixas cinza com angulação de 45° estão relacionadas à divisão entre o gradiente térmico, G , e a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido, v , onde G/v se mostra constante. Valores constantes desta razão nos informam sobre a ocorrência de mesma morfologia de interface sólido líquido [44].

A diminuição da magnitude desta razão pode ser correlacionada com a seguinte sequência de configurações morfológicas da interface: planar, celular e dendrítica. Em magnitudes menores desta relação, observa-se a formação da macroestrutura equiaxial, resultado de condições de super-resfriamento constitucional suficientemente grande que possibilita a evolução de núcleos com configuração de interfaces sólido/líquido dendríticas na região à frente da interface sólido/líquido [44].

Ainda é destacada com uma seta vermelha a variação microestrutural típica de um lingote fundido, no qual inicia-se com uma interface sólido/líquido dendrítica orientada e nas regiões finais de solidificação forma uma região equiaxial [44].

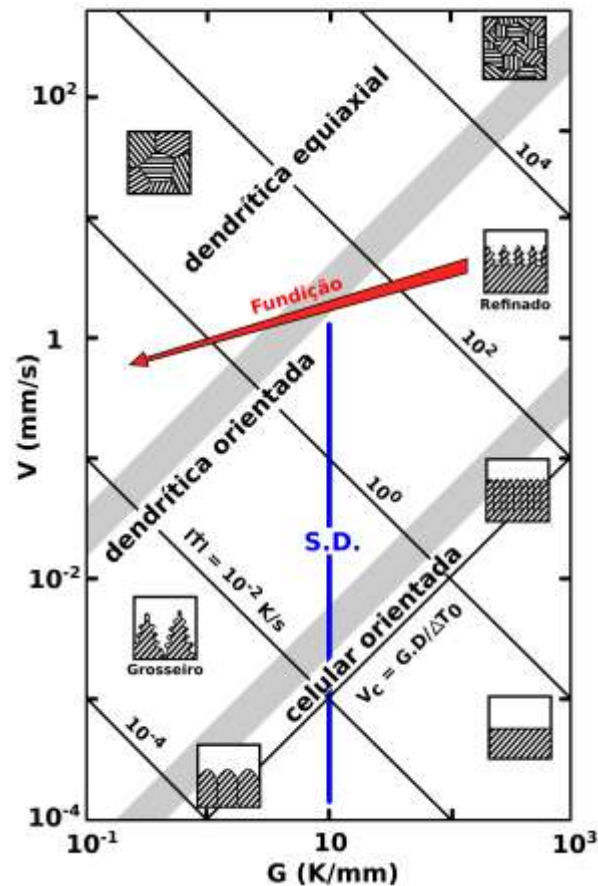


Figura 2-8 - Correlações qualitativas entre parâmetros térmicos de solidificação, refino microestrutural e morfologia da interface sólido/líquido genérica com intervalo de solidificação igual a 50 K, adaptado de [44].

2.3.1.3 Microconstituente eutético

O microconstituente eutético pode ser classificados em função da forma de crescimento, de forma cooperativa ou divorciada, e em função da organização das fases constituintes, de forma regular, regular complexa e irregular [41, 43, 44].

Na forma de crescimento divorciada as fases constituintes se desenvolvem de forma independente, ou seja, sem troca direta de soluto entre as fases sólidas. Um exemplo deste tipo de crescimento pode ser visualizado no microconstituente eutético Ledeburita composta por grafita e austenita. Nesse caso ambas as fases são formadas de forma independente e com o avanço da

solidificação a grafita é englobada pela austenita, momento a partir do qual a grafita tem seu crescimento baseado na difusão no estado sólido [43].

Na forma de crescimento cooperativo, as fases constituintes crescem simultaneamente por meio de difusão de curto alcance entre os solutos referentes às fases em crescimento na região à frente da interface sólido/líquido em crescimento, fruto da diferença da composição do líquido em relação às fases sólidas sendo formadas [41, 43, 44].

Quanto à organização das fases constituintes, os microconstituintes eutéticos com crescimento cooperativo podem ser classificados como regulares (lamelares, fibroso ou globular), regulares complexas ou irregulares. Dependendo da natureza das interfaces sólido/líquido em nível atômico, facetada ou difusa, e proporção das fases constituintes, assim como das condições térmicas de solidificação é determinado o grau de regularidade com que as fases constituintes são formadas em termo de organização [41, 43, 44].

Cabe destacar que a ocorrência de outros elementos, como no caso de ligas polifásicas ou no caso de ocorrência de impurezas no metal líquido, juntamente com condições térmicas de solidificação que possam propiciar a formação de super-resfriamento constitucional podem ocasionar a instabilização da interface sólido/líquido do microconstituente eutético. Com isso, é possível observar a mudança da morfologia da interface de planar para celular composta do microconstituente eutético, caso o super-resfriamento gerado seja suficiente [41, 44].

2.4 Propriedades do Mg

Com o objetivo de analisar os efeitos das alterações dos tipos e dos elementos nas ligas à base de Mg, nos itens subsequentes será discutido inicialmente o papel fisiológico do elemento de liga utilizado e, em sequência, a forma pela qual a variação de sua porcentagem na liga influencia nas propriedades mecânicas e na corrosão. No entanto, antes de abordar as implicações dos elementos de liga, é necessário considerar o elemento que

estará em quantidade majoritária (solvente) em todas as ligas, o qual será discutido daqui em diante: o Mg.

Fisiologicamente, o Mg é o quarto elemento mais abundante no corpo humano, o segundo mais abundante no meio intracelular e o mais abundante nos primeiros estágios da osteogênese [46].

A osteogênese, em linhas gerais, pode ser compreendida como o processo de formação dos componentes orgânicos da matriz óssea pelas células chamadas de osteoblastos, processo este que é seguido pela mineralização da matriz extracelular, denominado ossificação, e consequente obtenção das propriedades mecânicas finais do osso [47].

Mais especificamente, o Mg induz a atividade dos osteoblastos através do aumento da comunicação na junção intercelular, favorecendo assim a formação óssea nos estágios iniciais [46].

Ademais à sua bioatividade no processo de formação óssea, o principal produto da degradação do Mg, o íon Mg^{2+} , participa de mais de 300 reações metabólicas enzimáticas [48].

A dose de Mg recomendada a um adulto é de $420 \text{ mg}\cdot\text{dia}^{-1}$, o que corresponde a muitas vezes às doses correspondentes ao ferro ($18 \text{ mg}\cdot\text{dia}^{-1}$) e ao zinco ($15 \text{ mg}\cdot\text{dia}^{-1}$), elementos majoritários de outros potenciais sistemas de ligas estudados como ligas absorvíveis [6–8], possibilitando às ligas de Mg uma faixa de taxa de corrosão, e consequente liberação de íons, aceitável superior.

A real ingestão média de Mg, considerado a dieta ocidental (Alemanha), é de aproximadamente $200 \text{ mg}\cdot\text{dia}^{-1}$ para mulheres e $260 \text{ mg}\cdot\text{dia}^{-1}$ para o homem, sendo esse valor em média 80% maior caso o indivíduo siga uma dieta vegetariana [8].

Apesar dessas discrepâncias entre os valores reais e recomendados, foi notado que a ingestão e excreção de Mg estavam equilibradas, indicando assim uma adaptação do mecanismo de homeostase em uma ampla faixa de ingestão de Mg [8]. Esta discrepância entre valores reais e recomendados, associada à grande adaptabilidade do mecanismo de homeostase observado, nos indica um intervalo de aceitação dos produtos do processo de corrosão do Mg ainda mais favorável à utilização das ligas de Mg com propósitos biomédicos.

No organismo humano, o Mg se concentra majoritariamente nos ossos, os quais atuam como reservatórios que regulam a concentração no meio extracelular. O envelhecimento associado com uma dieta deficiente nesse elemento leva à uma redução desta habilidade, resultando assim em uma redução da quantidade de Mg nos ossos, o que é acompanhado pela perda de Ca e conseqüente diminuição da densidade mineral óssea. Em casos graves, esse processo pode levar ao desenvolvimento de osteoporose [8].

Os rins são responsáveis pela excreção da maior parte do Mg em excesso no plasma sanguíneo (componente líquido do sangue) [8]. O valor diário máximo de Mg é de $0,7\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$, e valores acima deste limite podem levar à ocorrência de náuseas [5]. Ainda em [5] Zheng, Gu e Witte reportam que a concentração de Mg no sêrum do sangue (componente do plasma sanguíneo que não desempenha papel na coagulação) em um adulto saudável é de 0,73 à 1,06 mM ($17,74$ à $25,76\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Tratando agora das características das ligas à base de Mg propriamente ditas, as ligas assim como o Mg puro, são conhecidas como os materiais metálicos estruturais com as menores densidades existentes (densidade do Mg puro por volta de $1,74\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [4]), virtude pela qual elas são tão consideradas quando aplicações como componentes nas áreas aeronáutica, automotiva e aeroespacial são demandadas [49].

Essas características, associada à boa resistência específica [6], com um módulo elástico por volta de 40 à 45 GPa [50], próximo do referente ao osso humano (3 à 20 GPa [7]) e à excelente biocompatibilidade [7] tornam as ligas à base de Mg ótimas candidatas às aplicações biomédicas.

No caso das aplicações ortopédicas, a proximidade entre o módulo do material do implante e do osso se mostra uma vantagem pois reduz a possibilidade de ocorrer *stress shielding* [7, 50] (redução do tamanho e densidade do osso quando este é circundado por um material mais rígido). Este efeito é mais expressivo quanto maior for a diferença entre os módulos elásticos do implante e o osso [6].

Outra característica das ligas de Mg consiste na elevada taxa de corrosão. Esta particularidade tem utilidade nas aplicações biomédicas, pois evita

possíveis complicações resultantes da interação prolongada entre o implante e o seu entorno biológico [6]. Entretanto, o controle desta propriedade é essencial para a garantia da integridade das propriedades mecânicas pelo tempo necessário à recuperação do organismo [4].

A seguir nas Tabela 2-2 e Tabela 2-3 são apresentados dados sobre as propriedades termofísicas e mecânicas, respectivamente, do Mg puro, extraídas de [26] (pg. 147) a partir de dados de [51].

Tabela 2-2 - Propriedades físicas do Mg puro (99,9%) extraído de [26] a partir de dados de [51].

Propriedades termofísicas do Mg puro (99,9%)	
Propriedade	Valor
Ponto de fusão	650 °C ± 2
Ponto de ebulição	1107 °C ± 10
Calor latente de fusão	0,37 MJ·kg ⁻¹
Calor latente de evaporação	5,25 MJ·kg ⁻¹
Calor de combustão	25,1 MJ·kg ⁻¹
Calor específico	
a 20 °C	1030 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
a 600 °C	1178 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
Resistividade elétrica a 20 °C	4,45 μΩ·cm
Condutividade térmica a 25 °C	155 W·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
Coeficiente de expansão térmica linear	25,2 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Densidade	
a 20 °C	1,738 g·cm ⁻³
a 600 °C	1,622 g·cm ⁻³
a 650 °C (sólido)	1,65 g·cm ⁻³
a 650 °C (líquido)	1,58 g·cm ⁻³
Variação de volume durante a solidificação	4,2%
Variação de volume durante o resfriamento (650°C à 20°C)	5%

Tabela 2-3 - Propriedades mecânicas do Mg puro (99,9%) adaptado de [26, 51]
Propriedades físicas do Mg puro (99,9%, porcentagem mássica)

Condição	Limite de resistência à tração	Limite de escoamento	Limite de escoamento em compressão	Deformação na fratura em tração
	MPa	MPa	MPa	% de 50 mm
Fundição em areia *	90	21	21	2 – 6
Extrusão*	165 – 205	69 – 105	34 – 55	5 – 8
Chapa laminada a frio	180 – 220	115 – 140	105 – 115	2 – 10
Chapa recozida	160 – 195	90 – 105	69 – 83	3 – 15

Nota: * Espessura de 13 mm

2.4.1 Reações de interface durante a corrosão de ligas de Mg

A corrosão dos metais pode ser resumida pelo processo eletroquímico em que átomos metálicos sofrem alteração no seu estado de oxidação (dando origem às suas formas iônicas), devido à interação com o meio. Esse processo está associado à transferência de elétrons na interface, o qual é gerado pela oxidação do metal e consumido pela redução de outras espécies presentes no ambiente, a fim de ser mantida a eletroneutralidade [52].

No caso das ligas de Mg, observa-se uma característica baixa resistência à corrosão, a qual pode ser atribuída ao alto potencial eletronegativo do Mg, fator que permite que o processo corrosivo ocorra mesmo na ausência do oxigênio, e à baixa capacidade de proteção do metal desempenhada pelas camadas superficiais, formadas pelos produtos de corrosão, em relação ao meio [52, 53].

No caso das ligas de Mg, a reação de oxidação, ou anódica, é exibida na Equação 2-6.

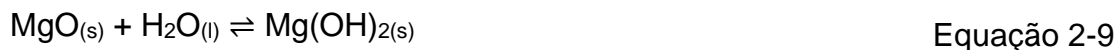
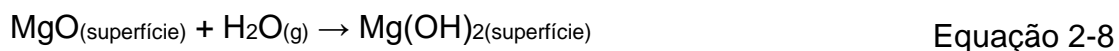


Em ambientes onde a água é inexistente, o Mg reage instantaneamente com o O₂ presente na atmosfera, através de uma reação altamente exotérmica, descrita na Equação 2-7, gerando um filme superficial na amostra de poucos nanômetros [52].



O constituinte desse filme superficial formado, MgO, é caracterizado por ser um ótimo isolante elétrico, e efetivo na proteção do Mg, quando presente. Contudo, devido à razão entre o volume do MgO sobre o volume de Mg (razão de Pilling-Bedworth) ser de 0,81, a formação dessa camada está relacionada à formação de tensões e descontinuidades, prejudicando sua capacidade protetiva [52, 54].

No caso de ambientes onde há humidade, as partículas de água adsorvida à superfície sofrem dissociação, formando OH⁻ e H⁺, os quais reagem com o MgO presente na superfície produzindo assim a sua hidroxilação, que ocorre de forma termodinamicamente favorecida a partir de baixas concentrações de água (> 1 ppm de H₂O), conforme a Equação 2-8. A reação correspondente entre MgO e a água pode ser vista em Equação 2-9 [52].



Ambos os compostos formados na superfície, MgO e Mg(OH)₂, são relativamente solúveis em água, tornando esses filmes não protetivos em soluções aquosas neutras e ácidas. O processo de dissolução desses compostos gera os íons Mg²⁺ e OH⁻, motivo pelo qual observa-se um aumento do pH do eletrólito com o avanço destas reações [52, 55].

Outro ponto a se destacar é que, devido a maior solubilidade do MgO em comparação com o Mg(OH)₂, observa-se a supersaturação da fase Mg(OH)₂ na

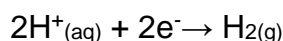
interface exterior da camada superficial em contato com a solução. Resultando dessa maneira em uma estrutura bicamada do filme sobre o Mg, caracterizado pela predominância de $Mg(OH)_2$ na parte externa, junto à solução, e de MgO na interface com o metal [52, 56].

O filme de $Mg(OH)_2$ é caracterizado por ser poroso, não aderente e friável permitindo fácil acesso às espécies corrosivas e a rápida saída de Mg^{2+} [57, 58]. A combinação de sua estrutura lamelar, que facilita clivagem basal, com as tensões internas compressivas geradas por apresentar razão de Pilling-Bedworth de 1,77, pode levar à geração de trincas ao longo do filme de óxido [52, 54, 59].

Cabe destacar que o afinamento da camada de MgO, causado pela sua maior dissolução em meio aquoso, vinculado ou não com trincas na camada superficial de $Mg(OH)_2$, pode gerar em resposta a oxidação de uma nova camada de MgO ou dar origem a reações entre o metal e a solução [52].

Baril et al.[60], ao estudar o comportamento em corrosão do Mg puro em solução de Na_2SO_4 , argumentam que a corrosão nestas ligas ocorre preferencialmente nas regiões da superfície do metal que não são protegidas pela camada de MgO, as quais são chamadas de zonas ativas. No mesmo estudo, os autores correlacionam a variação de resistência apresentada pela liga com o aumento ou diminuição destas zonas ativas. Com base nos resultados obtidos, os autores defendem que estas zonas ativas diminuem em extensão com o aumento do tempo, assim como com a concentração de Na_2SO_4 na solução [60].

De forma mais geral, pode-se associar a reação anódica, Equação 2-6, com diferentes reações de redução, catódicas, dependendo das condições do ambiente onde o material está inserido. As reações catódicas descritas em Equação 2-10 e Equação 2-11 são associadas a ambientes ácidos, enquanto as reações descritas em Equação 2-12 e Equação 2-13 são associadas a ambientes neutros ou alcalinos. Em ambos os casos, há independência dessas reações em relação à concentração de O_2 dissolvido na solução [52, 61].



Equação 2-10



No caso de exposição do Mg em solução aquosa, a reação catódica considerada é a redução da água, conforme Equação 2-11, produzindo assim a reação de corrosão geral destacada em Equação 2-14 [52, 61]. Tal fato deve-se ao potencial de ligas de Mg ser suficientemente eletronegativo, o que permitem atingir o potencial de evolução de hidrogênio a partir da água.



Por fim, torna-se necessário que, embora os mecanismos de corrosão do Mg venham sendo estudado por muitos pesquisadores ao longo dos anos, os mecanismos elementares ainda são alvo de controvérsias na literatura, bem como o entendimento de seu comportamento transiente nos primeiros momentos de contato com o eletrólito. Isso é principalmente devido ao fenômeno anômalo característico desse elemento, chamado efeito de diferença negativa (NDE), caracterizado pelo aumento da reação evolução de hidrogênio catódica com o aumento da sobre voltagem anódica [62].

Na busca pela explicação dos mecanismos pelos quais a corrosão do Mg ocorre, com especial atenção ao NDE, uma série de mecanismos vem sendo propostos, tais como formação de hidretos de Mg, íons monovalentes metaestáveis e óxidos e hidróxidos de Mg [60].

2.5 Sistemas binários

2.5.1 Sistema Mg-Zn

2.5.1.1 Considerações fisiológicas sobre o zinco

Fisiologicamente, o zinco (Zn) é considerado um oligoelemento essencial para o organismo, um dos mais abundantes no corpo humano [6, 63], e atua de maneira essencial em mais de 300 reações enzimáticas no corpo humano [64].

Dentre os papéis desenvolvidos pelo zinco, é possível destacar sua atuação no metabolismo dos tecidos conjuntivos, onde trabalha como cofator (substância inorgânica necessária para o funcionamento) de muitas enzimas, tais como a fosfatase alcalina (necessária ao processo de mineralização do osso) e a colagenase (essencial para o desenvolvimento da estrutura colagenosa do osso) [65].

A recomendação de ingestão de zinco é de $15 \text{ mg}\cdot\text{dia}^{-1}$ [64], enquanto a concentração normal no sêrum do sangue é de $12,4$ à $17,4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,811$ à $1,138 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) [66].

Considerando seu papel no organismo, assim como sua taxa de corrosão inferior àquela apresentada pelo Mg, ligas à base de zinco são uma nova abordagem no estudo e desenvolvimento de ligas absorvíveis [4]. Contudo, o Zn apresenta neurotoxicidade, além de poder dificultar o desenvolvimento ósseo quando se apresenta em altas concentrações no organismo [5].

2.5.1.2 Influência do zinco nas propriedades das ligas Mg-Zn

Em condições de equilíbrio, o Zn apresenta solubilidade máxima em Mg de aproximadamente 6,3% (6,2% [67] e 2,5% atômica, ou 6,4% [68]). Essa característica confere a este elemento a capacidade de aumento significativo da resistência mecânica, tanto pelo mecanismo de precipitação, como também pela formação de solução sólida [63].

Zhang, Wang e Geng em [69], ao estudaram ligas Mg-x%Zn (com x=1; 2; 3; 4; 5 e 6) na condição fundida, e reportaram que a solubilidade máxima

alcançada foi de 2% de Zn nas condições fora do equilíbrio alcançadas durante a solidificação (solidificadas em molde de aço pré-aquecido a 200°C).

Em relação à microestrutura dessas ligas, os autores observaram a predominância da fase rica em Mg na forma dendrítica e a formação significativa de precipitados MgZn a partir da liga com 4% de Zn. Esta segunda fase inicialmente se apresentou na forma de pequenas partículas e com o progressivo aumento da porcentagem de Zn, se modificou para uma estrutura eutética grosseira distribuída ao longo dos contornos dos grãos das estruturas como fundidas, como apresentado na Figura 2-9.

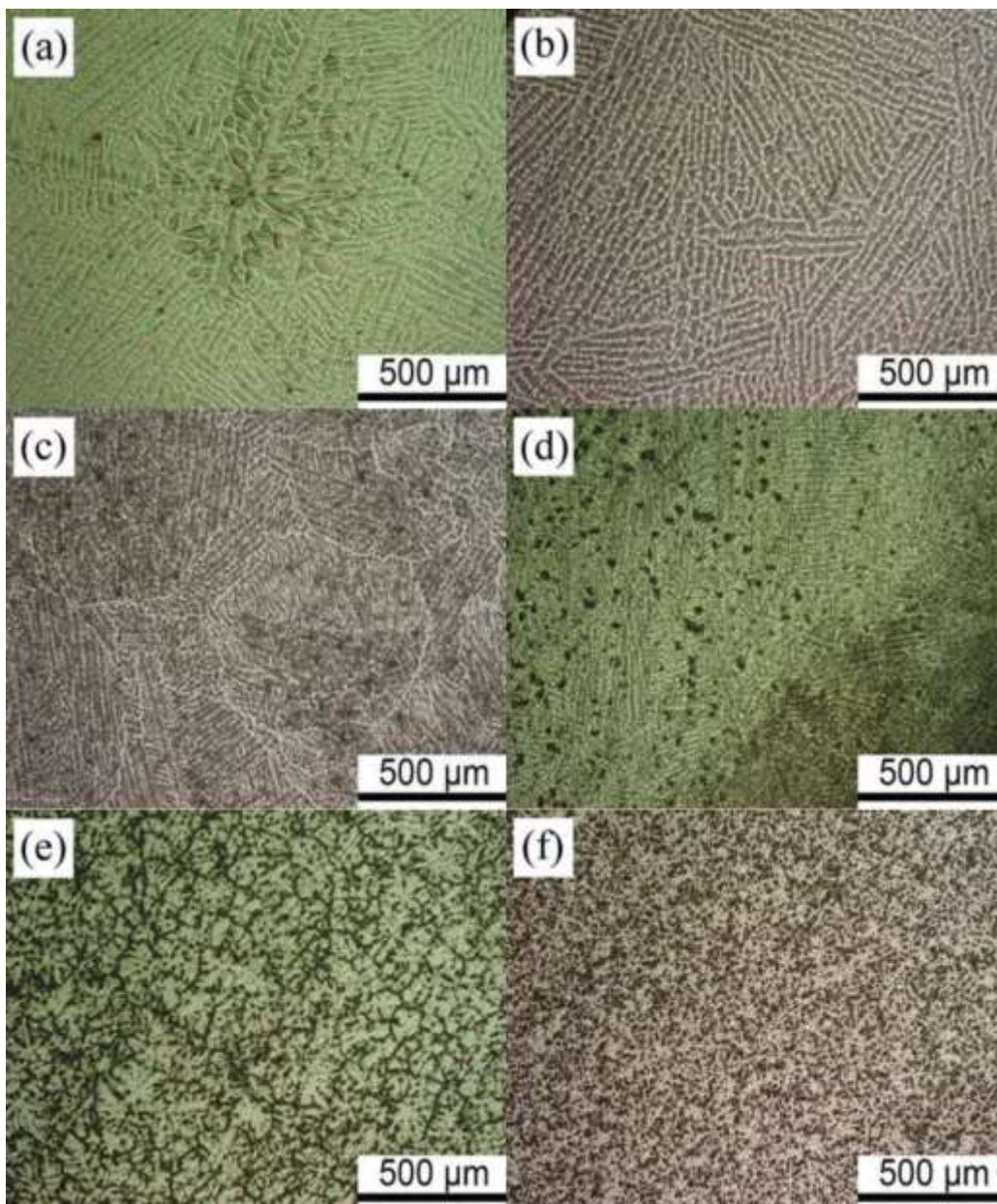


Figura 2-9 - Microestruturas obtidas por microscopia óptica de amostras na condição fundida das ligas: a) Mg-1%Zn, b) Mg-2%Zn, c) Mg-3%Zn, d) Mg-4%Zn, e) Mg-5%Zn e f) Mg-6%Zn. Extraídos de [69].

Ainda em [69], foi observado que o aumento de 1 para 4% de Zn resultou em aumentos tanto na resistência mecânica: limite de escoamento (de 20 MPa \pm 2 para 58 MPa \pm 1) e limite de resistência à tração (variando de 101 MPa \pm 3 para 216 MPa \pm 15), quanto na ductilidade, cuja deformação na ruptura variou de 6,96% \pm 0,5 para 16% \pm 5. Adições superiores de Zn (até 6%) levaram a aumentos do limite de escoamento (até 69 MPa \pm 2) e limite de resistência à tração (até 182

MPa ± 5), e redução na ductilidade (até 7,2% $\pm 0,5$). Os autores sugerem que a diminuição da energia de falha de empilhamento causada pela adição de Zn seja uma das causas da ocorrência deste comportamento [69].

Considerando o aspecto microestrutural, em [70], foi reportado que o aumento da porcentagem de Zn até 5% gerou um refinamento significativo do tamanho de grão. No entanto, adições maiores não se apresentaram eficientes no aumento do refinamento microestrutural.

Ao que se refere ao comportamento em corrosão, foi atribuído à adição de Zn nas ligas à base de Mg, um aumento na resistência à corrosão, quando comparado com o Mg puro [63].

Cai *et al.* em [70], ao estudarem a resistência à corrosão em SBF de ligas Mg-x%Zn (com x=1; 5 e 7) na condição fundida, também observaram um aumento na resistência à corrosão no intervalo de composição de 1 a 5%Zn. Na amostra com quantidade superior de Zn (Mg-7%Zn) foi notado uma redução da resistência à corrosão, que foi atribuída à presença do intermetálico MgZn. Esta fase também estava presente nas outras amostras, mas na liga Mg-7%Zn apresenta-se com uma estrutura interconectada, como apresentado na Figura 2-10, extraídos de [70].

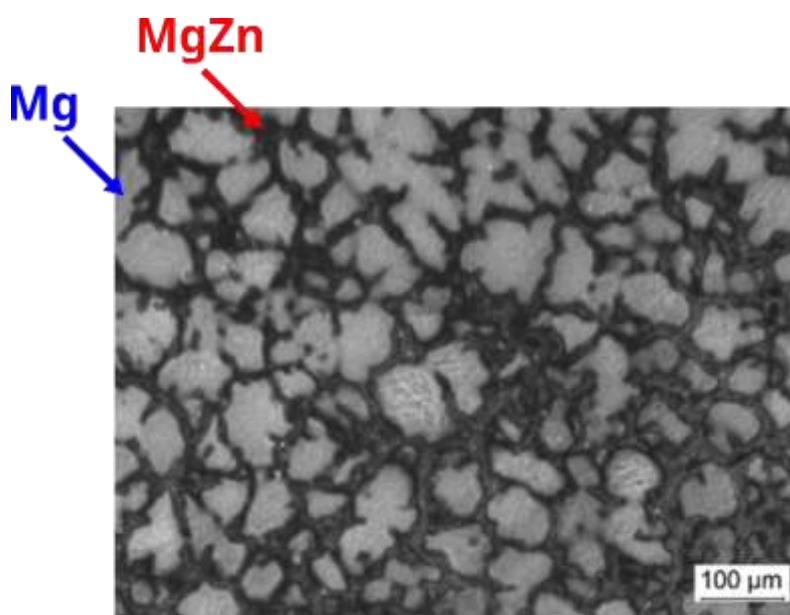


Figura 2-10 - Microestrutura da liga Mg-7%Si obtida por microscopia óptica com destaque para a estrutura interconectada de MgZn, extraído de [70].

Cai *et al.* [70], defendem que a fase intermetálica MgZn com uma estrutura interconectada atua como um cátodo, causando a aceleração na corrosão galvânica localizada e a consequente diminuição da resistência à corrosão, quando comparada com o Mg puro. Riaz, Shabib e Haider, em [6], acrescentam que, devido ao aumento da taxa de corrosão com o aumento da fração volumétrica da fase intermetálica MgZn que apresenta comportamento eletroquímico distinto em relação à matriz rica em Mg [69], a concentração de Zn nas ligas Mg-Zn não pode exceder o intervalo composicional ótimo de 2 a 3 %Zn.

Zhang *et al.* [63], ao estudarem a liga Mg-6%Zn na condição extrudada a 250 °C em uma razão de redução de área de 8:1, após tratamento térmico de solubilização a 350 °C por 2 horas, sugerem o aumento da capacidade protetiva da camada formada pelos produtos de corrosão quando comparada com o Mg puro.

Por fim, tendo em vista os efeitos nas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade, é possível destacar o Zn como um elemento de liga promissor. Contudo, é sugerido que, ao realizar a adição de um terceiro elemento nas ligas Mg-Zn a proporção de Zn não deve exceder 4% Zn, a fim de se obter propriedades desejáveis [6].

2.5.2 Sistema Mg-Si

2.5.2.1 Considerações fisiológicas sobre o silício

O silício (Si) constitui o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, contudo, sua abundância geológica não se reflete em sua concentração no organismo humano, onde é raro, correspondendo a menos de 0,01% da massa do organismo [71, 72].

Apesar da quantidade limitada, o silício é considerado um oligoelemento essencial para a saúde humana, uma vez que participa de muitos processos importantes, tais como componente estrutural, na formação e no envelhecimento de certos tecidos conjuntivos. Além disso, sua ausência acarreta a formação anormal de ossos e cartilagens [72–74].

No organismo, o silício é encontrado principalmente em áreas de crescimento ósseo durante seus estágios iniciais de formação, mais especificamente dentro das mitocôndrias dos osteoblastos, [71–73].

Outro papel do silício no desenvolvimento ósseo se encontra no processo de calcificação óssea, no qual foi demonstrada uma relação direta entre o silício ingerido e o aumento da taxa de mineralização [73].

Mais especificamente, nos estágios iniciais da calcificação é observado uma relação direta entre Ca e Si. Com a maturação óssea, a quantidade de silício cai substancialmente, conferindo à apatita óssea a proporção de cálcio normal [71].

Essa mesma correlação entre a diminuição da concentração de silício também é observada no envelhecimento de certos tecidos tais como: na pele, na aorta e outros vasos [73].

De forma mais geral, é sinalizado que o Si atua no crescimento e manutenção óssea; no sistema imunológico; na integridade estrutural das unhas, cabelos e pele; e na síntese geral de colágeno. Ainda por cima, opera na redução do risco de osteoporose, arteriosclerose e doença de Alzheimer [74, 75].

A recomendação de ingestão de silício sugerida é de $25 \text{ mg}\cdot\text{dia}^{-1}$ [74]. Nas populações ocidentais, a ingestão de silício através da dieta típica é de 20 a $50 \text{ mg}\cdot\text{dia}^{-1}$, ao passo que em populações com dieta mais baseadas em vegetais, tais como China e Índia, este valor pode ir para até aproximadamente $200 \text{ mg}\cdot\text{dia}^{-1}$ [75]. Em ambos os casos, a excreção via fecal e urinária garantem a manutenção do equilíbrio do sêrum sanguíneo de 83 a $148 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [72].

No que se referem aos efeitos adversos do silício no organismo humano, destacam-se na literatura a doença pulmonar silicose, obtida pela inalação de material particulado e não pela ingestão, [75] e as controversas relações entre doenças autoimunes induzidas por implantes de silicone [72].

A aceitação da função essencial do silício no desenvolvimento, reparo e manutenção de diversos tecidos vem conferindo ao silício um atributo de elemento chave no desenvolvimento de biomateriais, conferindo assim um futuro promissor como elemento de liga [72].

2.5.2.2 Considerações sobre o sistema Mg-Si

O sistema Mg-Si é relativamente simples quanto ao número de fases e reações existentes em equilíbrio. No total existem quatro fases: Mg (hcp), Si (com estrutura do diamante), Mg_2Si (com estrutura da anti-fluorita CaF_2) e a fase líquida. Dentre as reações, existem duas reações eutéticas, $L \rightarrow Mg + Mg_2Si$ e $L \rightarrow Mg_2Si + Si$, além de três fusões congruentes $Mg \rightarrow L$ ($650^\circ C$), $Mg_2Si \rightarrow L$ ($1102^\circ C$) e $Si \rightarrow L$ ($1414^\circ C$). [21, 76–79]

Embora tratando-se de um sistema considerado simples, não existe um consenso quanto aos pontos em que tais reações ocorrem. No presente de Doutorado destaca-se um interesse particular acerca da reação eutética do extremo rico em Mg. Yan, Zhang e Chang, em seu estudo [77], discorrem a respeito da evolução dos estudos sobre os pontos de reação eutética quanto às suas composições e temperaturas. Eles, por meio de modelamento termodinâmico, chegaram à conclusão de que a reação eutética de interesse ($L \rightarrow Mg + Mg_2Si$) ocorre na composição 1,30 % atômica de Si ou 1,50%Si a $639,2^\circ C$ [77].

Na Figura 2-11 é possível ver uma ilustração do diagrama de fases Mg-Si, onde existe a comparação entre dados experimentais levantados por estudos prévios e o diagrama de fase calculado por Yan, Zhang e Chang em [77].

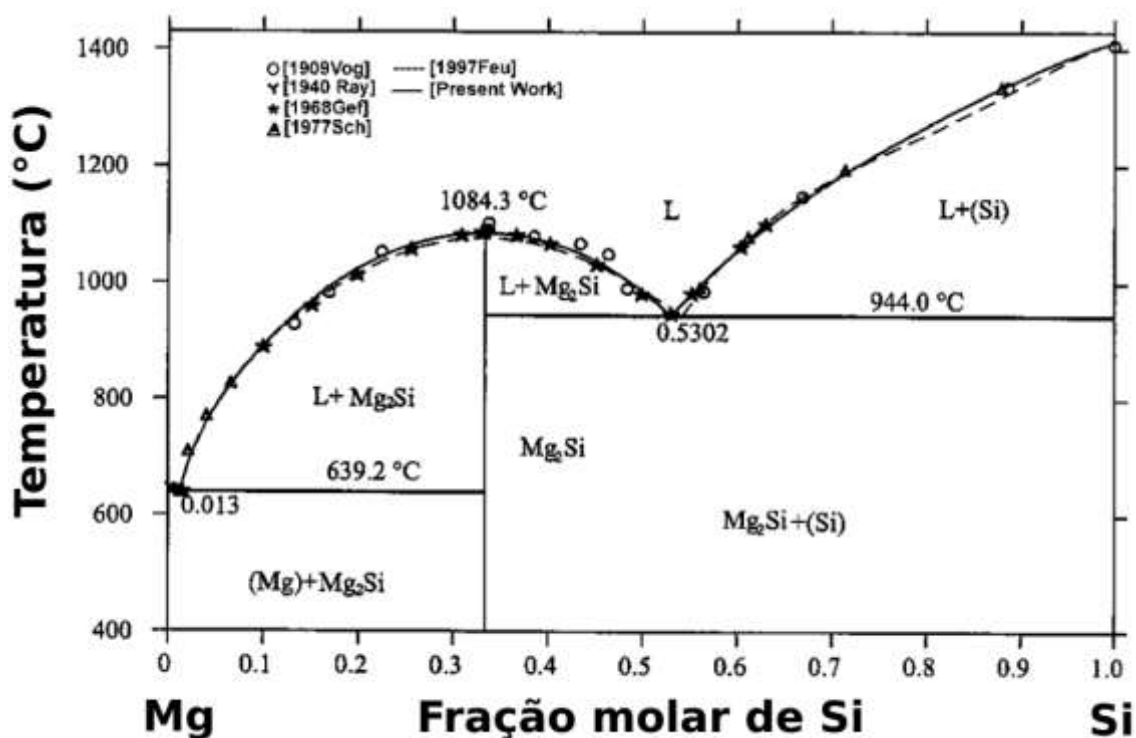


Figura 2-11: Diagrama de fases Mg-Si, contendo comparação entre dados experimentais e diagrama de fases calculado, extraídos de [77].

Apesar da boa concordância entre os valores calculados e os dados experimentais, exibidos em [77], Kevorkov, Schinid-Fetzer e Zhang [78] descobriram incongruências nesse modelo termodinâmico proposto. Mais especificamente, foi observado a ocorrência de um intervalo de miscibilidade invertida na fase líquida em altas temperaturas, resultado de uma dependência inadequada dos parâmetros termodinâmicos da fase líquida em função da temperatura. Na Figura 2-12 é exposto o intervalo de miscibilidade citado, extraído de [78].

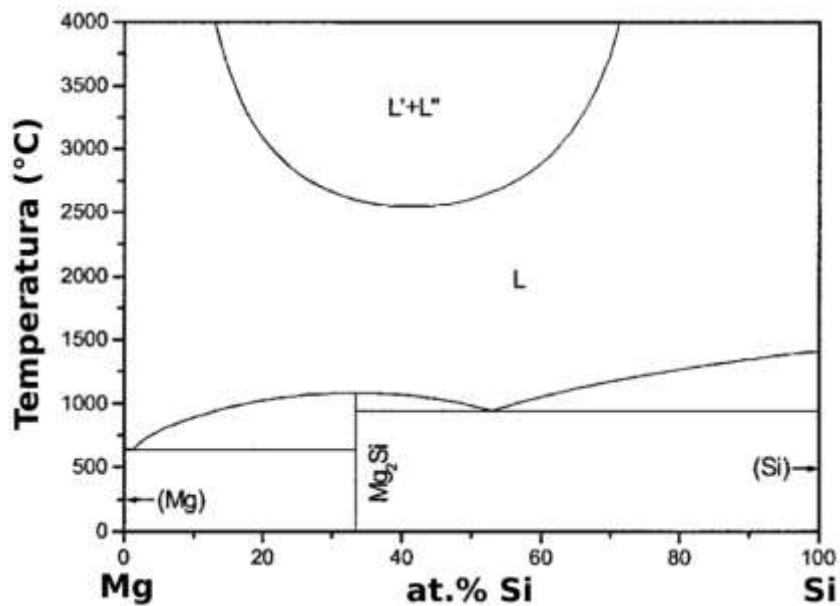


Figura 2-12: Diagrama de Fases Mg-Si mostrando o intervalo de miscibilidade artificial gerado criado pelo modelamento termodinâmico de [77], extraído de [78].

Considerando esse desvio inaceitável, especialmente no caso da extrapolação de um modelamento termodinâmico de um sistema binário, Kevorkov, Schinid-Fetzer e Zhang [78] propuseram correções e reduções no número de parâmetros ao modelamento realizado em [77], produzindo assim um novo modelo termodinâmico que, além de apresentar boa compatibilidade com os valores experimentais produzidos anteriormente, não apresenta esse intervalo de miscibilidade artificial, mesmo quando calculado acima de 6000°C. Os resultados obtidos neste novo modelo estão sintetizados na Figura 2-13, adaptado de [78]

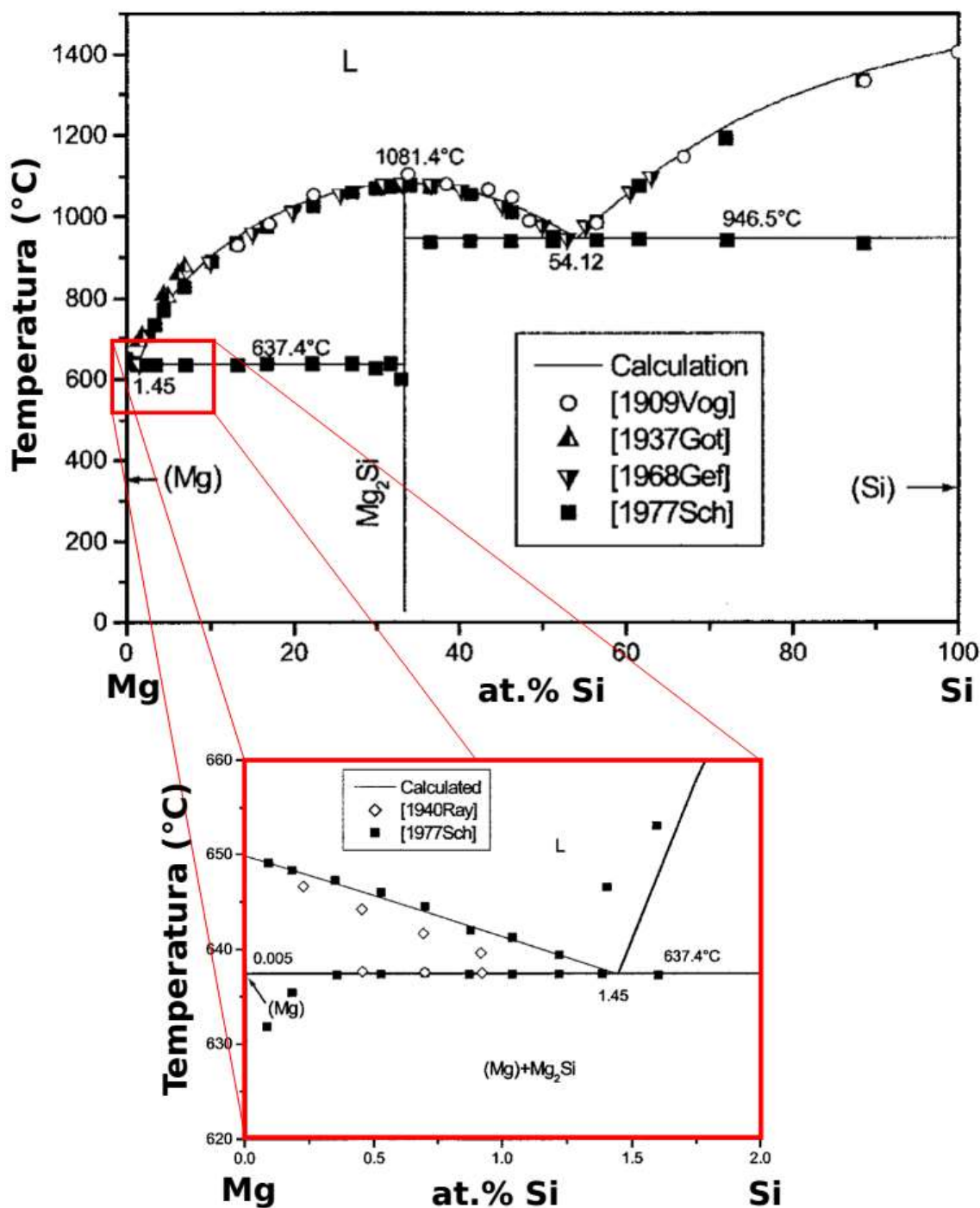


Figura 2-13: Diagrama de Fases Mg-Si, contendo comparação entre dados experimentais e diagrama de fases modelado sem a ocorrência do intervalo de miscibilidade na fase líquida, adaptado de [78].

Posteriormente, Yuan *et al.* [80] sugeriram uma nova forma de modelamento termodinâmico a fim de contornar a ocorrência artificial de um intervalo de miscibilidade gerado anteriormente. Nesta abordagem, foi

substituído a dependência linear em relação à temperatura da energia de Gibbs de excesso da fase líquida pela dependência exponencial, também conhecida como equação de Kaptay [81], baseando-se em experiências de sucesso em outros sistemas tais como Zn-Zr [82], Ru-Zr [83], Ru-Ti [84] e Cr-Ge [85]. Os resultados oriundos deste modelamento de forma resumida se encontram na Figura 2-14.

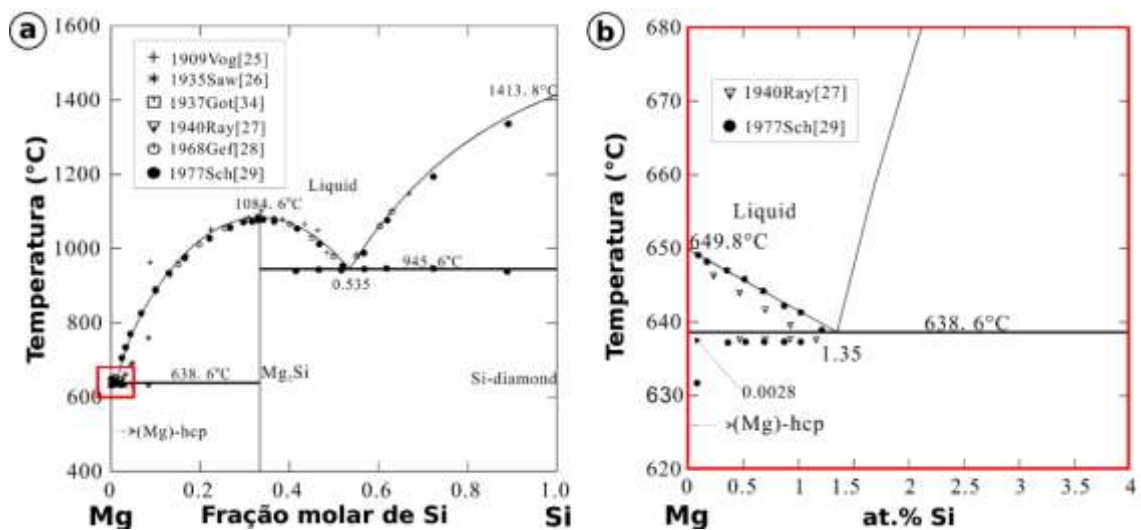


Figura 2-14: Diagrama de Fase Mg-Si, comparação entre dados experimentais e diagrama de fase modelado sem a ocorrência do intervalo de miscibilidade na fase líquida assistida pelo uso da equação de Kaptay, adaptado de [80]: (a) uma visão geral e (b) detalhamento do ponto eutético na extremidade rica em Mg.

Por fim, no mais recente trabalho a respeito do sistema Mg-Si, Schick *et al.* [86] utilizando ferramentas da física do estado sólido, como teoria do funcional da densidade (DFT) e aproximação quasi-harmônica, em conjunto com o método CALPHAD, propõem uma nova descrição termodinâmica do sistema em questão. Neste estudo, a investigação teórica foi complementada com dados experimentais obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e comparados, com grande concordância, com os dados experimentais previamente publicados. Os resultados do modelamento termodinâmico originário deste estudo estão resumidos na Figura 2-15.

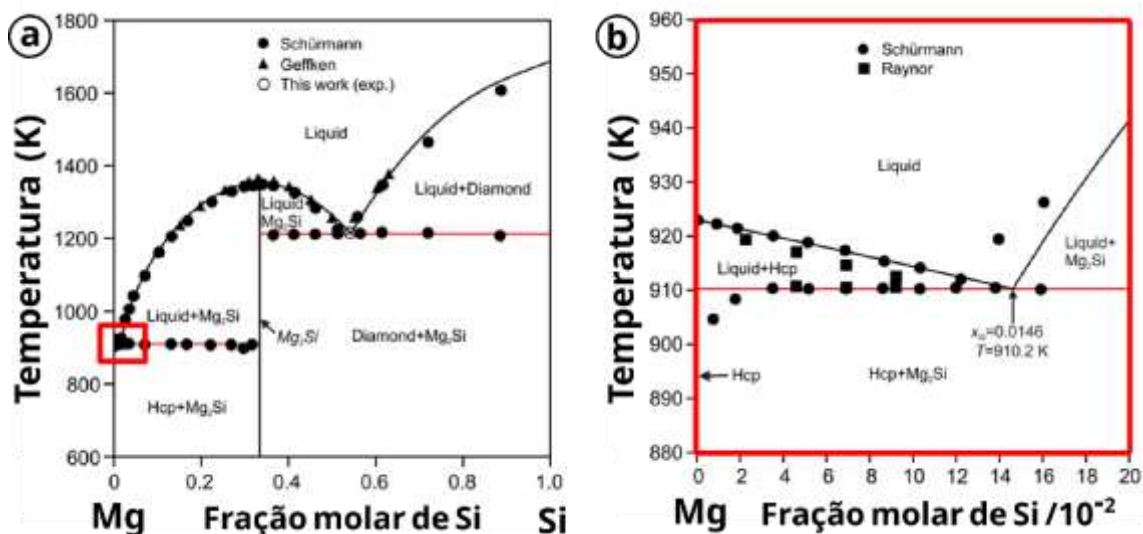


Figura 2-15: Diagrama de Fase Mg-Si, comparação entre dados experimentais e diagrama de fase modelado sem a ocorrência do intervalo de miscibilidade na fase líquida assistida por ferramentas teóricas da física do estado sólido associado ao método CALPHAD, adaptado de [86]: (a) uma visão geral e (b) detalhamento do ponto eutético na extremidade rica em Mg.

Resumindo, a dificuldade na determinação final do sistema Mg-Si se deve em parte às dificuldades experimentais causadas pela soma da alta reatividade e pressão de vapor da fase Mg, associado a alta temperatura de fusão das fases Si e Mg_2Si [86]. Estas mesmas dificuldades afetam também o processamento de tais ligas, tornando indispensável o desenvolvimento do procedimento experimental adequado.

Tendo em vista todo o histórico do desenvolvimento do diagrama de fases do sistema Mg-Si, conforme exposto sucintamente anteriormente, e considerando que ainda existem inconsistências entre a temperatura de fusão da fase Mg_2Si , quando são comparados os resultados do trabalho mais recente [86] ($1072,85^\circ C$ experimental e $1077,35^\circ C$ calculado) com aqueles do Handbook de referência [79] ($1102^\circ C$ experimental), foi essencial a definir os dados pelos quais este Doutorado se baseou em seu desenvolvimento.

Fundamentando-se nos argumentos expostos no trabalho mais recente encontrado até então [86], os valores utilizados neste Doutorado quanto ao ponto eutético do extremo rico em Mg do sistema Mg-Si concordarão com os valores

modelados em [86], e exibidos na Figura 2-15; ou seja ($L \rightarrow Mg + Mg_2Si$) ocorre na composição 1,46 % atômica de Si ou 1,68%Si em 637,05°C; sendo desprezadas, tanto a solubilidade de Mg em Si quanto a de Si em Mg.

2.5.2.3 Microestruturas das ligas de Mg-Si: morfologia das fases e caminho de solidificação

Pan, Liu e Yang, em [87], abordam o entendimento das ligas Mg-Si a partir da perspectiva microestrutural. Neste estudo são analisadas as morfologias das fases e do microconstituente eutético presentes em amostras da liga Mg-8%Si (hipereutética) na condição fundida. Estes autores revelam que a microestrutura da liga é formada por dendritas (de aspecto facetado) compostas por Mg_2Si , partículas poligonais compostas por Mg_2Si , halos compostos por Mg que circundam as partículas poligonais e dendritas de Mg_2Si (nomeado pelos autores como Mg sub-primário) e microconstituente eutético com morfologia fibrosa (fibras compostas por Mg_2Si e matriz composta por Mg).

A fim de exemplificar, na Figura 2-16 estão expostas imagens da microestrutura característica da liga Mg-8%Si, produzidas por microscopia ótica (a e b) e por elétrons secundários, (c), com devido destaque para as morfologias citadas, extraídas de [87].

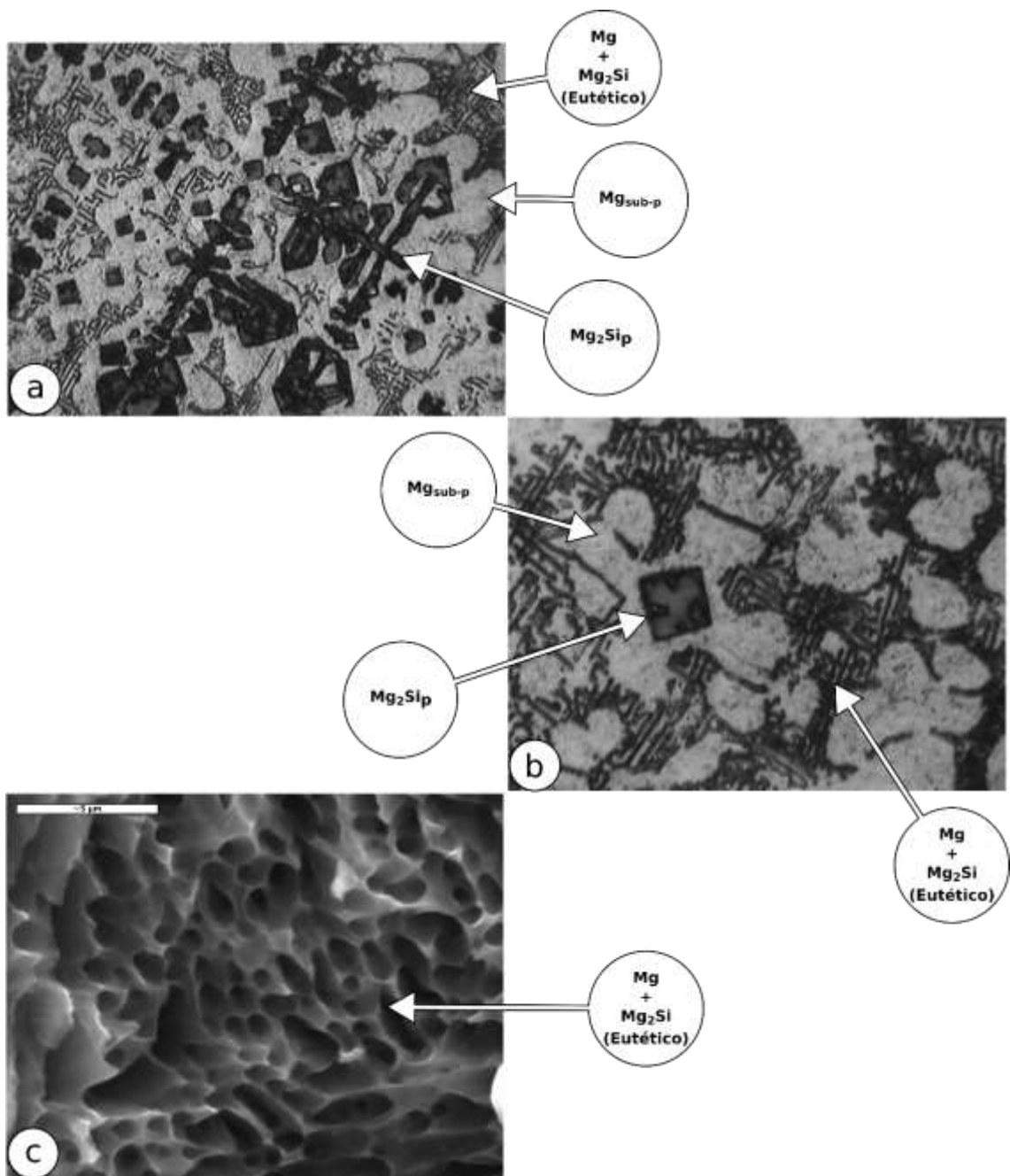
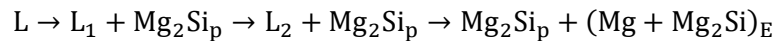


Figura 2-16 - Morfologias das fases e microconstituintes presentes na liga Mg-8%Si, obtidas por microscopia ótica (a e b) e por elétrons secundários (c). extraídas de [87].

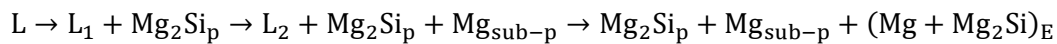
Ainda em [87], Pan, Liu e Yang explicam que em condições de equilíbrio, a microestrutura esperada seria constituída de partículas ou dendritas de Mg₂Si primário, Mg₂Si_p, envoltas pelo microconstituente eutético, (Mg₂Si + Mg)_E. Contudo, fora do equilíbrio, situação desenvolvida nas condições de solidificação das amostras analisadas, a microestrutura indica a formação inicial de partículas

ou dendritas de Mg_2Si primário, Mg_2Si_p , seguido da formação de halos constituídos de Mg nas superfícies destas primeiras (classificado pelos autores como Mg sub-primário Mg_{sub-p}). O crescimento dos halos é acompanhado da continuação de formação de partículas ou dendritas de Mg_2Si (dependendo da composição local), e por fim forma-se o microconstituente eutético, $(Mg_2Si + Mg)_E$.

A fim de tornar mais claro, nas Equação 2-15 e Equação 2-16 estão expostos os caminhos de solidificação das ligas Mg-Si hipereutéticas nas condições em equilíbrio e fora do equilíbrio, respectivamente, extraído de [87].



Equação 2-15



Equação 2-16

Os autores argumentam que a formação dos halos de Mg sub-primário é resultado da associação do enriquecimento em Mg nas áreas adjacentes ao Mg_2Si primário em formação e da difusividade relativamente lenta dos átomos de Mg no líquido adjacente. Estas condições concomitantes geram condições locais de formação de Mg, fugindo assim do esperado no equilíbrio. A composição microestrutural é esperada entre a composição eutética e a composição estequiométrica da fase Mg_2Si (aproximadamente 36,62%Si).

No intervalo hipoeutético, entre a composição eutética e o Mg puro, a morfologia é constituída pela fase primária rica em Mg, na forma de dendritas, envolvida pelo microconstituente eutético $(Mg_2Si + Mg)_E$.

Na Figura 2-17 é possível ver uma microestrutura hipoeutética típica das ligas Mg-Si, extraída de [88].

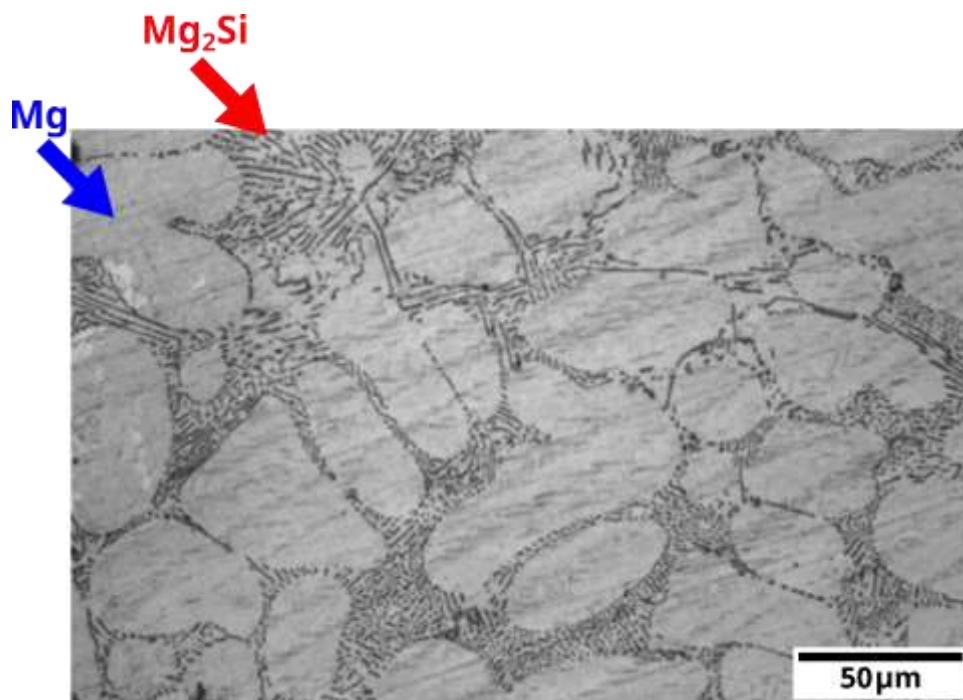


Figura 2-17 - Microestrutura característica da liga hipoeutética Mg-0,6%Si, extraído de [88]

Por fim, é necessário destacar uma consideração sobre o microconstituente eutético ($\text{Mg}_2\text{Si} + \text{Mg}$)_E. Embora em [87] possamos ver uma estrutura eutética com morfologia fibrosa relativamente regular, é possível obter estruturas mais irregulares devido à diferença na estrutura de interface de crescimento sólido-líquido das fases constituintes do eutético, Mg (interface rugosa) e Mg_2Si (interface facetada), comprovadas microestruturalmente em [87, 88].

Nessas condições é observado o atraso da fase facetada em relação à rugosa durante o avanço da interface sólido-líquido do microconstituente no processo de solidificação, gerando assim a irregularidade morfológica à medida que a fase atrasada (facetada) deve preencher os espaços livres deixados pela fase adiantada (rugosa) [41].

Somando a essa característica intrínseca do material, variáveis térmicas de solidificação, como velocidade de crescimento, gradiente térmico e taxa de resfriamento, também podem induzir quebra na regularidade da morfologia resultante do microconstituente [41].

2.5.2.4 Influência do silício nas propriedades das ligas Mg-Si

Uma vez que o Mg_2Si é a única fase estequiométrica formada em equilíbrio no sistema Mg-Si, cabe a exposição de algumas de suas características. Essa fase é dura (4,07 GPa [89]) e notadamente frágil, levando a uma redução na ductilidade das ligas Mg-Si com o aumento de sua proporção, podendo até mesmo produzir sítios de nucleação de trincas, como sugerido pelos resultados observados nas ligas Mg-Si hipereutéticas, em [90].

Por outro lado, a precipitação *in situ* do Mg_2Si , de forma refinada e bem distribuída, consegue efetivamente aumentar a resistência mecânica [5, 91]. Tal afirmação pode ser constatada através dos resultados obtidos por Gu *et al.* em [92] e por Mabuchi, Kubota e Higashi, em [90].

No estudo desenvolvido por Gu *et al.* [92], a análise comparativa das ligas Mg-1%X (com X= Al, Ag, In, Sn, Y e Zr) em termos de resistência mecânica revelou que, dentre os elementos estudados e quantidade de liga, o Si apresentou a maior eficiência no aumento do limite de escoamento (aproximadamente 80 MPa) e limite de resistência a tração (aproximadamente 195 MPa) e deformação na fratura (aproximadamente 15%) na condição fundida.

A fase Mg_2Si ainda é caracterizada pela baixa densidade ($1,99 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), baixo coeficiente de expansão térmica ($7,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), rigidez razoável (120 GPa) e alta temperatura de fusão [5, 87]. Devido a esta estabilidade térmica, é creditado às partículas de M_2Si o aumento da resistência ao escorregamento de grãos em altas temperaturas [9].

Outro aspecto a ser ressaltado é a baixíssima solubilidade dessa fase na temperatura próxima ao ponto de fusão do Mg, tornando difícil a obtenção de uma dispersão refinada de precipitado através de tratamento térmico de envelhecimento [90].

Fora do estado de equilíbrio, Andersen *et al.*, em [93], observaram e caracterizaram a fase metaestável β'' (Mg_5Si_6) formada em ligas Al-Mg-Si, possibilitando desta forma a ocorrência da mesma no sistema Mg-Si.

Sob perspectiva microestrutural, ainda é atribuído ao Si a capacidade de refinamento de grão [9].

Wang et al., em [9], mencionam que as ligas Mg-Si usualmente apresentam baixa ductilidade quando na condição fundida e creditam este comportamento à presença da fase Mg_2Si com morfologia de blocos poligonais grosseiros na microestrutura, característico de ligas hipereutéticas, e escrita chinesa (morfologia atribuída pelos autores ao microconstituente eutético), caracteristicamente frágil.

Hu et al., em [94], complementam a explicação deste comportamento conferindo às essas partículas grosseiras uma capacidade de concentração de tensão que, em condições críticas, podem iniciar uma falha prematura em amostras de Mg-Si submetidas à esforços de tração. Objetivando exemplificar esse fenômeno, na Figura 2-18 são exibidas duas micrografias referentes às ligas Mg-18%Si (a) e Mg-21%Si (b) em que é possível ver fraturas em partículas de Mg_2Si . Isso é resultado das concentrações de tensão geradas durante ensaios de tração, extraído de [90].

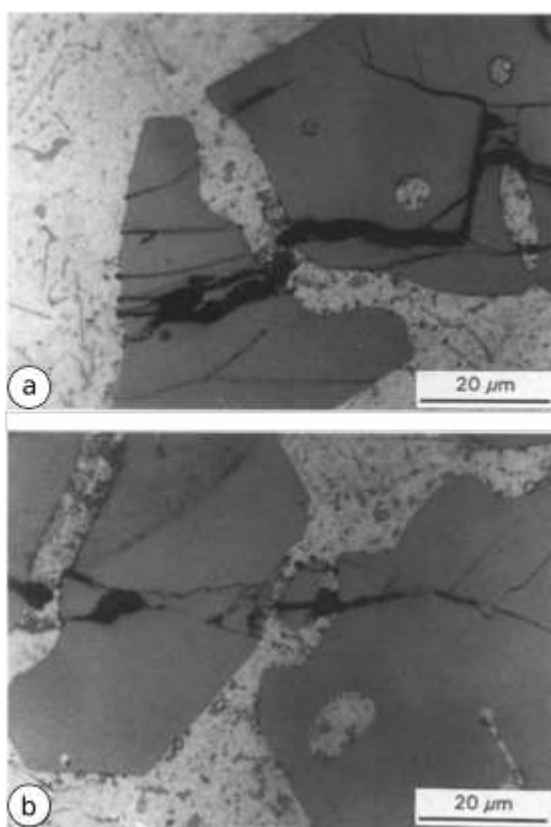


Figura 2-18 - Fratura em partículas Mg_2Si resultante de acúmulo de tensão nas ligas Mg-18%Si (a) e Mg-21%Si (b), extraído de [90].

Por outro lado, Hu et al., em [94], destacam que a ocorrência de partículas grandes de Mg_2Si atua na elevação da dureza das amostras, analisada através de ensaios de microdureza Vickers. Os autores esclarecem que estes resultados podem ser atribuídos a dois mecanismos. No primeiro, as partículas rígidas e grandes de Mg_2Si aumentam a dureza da liga por si mesmas, ou endurecimento por segunda fase. No segundo, as partículas induzem o aumento da resistência da matriz nas regiões adjacentes através do acúmulo de discordâncias.

Ainda em [94] Hu *et al.* ao analisar ligas $Mg-x\%Si$ (com $x= 0; 0,3; 0,8$ e $2,3$) na condição como fundida, apontam que a composição ótima no que se refere às propriedades mecânicas em tração é de $Mg-0,8\%Si$, considerando as composições analisadas. Nesta liga o limite de escoamento (52 MPa), o limite de resistência a tração (152 MPa) e a deformação na ruptura (9,5%) apresentam um pico que não foi igualado em nenhuma das outras ligas estudadas. Paralelamente, os resultados dos ensaios de tração e de microdureza Vickers indicam que o aumento do módulo elástico assim como a dureza crescem à medida que a proporção de Si aumenta, considerando as composições analisadas.

Wang et al., em [9], revelam que as propriedades mecânicas assim como o comportamento em corrosão podem ser melhoradas pelo refinamento estrutural. Os autores destacam que o refinamento da microestrutura da fase Mg_2Si através da adição de um terceiro elemento é o objetivo de muitos estudos.

Em relação ao comportamento em corrosão Wang et al., em [9], esclarecem que no caso de ligas de Mg, a matriz constituída de Mg usualmente atua como ânodo, ou seja, sofre o processo de oxidação, em relação à segunda fase ou componente.

Desta maneira, as fases secundárias podem atuar como uma barreira capaz de retardar a corrosão quando elas se apresentam em quantidade suficiente para a formação de uma estrutura de rede, ou, dependendo da morfologia apresentada, atuarem como cátodo, acentuando o processo de micro corrosão galvânica na interface com a matriz de Mg e provocando a aceleração da taxa de corrosão do material.

Nas ligas do sistema Mg-Si o Si, presente na fase Mg₂Si, retarda o processo de corrosão devido à estabilização do filme de óxido sobre o material. De forma mais específica, a alta concentração de Si sobre a fase Mg₂Si proporciona a formação de SiO₂, o qual se associa com o filme de Mg(OH)₂, fruto da corrosão da matriz, dando origem a uma mistura de compostos mais estáveis e compactos, provocando o aumento da resistência à corrosão [95, 96].

Esse fenômeno de aumento de resistência à corrosão pode ser associado ao refinamento do Mg₂Si primário, assim como naquele contido no microconstituente eutético, pelo melhoramento da distribuição de Mg₂Si no material, bem como no aumento da fração de Mg₂Si [95–97]. Um exemplo disso pode ser visto em [98], onde o aumento da concentração de Mg₂Si primário em uma liga com composição nominal igual à Mg-8%Si resultou em um aumento considerável da resistência à corrosão em PBS (Phosphate Buffer Solution) a 37 °C.

Por outro lado, considerando que a corrosão nessas ligas se inicia preferencialmente na interface entre Mg e Mg₂Si, a presença de Mg₂Si como partículas primárias grosseiras ou com morfologia tipo escrita chinesa no microconstituente eutético leva à redução da resistência à corrosão, decorrente da acentuação do impacto da corrosão micro galvânica local ao longo de interfaces maiores entre Mg e Mg₂Si [99–101].

2.6 Sistemas ternários Mg-Si-X

Conforme destacado por Wang et al., em [9], uma opção para aprimorar as propriedades mecânicas das ligas Mg-Si consiste na adição de um terceiro elemento. Dentre os elementos possíveis para esta adição, destaca-se o Zn pelo seu efeito tanto no melhoramento das propriedades mecânicas quanto na resistência à corrosão.

2.6.1 Influência do zinco nas propriedades das ligas Mg-Si

Com o objetivo de compreender a influência da adição de zinco em ligas Mg-Si, sob a perspectiva morfológica e mecânica, Zhang *et al.* em [88] estudaram as ligas Mg-0,6%Si-x%Zn (com $x = 0; 0,5; 1,3; 1,5$ e $1,6$).

Os autores notaram que a porcentagem de 0,5% Zn já foi suficiente para o refinamento do Mg_2Si eutético, modificando a morfologia de lamelar (morfologia pela qual os autores classificam o microconstituente eutético sem modificação) para fibras finas, enquanto as dendritas de Mg não apresentaram alterações dimensionais significativas [88].

Considerando a microestrutura da liga Mg-0,6%Si-0,5%Zn como referência, elevação da porcentagem de Zn para 1,3 não levou a alterações morfológicas significativas. No entanto, o aumento das porcentagens para 1,5% e 1,6% provocou a alteração morfológica da fase Mg_2Si para escrita chinesa e a formação de pequena quantidade da fase MgZn na matriz de Mg, mesmo que a solubilidade de Zn em Mg em temperatura ambiente, em condições de equilíbrio seja de aproximadamente 2% [88]. Os autores em [88] ainda esclarecem que nenhuma fase ternária ou binária entre Zn e Si foi detectada

Paralelamente Zhang *et al.*, em [102], ao estudar a liga Mg-0,6%Si-1,5%Zn, embora tenham observado a formação de reduzida fração da fase MgZn, não relatam a modificação morfológica do Mg_2Si para escrita chinesa como em [88]. No caso do estudo [102], foi observado que a adição de 1,5%Zn levou a formação de um Mg_2Si eutético refinado, com morfologia de pontos e pequenas barras.

Na Figura 2-19 é possível observar a variação da morfologia do eutético composto de Mg e Mg_2Si pelo efeito do Zn, passando de lamelar para estrutura fibrosa refinada e, por fim, para a morfologia do tipo escrita chinesa, assim como a ocorrência da fase MgZn, conforme imagens extraídas de [88].

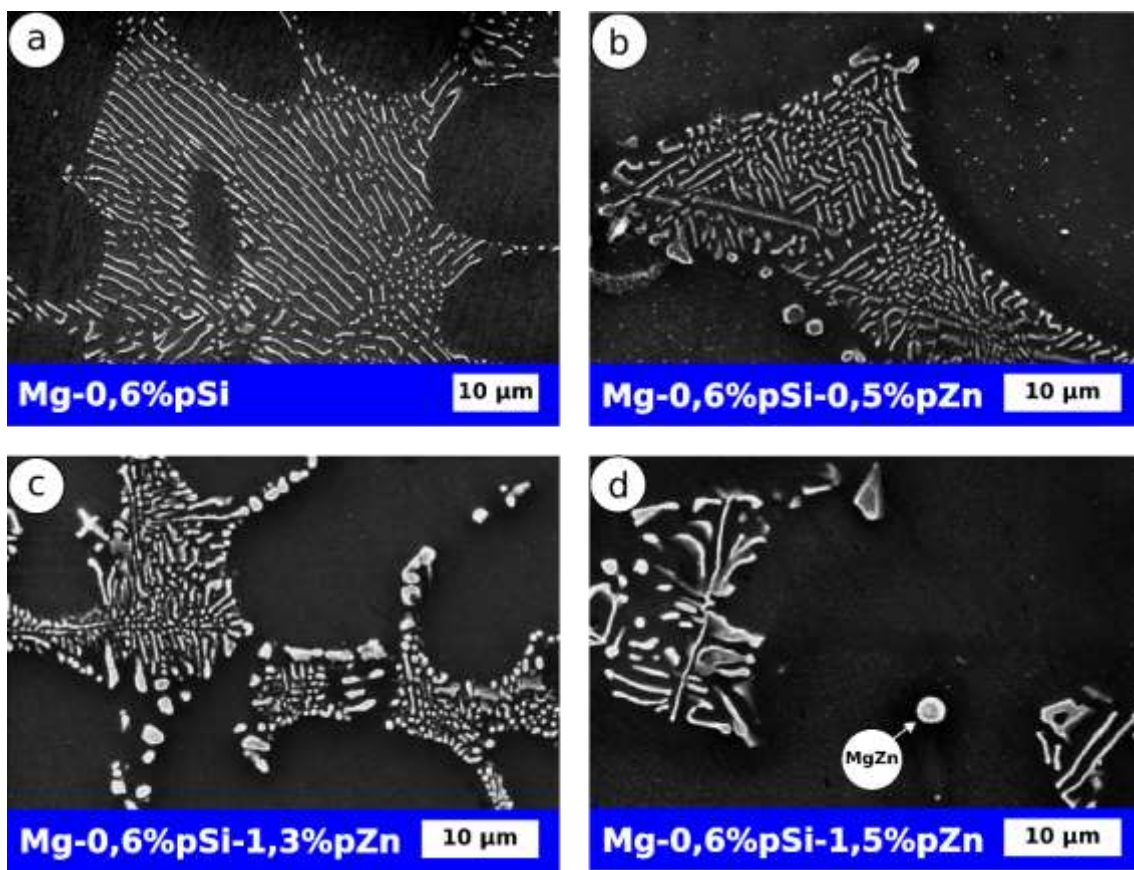


Figura 2-19 – Variação da morfologia do microconstituente eutético Mg_2Si pela adição de Zn e surgimento da fase MgZn. Imagens, produzidas por MEV, extraídas de [88]. (a) Mg-0,6%Si; (b) Mg-0,6%Si-0,5%Zn; (c) Mg-0,6%Si-1,3%Zn e (d) Mg-0,6%Si-1,5%Zn.

Ainda em [88] Zhang *et al.* esclarecem que, de forma geral, o refinamento da fase Mg_2Si pode ser atribuído a dois possíveis mecanismos, nucleação heterogênea ou super-resfriamento constitucional.

No caso das ligas Mg-Si-Zn, é desconsiderada a possibilidade de nucleação heterogênea pois a fase formada MgZn, e candidata à agente de nucleação, se forma em temperatura inferior à fase Mg_2Si [88].

Por outro lado, o crescimento de cristais Mg_2Si é significativamente influenciado pela quantidade de Zn no líquido, tendo em vista a sensibilidade às condições de solidificação que as ligas com caráter de crescimento facetado apresentam [88]. Mais especificamente, durante o crescimento das partículas Mg_2Si , Zn é rejeitado e se concentra na frente da interface sólido-líquido que avança, formando um super-resfriamento constitucional intenso. Este fenômeno, por sua vez, pode restringir o crescimento e promover a nucleação do Mg_2Si ,

promovendo desta forma a modificação morfológica mesmo em teores baixos de Zn [88, 103].

Além desse mecanismo Maleki *et al.* em [103] argumentam que durante o processo de solidificação alguns átomos de Zn podem ser adsorvidos aos planos cristalinos do Mg_2Si , acarretando distorções nos planos cristalinos e alteração na energia superficial, o que afeta o crescimento normal do cristal, fenômeno chamado de “envenenamento”.

Jiang *et al.* em [104], ao estudarem o efeito da adição de Y no sistema Mg-Si, argumentam que essas alterações no crescimento do cristal de Mg_2Si devido ao envenenamento, em casos mais intensos, podem levar à formação de planos de maclas ou múltiplos planos de maclas, e acelerar o crescimento da divisão e ramificação no plano cristalino.

Comportamento semelhante ao que ocorre no sistema Mg-Si-Zn em concentrações maiores de Zn, igual ou maior que 1,5% (considerando os resultados de [88]) ou maior que 1,5% (considerando os resultados de [102]), onde ocorre o fenômeno de modificação exagerada gerando, em vez de fibras pequenas, Mg_2Si em formato de escrita chinesa [88].

Na Figura 2-20 é possível ver um esquema representativo do mecanismo de refinamento microestrutural da fase Mg_2Si em sistema Mg-Si por ação do Zn, baseado em [88, 103]

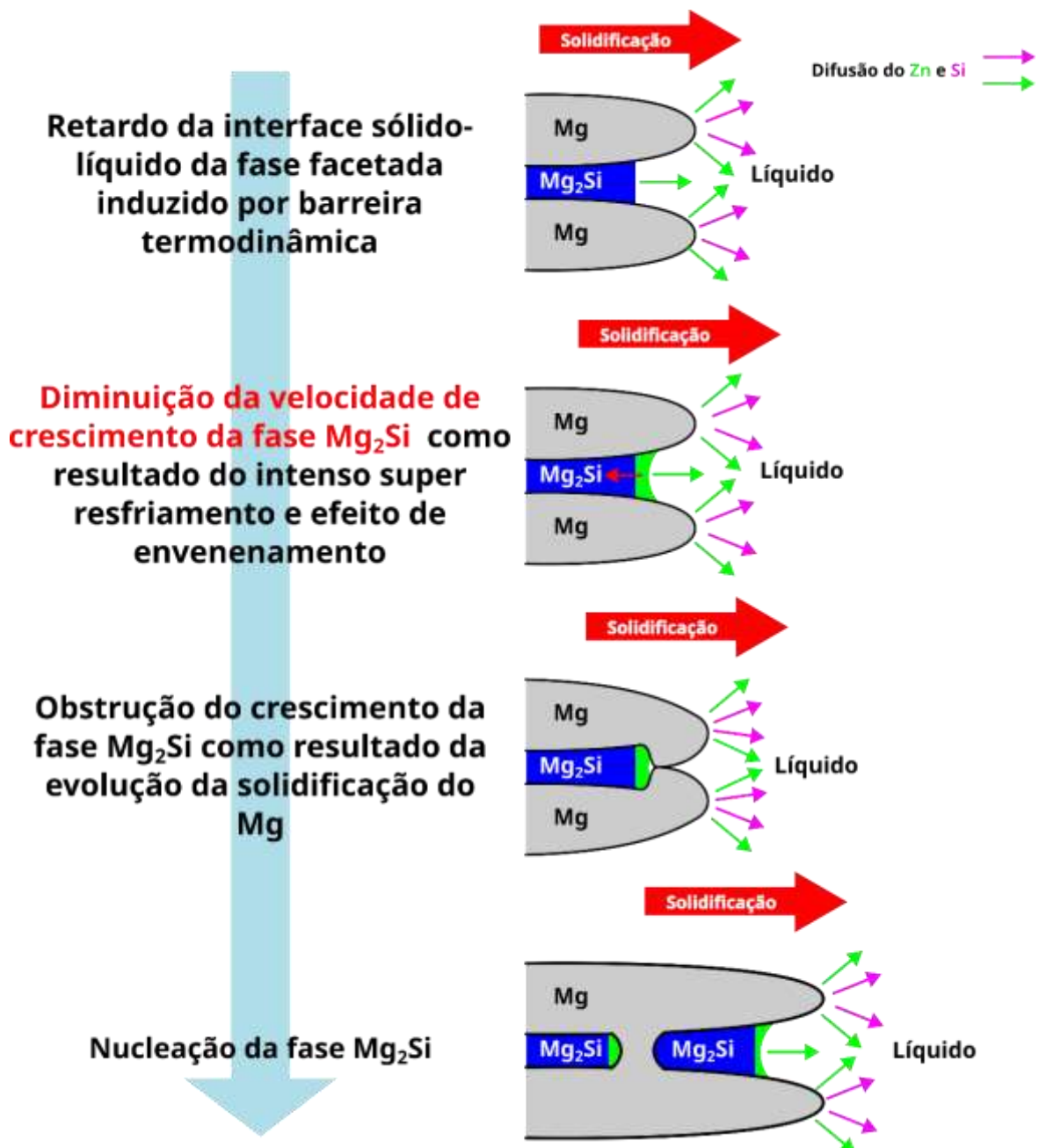


Figura 2-20 - Esquema representativo do mecanismo de refinamento microestrutural da fase Mg_2Si em sistema Mg-Si por ação do Zn, baseado em [88, 103]

Considerando as propriedades mecânicas sob tração expostas em [88], a adição de 0,5% de Zn aumentou o limite de resistência à tração (aproximadamente de 160 MPa para 180 MPa) e aumentou o alongamento (deformação na ruptura de aproximadamente de 6% para 13%). Não foram observadas mudanças passíveis de consideração no limite de escoamento

(aproximadamente 60 MPa) das amostras na condição como fundida, em relação à liga Mg-0,6%Si.

A elevação da quantidade de Zn, em relação à 0,5%, levou a uma leve melhora nos valores de limite de resistência à tração e deformação na ruptura, mantendo o limite de escoamento em um mesmo patamar até o valor de 1,5%Zn. Nesta composição, Mg-0,6%Si-1,5%Zn, o limite de resistência a tração foi de 195 MPa e o alongamento foi de 15%, em valores aproximados. Valores os quais são semelhantes aos obtidos em [102] para mesma liga, a saber limite de resistência à tração de 183 MPa, limite de escoamento de 54 MPa e deformação na ruptura de 14%.

Adições superiores à 1,5%Zn levaram a deterioração de todas as propriedades mecânicas em tração, em relação aos valores obtidos para a liga Mg-0,6%Si-1,5%Zn [88].

Esses resultados indicam que a alteração morfológica do eutético para pequenas barras, fibras e pontos, gerada pela adição de Zn, alteram significativamente as propriedades mecânicas sob tração, com destaque para o aumento da ductilidade. Ainda em [102], esclarece-se que o efeito prejudicial do MgZn na ductilidade da liga Mg-0,6%Si-1,5%Zn foi limitado pela baixa fração volumétrica e a morfologia em forma de partículas de pequeno tamanho.

Contudo os autores em [88], baseados na mudança de tendência nas propriedades mecânicas, sugerem a limitação da porcentagem de Zn em valores inferiores à 1,5%.

Sob o ponto de vista do comportamento de corrosão, os resultados expostos em [102] demonstram que, em comparação com a liga Mg-0,6%Si, a adição de 1,5%Zn levou à alteração do potencial de corrosão da liga (de -1,727 V para -1,630V) e uma redução da taxa de corrosão (de 0,38 mg.cm⁻²dia⁻¹ para 0,15 mg.cm⁻²dia⁻¹). Zhang et al., [102], argumentam que esse aumento na resistência à corrosão se deve ao refinamento da fase Mg₂Si e à dissolução de Zn na matriz de Mg, responsável pelo aumento do valor do potencial de corrosão (ou seja, diminuição da tendência à corrosão).

Em vista dessas informações, é possível concluir que o Zn é um elemento efetivo no melhoramento das propriedades mecânicas e resistência à corrosão

das ligas Mg-Si desde que seja respeitado o limite de Zn para a liga em questão, sendo, por exemplo, no caso da liga Mg-0,6%Si de até 1,5%Zn. Contudo, uma vez que não foram explicitados os parâmetros térmicos de solidificação de forma quantitativa, esse limite composicional carece de mais estudos a fim de ser determinado com maior precisão, validando uma análise de propriedades decorrentes da escala dendrítica e da taxa de resfriamento imposta na solidificação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimento experimental

A metodologia utilizada na realização deste Doutorado pode ser descrita pelas seguintes etapas:

1. Investigação das composições mais promissoras para ligas à base de Mg em termos de propriedades mecânicas, do comportamento em corrosão e do papel fisiológico dos elementos de liga, como uma forma indireta de indicação de biocompatibilidade, a partir dos dados contidos na literatura;
2. Produção de ligas-mãe Mg-Si a partir de matérias primas com pureza comercial em forno de indução à vácuo (“*Vacuum Induction Melting - VIM*”) com atmosfera protetiva composta de Argônio;
3. Avaliação composicional das ligas-mãe através de análise por fluorescência de raios-X (FRX);
4. Produção das ligas de interesse, Mg-0,6%Si, Mg-1,3%Si e Mg-1,7%Si, Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn, a partir de refusões e correções composicionais das ligas-mãe em forno VIM com atmosfera protetiva composta de argônio;
5. Confirmação das composições químicas das ligas de interesse produzidas por FRX.
6. Determinação da temperatura *liquidus* (T_L) por meio da utilização do diagrama de fases contido em [86], para o caso das ligas binárias Mg-Si e por meio de cálculos termodinâmicos através do software Pandat e o banco de dados PanMagnesium, para o caso das ligas ternárias Mg-Si-Zn;
7. Produção dos lingotes das ligas de interesse através de solidificação direcional de forma ascendente em condições transiente de extração de calor auxiliado por proteção atmosférica do banho metálico através da utilização de fluxo salino;
8. Caracterização macroestrutural dos lingotes das ligas Mg-Si e Mg-Si-Zn;
9. Análise dos dados térmicos a fim de determinar as variáveis térmicas, tais como taxa de resfriamento, velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*

- e gradiente térmico, de cada experimento de solidificação direcional nas posições referentes a cada termopar disposto ao longo de todo o lingote;
10. Caracterização microestrutural e medição dos espaçamentos dendríticos secundários e celulares (λ_2 , λ_C) de amostras referentes às posições dos termopares ao longo de cada lingote;
 11. Caracterização mecânica através de ensaios de tração para determinação da resistência à tração (σ_u), limite de escoamento (σ_y) e deformação de ruptura (δ) de corpos de prova em triplicata de 7 posições distintas ao longo de cada lingote;
 12. Determinação das inter-relações experimentais entre os parâmetros microestruturais, os parâmetros térmicos e as propriedades mecânicas;
 13. Caracterização da corrosão de duas condições de solidificação da liga Mg-0,6%Si-2%Zn através de uma metodologia envolvendo técnicas eletroquímicas não destrutivas, quais sejam: resistência à polarização linear (LPR) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) espaçadas entre si por períodos de potencial de circuito aberto por 7 dias em SBF, seguido do ensaio destrutivo de polarização potenciodinâmica (PP);
 14. Caracterização morfológica da fase MgZn nas ligas Mg-0,6%Si-2%Zn (0,48°C/s) e Mg-0,6%Si-3%Zn (0,44 °C/s, 0,85 °C/s e 1,44 °C/s) através de análise por microtomografia de raios-X auxiliado por avaliação computacional mediante um conjunto de ferramentas morfométricas propostas, e de análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com auxílio da técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX).

A descrição das etapas deste trabalho pode ser visualizada, de forma geral, na Figura 3-1.

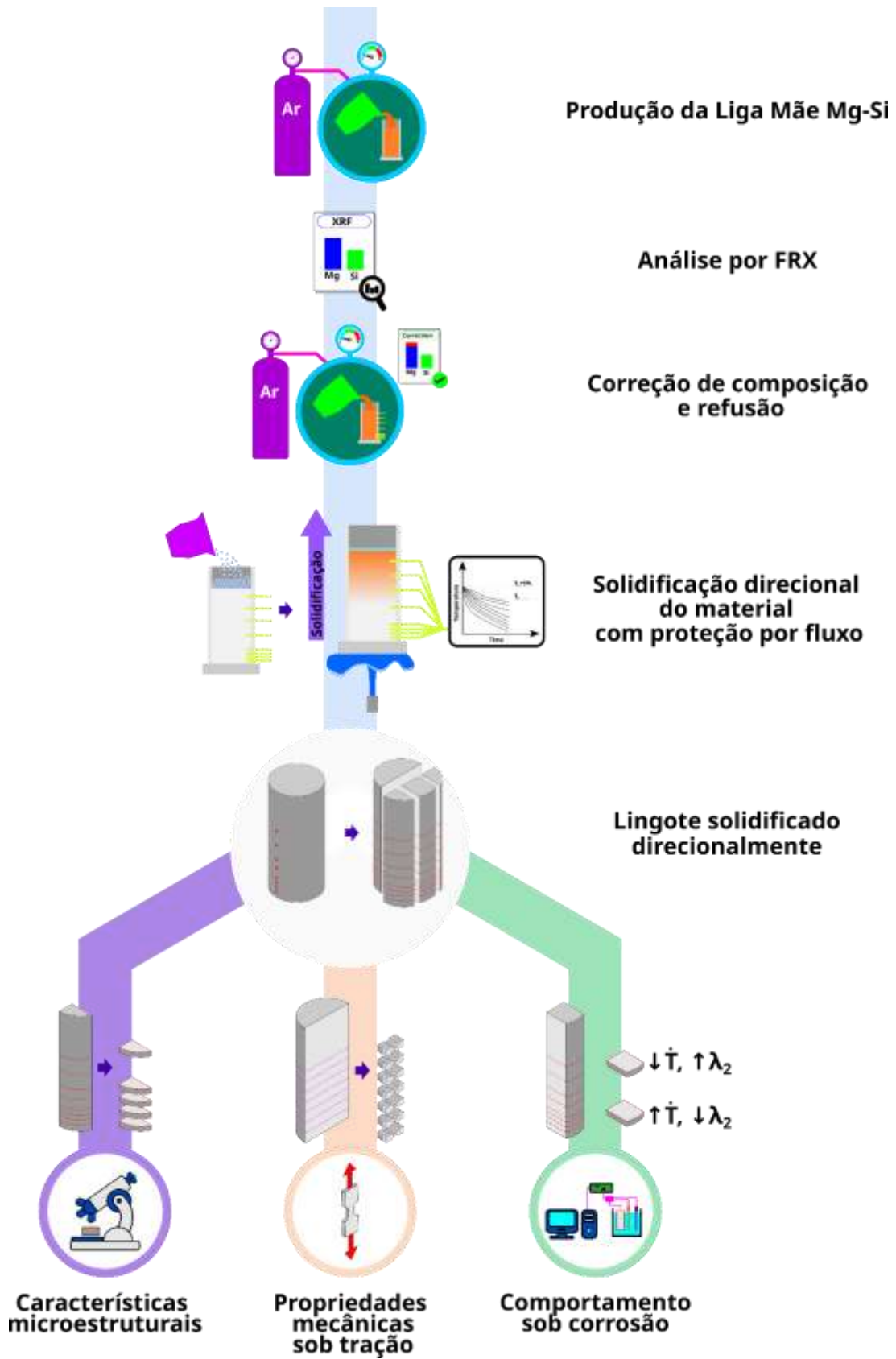


Figura 3-1 - Fluxograma do procedimento experimental.

3.2 Preparação das ligas e técnica de solidificação

A escolha das ligas baseou-se, no caso das ligas binárias Mg-Si, no objetivo de obtenção de duas ligas binárias hipoeutéticas com diferentes teores de Si e uma liga com composição próxima da eutética, lembrando que foi utilizado como referência a concentração eutética de 1,68%Si, [86]. No caso das ligas ternárias Mg-Si-Zn, foi considerado o teor de Si igual a 0,6%Si, uma vez que é uma porcentagem otimizada utilizada em outros trabalhos na literatura, e os teores de Zn de 2 e 3%, pois são os limites do intervalo de composição ótimo para o caso das ligas binárias Mg-Zn, [69].

A preparação das ligas de interesse (Mg-0,6%Si, Mg-1,3%Si e Mg-1,7%Si, Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn) teve início com a utilização da serra de fita horizontal com refrigeração à água (Starrett, modelo S3220-H2) no corte das quantidades dos metais primários necessários, tanto para a produção das ligas mãe Mg-Si, quanto para a correção e obtenção das composições finais das ligas.

Neste processo foi utilizado uma balança de precisão (Toledo, modelo AB-2040 Mettler) com carga máxima de 210 g e carga mínima 0,10 g.

As composições dos metais primários, assim como Si britado utilizado neste estudo estão presentes na Tabela 3-1. Cabe destacar que o Mg utilizado foi originário de uma doação por parte da empresa Rima Industrial (Unidade Bocaiúva).

Tabela 3-1 - Composição, em porcentagem mássica, das matérias primas utilizadas na fabricação das ligas Mg-0,6%Si, Mg-1,3%Si e Mg-1,7%Si, Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn, dados providos pelos fornecedores.

Elemento (% em massa)	Mg	Silício	Zinco
Mg	99.84	-	-
Zn	0.01	-	99.996
Si	0.008	98.89	-
Al	0.09	0.25	0.0001
Cu	0.0022	-	0.0002
Mn	0.05	-	-
Fe	0.0015	0.49	0.0001
Ti	-	-	-
Cr	-	-	-
Sn	-	-	0.0001
Cd	-	-	0.0006
Ca	0,000	0.31	-
C	-	0.05	-
P	-	0.009	-
Pb	0,000	-	0.0026
Zr	0,000	-	-
Ni	0.0003	-	-
Impurezas	-	-	0.0003

A alta reatividade apresentada pelo Mg e suas ligas demandou maiores cuidados no processamento, assim como no controle de composição química. Por isso, no presente estudo foram produzidas ligas mãe Mg-Si com composição

próxima à eutética (Mg-1,68%Si, [86]) a fim de facilitar a integração do Si na liga e diminuir o tempo de homogeneização no estado líquido.

Outras medidas tomadas para controle do processo foi o controle do tamanho dos fragmentos utilizados de Si britado, ajuste do tempo de homogeneização da liga em estado líquido e dos parâmetros do forno.

O controle composicional das ligas-mãe, assim como das ligas binárias e ternárias de interesse, produzidas pelas correções nas composições destas ligas-mãe, foi realizado através de FRX (Shimadzu, modelo EDX-720) em 3 pontos diferentes dos lingotes.

As produções dessas ligas, tanto as ligas-mãe quanto as de interesse, foram realizadas em forno VIM (GCA *Vaccum Industries*), usando Argônio (99,5%) para as limpezas e como atmosfera protetiva no processo de fusão e um cadinho de grafite (Carbono Americana, cadinho em formato cilíndrico feito sob medida em grafite de alta densidade com 105 mm de diâmetro externo, 15 mm de espessura e 140 mm de profundidade).

Os parâmetros de processo otimizados, obtidos no presente Doutorado, para a elaboração das ligas-mãe e de interesse, assim como a massa dos fragmentos de Si utilizados na produção das ligas-mãe se encontram na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 - Variáveis otimizadas do processo de fusão das ligas de interesse Mg-Si e Mg-Si-Zn, e suas ligas-mãe.

Variáveis de processo de fusão em forno VIM	
Frequência utilizada	3000 Hz
Potência	18 kW
Número de limpezas (vácuo + adição de argônio)	4
Tempo até a fusão (em média)	8 min
Tempo de homogeneização no estado fundido na preparação das ligas-mãe Mg-Si (em média)	8 min
Tempo de homogeneização no estado fundido na preparação das ligas Mg-Si e Mg-Si-Zn (em média)	1 min
Peso médio dos fragmentos de Si (produção da liga-mãe)	0,5 g

Considerando estas condições experimentais otimizadas, descritas na Tabela 3-2, foi observada uma taxa de retenção em liga do Si a ser fundido de aproximadamente 80%. A reprodutibilidade desses valores pode ser observada na Tabela 3-3. A introdução do Zn foi realizada seguindo as massas requisitadas pelas estequiometrias das ligas ternárias de interesse.

Tabela 3-3 - Relação entre Si adicionado e Si medido por FRX das ligas-mãe Mg-Si.

Experimento	Composição adicionada para a fusão (% em massa)	Composição final obtida em FRX da pré-liga (% em massa)
6	1,983	1,519
7	1,983	1,618
8	1,984	1,700
11	1,980	1,592
12	1,980	1,591
13	1,979	1,547
14	1,981	1,636

Uma vez produzido o montante de liga das composições de interesse, a saber Mg-0,6%Si, Mg-1,3%Si e Mg-1,7%Si, Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn, foram determinadas as temperaturas *liquidus* (T_L) de cada liga através de dados contidos na literatura [86] para o caso das ligas binárias Mg-Si; e por meio de cálculos termodinâmicos através do software Pandat e o banco de dados PanMagnesium, para o caso das ligas ternárias Mg-Si-Zn. As temperaturas *liquidus* determinadas foram 646,2 °C (Mg-0,6%Si), 640,1 °C (Mg-1,3%Si), 637,1 °C (Mg-1,7%Si), 644,3 °C (Mg-0,6%Si-2%Zn) e 642,6 °C (Mg-0,6%Si-3%Zn). Após a obtenção das temperaturas *liquidus* foram realizados os experimentos de solidificação direcional ascendente em regime transiente de extração de calor.

Nestes experimentos as ligas solidificadas nas lingoteiras de aço inoxidável componentes do sistema de solidificação direcional, preenchidas anteriormente no forno VIM, foram refundidas dentro das lingoteiras devidamente acopladas ao equipamento de solidificação direcional através do acionamento do forno resistivo integrado ao equipamento. Uma vez fundidas, as ligas foram mantidas em estado líquido por 5 minutos, momento no qual o forno resistivo do sistema de solidificação direcional foi desligado, ocasionando a diminuição da temperatura da lingoteira.

Assim que os termopares mais próximos das bases das lingoteiras atingiram a temperatura correspondente à $1,05 \times T_L$ das ligas de interesse, o fluxo de água na face inferior da chapa-molde foi acionado induzindo a solidificação do lingote com crescimento na forma direcional ascendente, conforme ilustrado na Figura 3-1.

Ao longo da solidificação direcional, o metal líquido altamente reativo foi protegido da ação da atmosfera através da utilização de um fluxo composto por 50% cloreto de Mg e 50% de cloreto de potássio (Alfa FluxALMg 5). Este fluxo foi adicionado sobre a liga solidificada, localizada dentro da lingoteira, antes do processo de refusão no equipamento de solidificação direcional. Com o processo de aquecimento, o fluxo fundiu em uma temperatura inferior à temperatura de fusão das ligas, produzindo assim uma camada líquida protetora de menor

densidade, isolando as ligas à base de Mg da ação da atmosfera durante o experimento.

Todas as ligas estudadas nesse Doutorado tiveram suas composições analisadas após os experimentos de solidificação direcional. Objetivando tornar claras de antemão as composições químicas relacionadas às composições nominais utilizadas ao longo das discussões dos resultados, são apresentadas na Tabela 3-4 os resultados obtidos pela técnica de FRX das ligas estudadas.

Tabela 3-4 - Composição química das ligas solidificadas direcionalmente através da técnica de FRX.

Liga	Mg-0,6%Si	Mg-1,3%Si	Mg-1,7%Si	Mg-0,6%Si-2%Zn	Mg-0,6%Si-3%Zn
Elemento (% em massa)					
Mg	99,345	98,611	98,216	97,416	96,307
Al	0,089	0,079	0,070	0,041	0,053
Si	0,550	1,284	1,700	0,580	0,654
P	-	0	0	-	-
Ca	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Fe	0,006	0,009	0,009	0,007	0,008
Ni	0,006	0,014	0,002	-	-
Cu	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001
Zn	-	-	-	1,953	2,976

3.2.1 Dispositivo de solidificação vertical ascendente

A condição direcional ascendente da solidificação foi obtida através da utilização de um equipamento de solidificação direcional responsável pela

extração unidirecional da energia térmica, realizada preferencialmente através da chapa-molde, fabricada em aço 1020, localizada na base da lingoteira, a qual sofreu contínuo resfriamento em função do direcionamento de um fluxo de água, impondo assim uma condição transiente de extração de calor ao longo do lingote durante o processo de solidificação.

Ao longo dos progressos das solidificações direcionais, o monitoramento das temperaturas em diferentes posições ao longo do lingote (a saber 5, 10, 15, 20, 25, 45, 70 e 90 mm em relação à chapa-molde), foi realizado por meio da utilização de termopares tipo K (ECIL temperatura industrial). Estes termopares, com 1 m de comprimento e 1,6 mm de espessura, possuem bainha em aço inox 304, seguindo as diretrizes da I.S.A. (*Instrument Society of America*), quanto a identificação por letras, e adotado como padrão americano na ANSI C96-1963 (*American National Standards Institute*).

O monitoramento e registro das temperaturas, mensuradas pelos termopares, foram conduzidos por um sistema de aquisição de dados (Lynx, modelo ADS-1800) que possibilita a utilização de 8 canais de aquisição, com uma taxa de 5 medições por segundo em cada canal. Os dados, coletados e convertidos para o formato digital em tempo real através do software do fabricante, permitiram a determinação dos parâmetros térmicos de solidificação.

Na Figura 3-2 é possível observar uma representação esquemática e uma imagem do dispositivo de solidificação direcional utilizado neste estudo com destaque para os diversos itens constituintes.

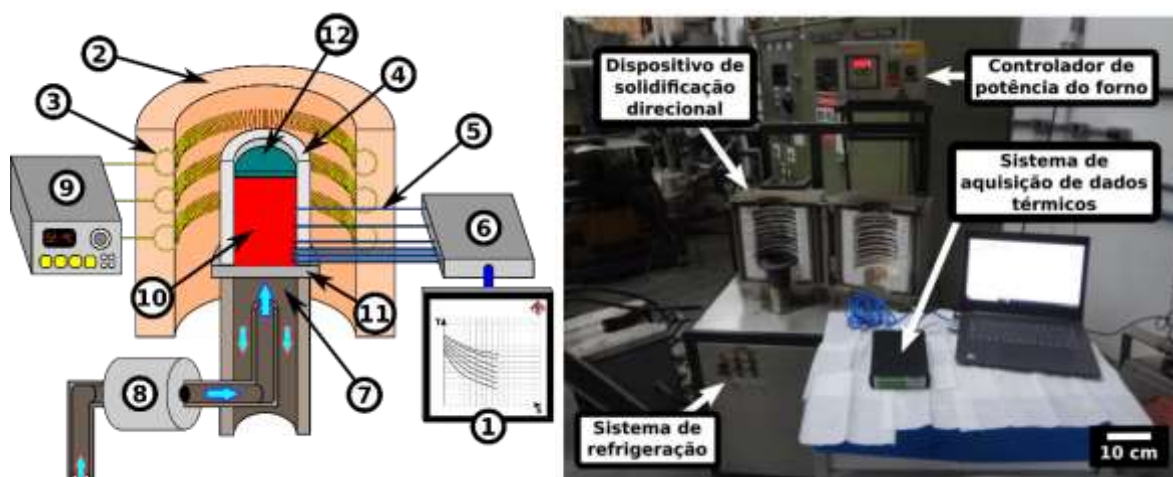


Figura 3-2 - Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente: 1. Aquisição de dados via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistência elétrica (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termopares tipo K; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Bomba de água; 9. Controle de potência do forno; 10. Metal líquido; 11. Chapa-molde; 12. Fluxo protetivo do metal líquido.

O dispositivo de solidificação direcional utilizado no presente estudo tem como objetivo a produção de lingotes solidificados sob uma ampla faixa de taxas de resfriamento, taxas as quais diminuem com o aumento da distância em relação à superfície inferior do lingote, produzindo desta maneira um gradiente microestrutural ao longo da direção longitudinal do lingote.

Esta variação microestrutural, decorrente da variação da taxa de resfriamento durante o processo de solidificação ao longo do lingote, permite a realização de correlações entre as características microestruturais, como espaçamento dendrítico, e as variações dos parâmetros térmicos de solidificação.

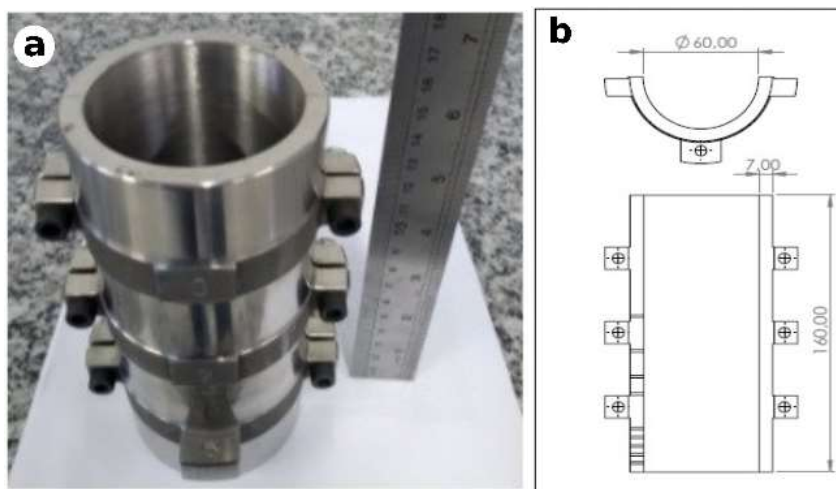
O aquecimento da lingoteira no dispositivo de solidificação direcional, indicado como item 3 na Figura 3-2, é composto por resistências elétricas, montadas em uma peça refratária cilíndrica, isolada termicamente do ambiente por uma camada de cimento refratário. O controle desse sistema é efetuado por um controlador de potência, auxiliado por um termopar responsável pelo “*feedback*” da temperatura na parte interna do sistema de aquecimento.

As lingoteiras dentro das quais foram produzidos os lingotes solidificados direcionalmente são compostas por paredes feitas de aço inoxidável AISI 310

(*American Iron and Steel Institute*) que formam um cilíndrico de diâmetro interno de 60 mm, altura de 160 mm e espessura de 5 mm, em uma das laterais ainda se encontram 9 furos de 1,5 mm de diâmetro, permitindo o acoplamento apropriado dos termopares.

Sob as paredes citadas, a lingoteira é completada pela afixação de uma chapa molde de espessura de 3 mm fabricada em aço 1020, cuja função é a extração de calor do metal no processo de solidificação. No presente estudo o acabamento superficial desta chapa base, de grande importância por ser a interface de contato responsável pela extração de calor, foi realizado através do lixamento até a lixa de granulometria #1200. As ilustrações tanto das paredes das lingoteiras quanto da chapa molde podem ser visualizadas na Figura 3-3.

Paredes da lingoteira



Chapa molde

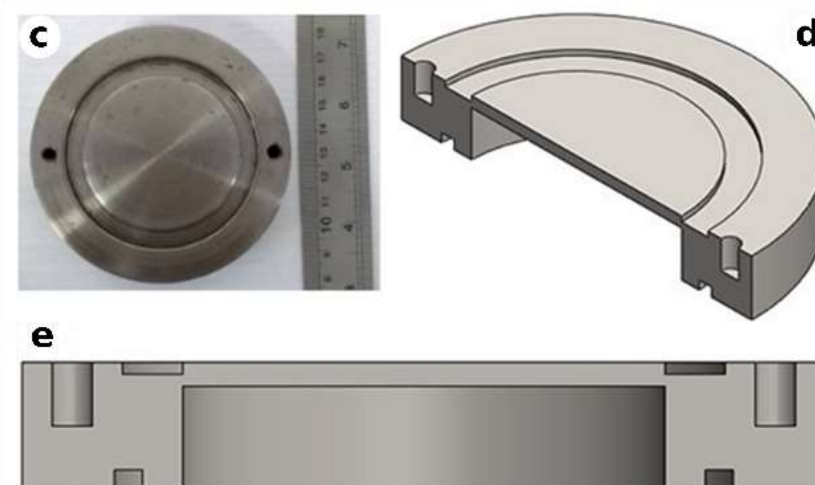


Figura 3-3 - Imagem e descrição geométrica das paredes das lingoteiras, itens a. e b., e da chapa base, itens c., d. e e., que compõem as lingoteiras utilizadas nos experimentos de solidificação direcional. Dimensões em mm.

Com o intuito de facilitar a extração física e diminuir a perda de calor radial do lingote após os experimentos de solidificação direcional, a parte interna da parede da lingoteira foi revestida com uma camada de tinta refratária (Alfa Coat 38) e, sobre esta, uma camada de tinta à base de grafite (Alfa Coat 10N).

Cabe destacar que foram realizados testes utilizando lingoteira feita de AISI 6150, como indicado em [32], sem revestimento interno, mas a adesão do

lingote às paredes da lingoteira forçou a mudança do procedimento experimental.

As vedações externas das partes da lingoteira foram alcançadas pela deposição de uma camada de cimento à base de fibra cerâmica sílico-aluminosa (tipo QF-180, Unifrax).

3.3 Determinação das variáveis térmicas de solidificação

As curvas de resfriamento obtidas pelos termopares, posicionados em diferentes posições do lingote durante o processo de solidificação direcional, forneceram as informações necessárias à determinação dos parâmetros térmicos de solidificação. Esses parâmetros incluem a velocidade da isoterma *liquidus* (mm/s), taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$) e gradiente térmico ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$).

As isotermas utilizadas como referência foram as temperaturas *liquidus* de cada liga de interesse. Assim, os parâmetros determinados estão relacionados às temperaturas nas quais se iniciam as formações das primeiras fases sólidas.

As curvas de resfriamento atingem as temperaturas *liquidus* das ligas em estudo em tempos diferentes, dependendo da posição ao longo dos lingotes dos termopares responsáveis pelas aquisições dos dados. Esses diferentes tempos de interceptação das isotermas *liquidus* podem ser correlacionados com as posições dos termopares responsáveis pela aquisição, dando origem a uma função potência, $P=f(t)$.

Uma vez estabelecido essas correlações, tornou-se possível a determinação das velocidades de deslocamentos das isotermas *liquidus* (V_L) ao longo dos lingotes, através da derivação das curvas de resfriamentos nos pontos correspondentes às posições onde os termopares se encontravam, Eq. 3.1. Esses dados podem ser expressos por funções potência em função da posição dos termopares, $V_L=f(P)$.

$$V_L = \frac{dP}{dt} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

As taxas de resfriamento, por sua vez, podem ser obtidas através das inclinações das curvas de resfriamento no ponto em que coincidem com a temperatura *liquidus*, Eq. 3.2. Uma vez que cada curva de resfriamento pode ser relacionada à posição do termopar responsável pelo registro térmico, esses dados de taxas de resfriamento podem ser expressos por funções potência em relação à posição ao longo do lingote, $\dot{T}_L=f(P)$.

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Por fim, a divisão do parâmetro taxa de resfriamento pelo parâmetro velocidade da isoterma *liquidus* ao longo do lingote permite a obtenção do parâmetro gradiente térmico, o qual pode ser expresso por funções potência em relação à posição ao longo do lingote, $G_L=f(P)$.

$$G_L = \frac{\dot{T}}{V_L} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Uma ilustração dos protocolos de determinação dos parâmetros térmicos de solidificação pode ser visualizada na Figura 3-4.

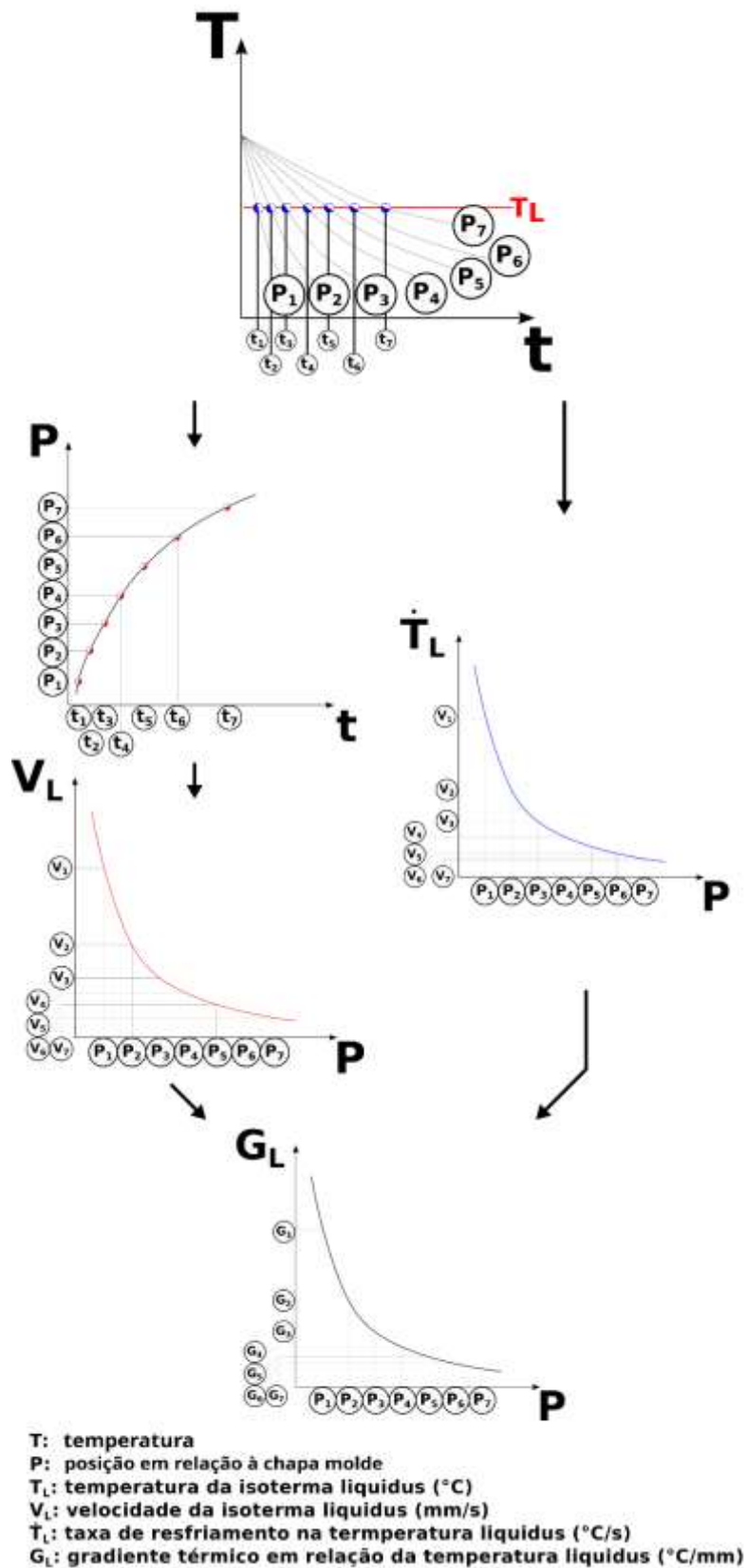


Figura 3-4 - Ilustração dos protocolos de determinação dos parâmetros térmicos de solidificação.

3.4 Caracterização da macroestrutura e da microestrutura

As amostras destinadas a análise metalográfica foram mapeadas e identificadas para avaliação das seções transversais dos lingotes solidificados direcionalmente nas posições em que se encontram os termopares

Mais especificamente, foram selecionadas cinco posições transversais dentre as posições dos termopares de modo a obter uma caracterização microestrutural que contemple a variação morfológica desenvolvida ao longo do lingote com correlação direta aos valores experimentais de parâmetros térmicos, obtidos através dos termopares.

Esta abordagem permitiu o estabelecimento de correlações experimentais entre os parâmetros térmicos de solidificação e as características microestruturais resultantes.

Inicialmente os lingotes solidificados foram cortados ao meio de modo a expor a seção longitudinal para a revelação da macroestrutura do lingote. Este procedimento foi realizado com auxílio de uma serra fita horizontal com refrigeração à água (Starrett, modelo S3220-H2).

A partir de uma das metades do lingote foram produzidas as amostras destinadas às avaliações microestruturais com o auxílio de uma cortadora (Buehler, modelo isomet 5000), utilizando disco diamantado e refrigeração à água.

A preparação metalográfica das superfícies destinada à análise microestrutural envolveu o lixamento manual, utilizando uma sequência de lixas de granulometria #400, #600, #1200, #1500, #2000, #2500, #5000 e #7000. Em seguida foram realizados os polimentos com pasta de diamante de granulometria de 0,25 μm , homogeneizadas sobre o tecido com auxílio de querosene [105], em um pano de veludo flocado utilizando como lubrificante álcool isopropílico, com auxílio da politriz (Arotec, modelo Aropol vv).

No caso das superfícies destinadas à análise da macroestrutura, a preparação metalográfica consistiu no lixamento manual, utilizando uma sequência de lixas de granulometria #80, 320#, #400, #600, #1200.

A revelação das macros e microestruturas foi obtida através do ataque químico das superfícies por imersão, utilizando a sequência de soluções: Nital 2%, seguido da solução acetal-picral. Esta última solução é composta por 4,2g de ácido pícrico, 10 ml de ácido acético glacial e 70 ml de etanol [35]

Os registros das microestruturas foram realizados com auxílio do microscópio óptico (Olympus BX41M-LED) e do sistema de processamento de imagens (Infinity Capture) acoplado ao microscópio. As análises das microestruturas foram realizadas com auxílio do software ImageJ (v1.46)

Quantitativamente, as microestruturas da maior parte das composições de interesse foram avaliadas a partir das medições dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2), utilizando o “método do intercepto”. Os valores de λ_2 utilizados são resultado da média de 120 medidas para cada amostra.

No caso da liga Mg-1,3%Si, devido às suas características morfológicas, foi utilizado o parâmetro espaçamento dendrítico celular (λ_c) como forma de avaliação quantitativa da microestrutura através do “método do triângulo” [106]. Os valores de λ_c utilizados são resultado da média de 90 medidas para cada amostra.

O “método do intercepto” consiste na medição da média da distância entre os centros dos braços dendríticos adjacentes. Para isso foram construídos segmentos de reta, com comprimentos conhecidos (L), com origem e final em centros de braços dendríticos, e contabilizados quantos braços dendríticos adjacentes (n) são cruzados pelos segmentos criados [106]. O “método do intercepto” pode ser visualizado pelo esquema representativo contido na Figura 3-5 e expresso pela Equação 3.4.

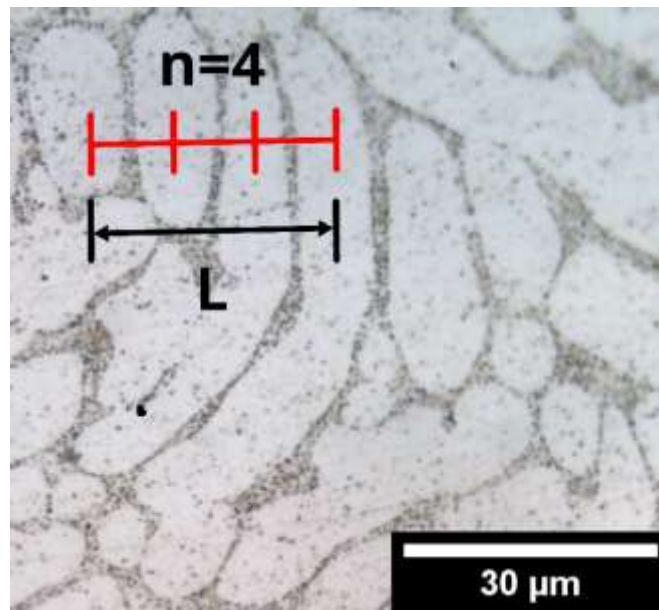


Figura 3-5 - Representação do “método do intercepto” utilizado para quantificar espaçamento dendrítico secundário, λ_2 .

$$\lambda_2 = \frac{L}{(n - 1)} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

O “método do triângulo”, utilizado na medição do espaçamento celular, consistiu na medição das distâncias entre os centros de três células adjacentes, formando um triângulo. No caso em que os lados destes triângulos produzidos apresentaram valores próximos, foi tomada a média desses valores como uma medida de λ_c [106]. O “método do triângulo” pode ser visualizado pelo esquema representativo contido na Figura 3-6 e expresso pela Equação 3.5.

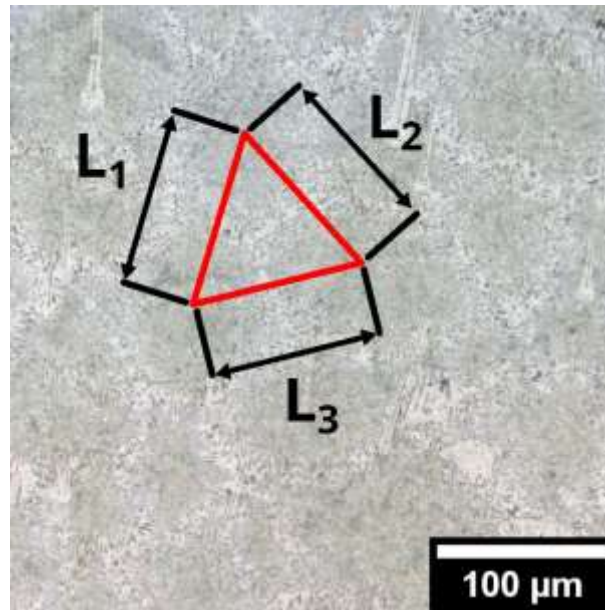


Figura 3-6 - Representação do “método do triângulo” utilizado para quantificar espaçamento dendrítico secundário, λ_c .

$$\lambda_c = \frac{(L_1 + L_2 + L_3)}{3} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

3.4.1 Caracterização da fase MgZn por microtomografia de raios-X

É possível encontrar na literatura alguns estudos de caracterização microestrutural tridimensional de ligas à base de Mg [107–109]. Considerando a possibilidade da formação da fase MgZn em morfologia interconectada, cujo efeito deletério ao comportamento em corrosão é destacado em [70], foi desenvolvido um conjunto de ferramentas morfométricas a fim de avaliar quantitativamente a morfologia dessas fases em regiões solidificadas a baixa taxa de resfriamento através de análises por microtomografia de raios-X (micro-CT). O emprego de amostras resfriadas lentamente favorece a visualização da fase MgZn, a qual encontra-se mais grosseira nessas condições.

Com este propósito foram preparadas amostras retiradas dos lingotes solidificados direcionalmente com seção transversal quadrada e lado de aproximadamente 1,3 mm abrangendo todo o comprimento dos lingotes das

ligas Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn, permitindo assim o acesso a todas as condições obtidas pela solidificação direcional.

As amostras foram extraídas com auxílio de uma cortadora (*Allied High Tech Products.inc*, modelo TechCut 4X), utilizando disco de diamante e fluido de corte. O controle dimensional final, bem como o controle da rugosidade superficial, foi alcançado através do lixamento utilizando uma sequência de lixas de granulometria: #600 e #1200.

A Figura 3-7 apresenta uma visualização esquemática do processo de extração das amostras para análise a partir dos lingotes solidificados direcionalmente.

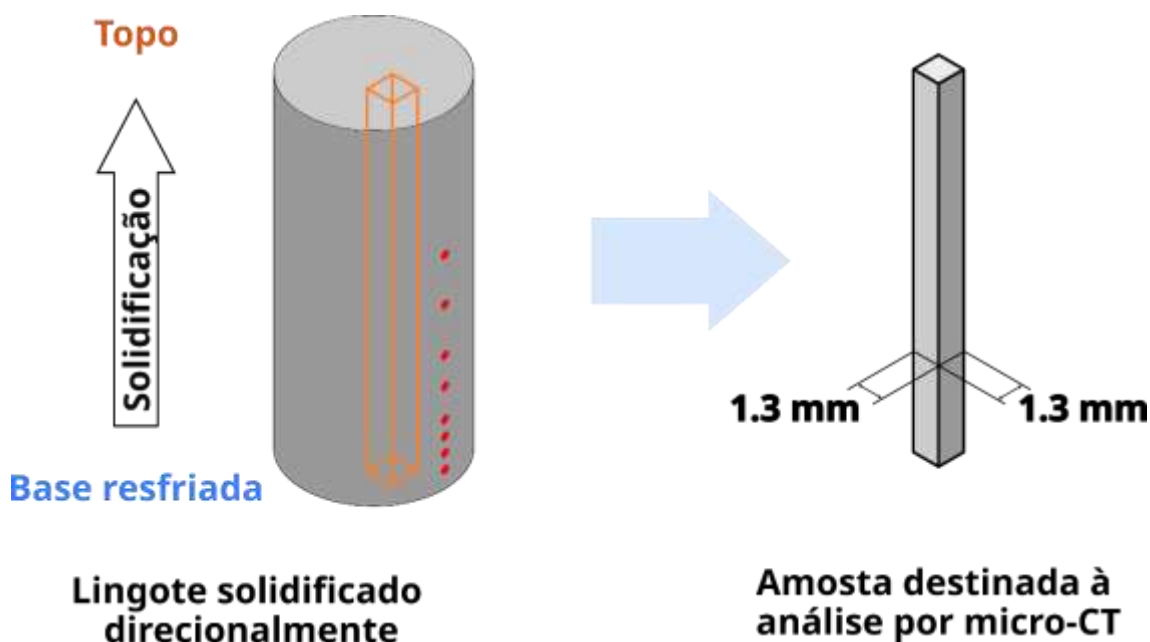


Figura 3-7 - Metodologia de extração de amostras destinadas à análise por microtomografia de raios-X.

As amostras produzidas (Mg-0,6%Si-2%Zn (0,48°C/s) e Mg-0,6%Si-3%Zn (0,44 °C/s, 0,85 °C/s e 1,44 °C/s)) foram submetidas à análise por microtomografia de raios-X (Zeiss, modelo Radia Versa 620), permitindo a obtenção de imagens detalhadas em 3D da microestrutura.

A escolha das amostras foi feita com base na presença de partículas segmentáveis, identificadas por meio de avaliações prévias utilizando microtomografia de raios-X das posições relacionadas aos termopares, partindo

das posições com menores taxas de resfriamento em direção às aquelas com maiores taxas de resfriamento.

O equipamento de microtomografia de raios-X utilizado pertence ao laboratório Chawla Research Group Lab (FLEX Lab– Purdue University). Nessa forma de análise, as imagens são geradas pelo contraste criado pela variação de permeabilidade dos fótons de raios-X, à qual é dependente da composição presente nas fases da microestrutura.

No caso das ligas de interesse, espera-se um destaque maior para fases ricas em Zn, uma vez que na energia do fóton utilizada (30 KeV), o coeficiente de atenuação mássico do Zn é consideravelmente superior ao Mg e Si, os quais apresentam valores bem próximos [110].

Especificamente quanto ao processo de análise, as amostras de interesse foram posicionadas entre um feixe cônico de raios-X e um detector, possibilitando dessa forma a geração de uma imagem com contraste químico nessa orientação inicial. Após a produção dessa imagem, a amostra rotacionou em $0,225^\circ$, e então foi obtida uma nova imagem, processo o qual se repete dando origem à 1600 imagens 2D.

Todas essas imagens 2D são processadas através de um algoritmo de reconstrução chamado *Filtered back projection*, originando uma imagem 3D de toda a região analisada. Essas imagens 3D são compostas por muitos cubos chamados *voxels*, nos quais são vinculadas as informações de dimensão do *voxel*, posição, através das coordenadas dos centros, e composição, através da escala de cinza apresentada.

Para obter uma boa caracterização da morfologia, é necessário que os objetos estudados tenham uma espessura de pelo menos 5 voxels, ou, no caso dos parâmetros utilizados neste estudo, $3\ \mu\text{m}$. Outro ponto a se destacar é que considerando os fatores geométricos das partículas segmentadas, a fim de evitar artefatos nas análises morfológicas devido à natureza construtiva das imagens 3D por meio de cubos, foram descartadas partículas com tamanho inferior a $125\ \mu\text{m}^3$.

A Figura 3-8 apresenta uma representação esquemática do processo de criação de imagens 3D por micro-CT.

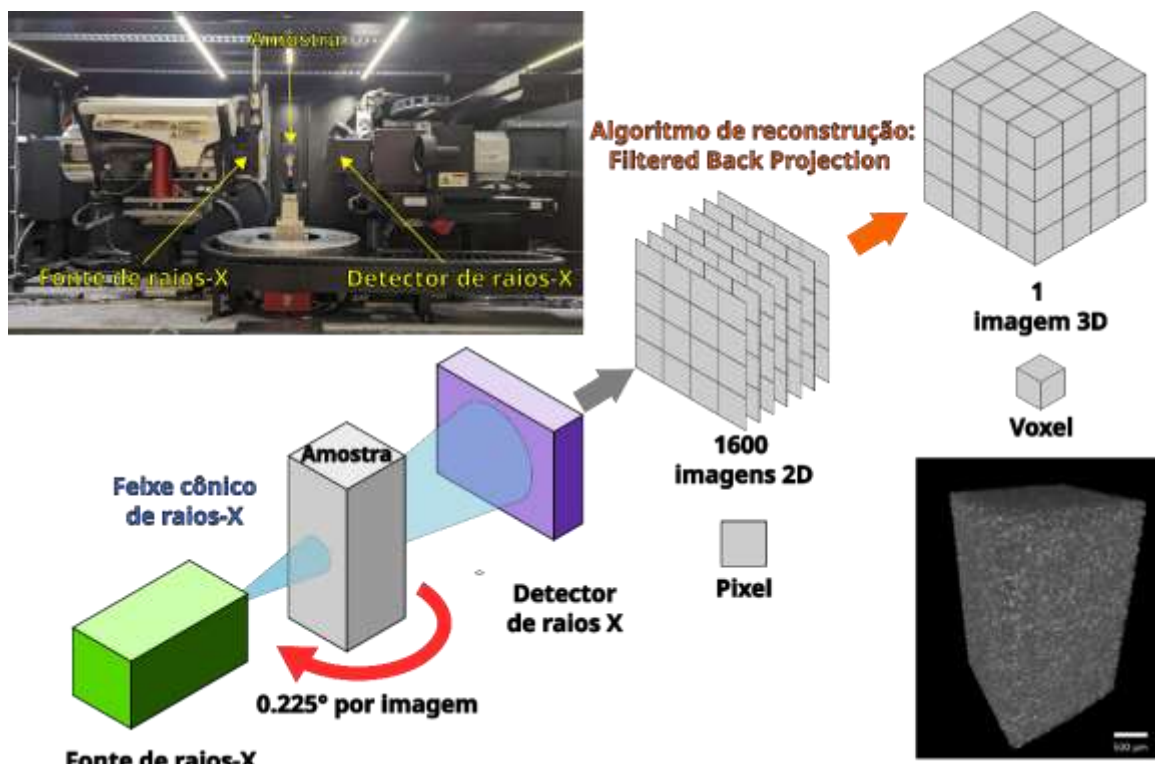


Figura 3-8 - Ilustração esquemática da análise por tomografia de raios-X

Na Tabela 3-4 são apresentados os parâmetros otimizados da análise por micro-CT nas amostras Mg-Si-Zn.

Tabela 3-5 - Parâmetros otimizados de análise por micro-CT.

Parâmetros Micro-CT	
Geometria da amostra	1.3 mm de espessura
Resolução	0.6 μm /voxel
Voltagem da fonte	50 kV
Voltagem da corrente	60 μV
Tempo de exposição por imagem	30s

As imagens 3D produzidas pelos escaneamentos em micro-CT foram segmentadas com o auxílio do software AVIZO (*Thermo Fisher Scientific*, v 2020.3), dando origem às imagens contendo apenas as partículas compostas pelos voxels mais claros.

As partículas segmentadas apresentaram grande variação morfológica, desde pequenas partículas com formato esférico até grandes partículas com morfologia complexa compostas por muitas ramificações. Na Figura 3-9 é possível ver exemplos dessas morfologias observadas.

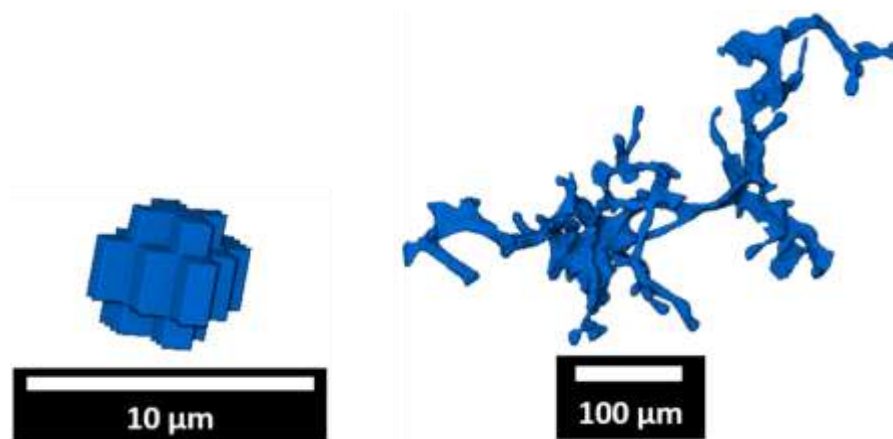


Figura 3-9 - Exemplos de morfologias de partículas MgZn observadas.

Essas novas imagens 3D, contendo apenas as partículas, foram então exportadas e deu-se início à criação das ferramentas morfométricas para a quantificação das morfologias, com especial atenção para as partículas mais complexas.

Uma vez observada a natureza complexa dessas partículas maiores, compostas por muitas ramificações, foi necessária a criação de uma forma de simplificação por decomposição.

Nesse processo, foi tomada a linha central das diversas ramificações, processo chamado de esqueletização, presentes em uma partícula como referência. A partir disso, foram tomados os pontos de intersecção destas linhas, referentes aos pontos onde as ramificações se conectam, para dividir as partículas nos seus diferentes segmentos.

A partir dessa decomposição, foram propostas diferentes formas de quantificação morfológicas desses segmentos. De forma mais específica, os parâmetros morfométricos utilizados nos segmentos das partículas foram:

- Tortuosidade: mensurada pela razão entre o comprimento do segmento e a distância Euclidiana entre os voxels das extremidades desses

segmentos. Esse parâmetro nos permite uma quantificação da linearidade do segmento.

- Espessura do segmento: mensurada pelo diâmetro da menor esfera centrada em cada voxel que compõe o esqueleto do segmento e que toca a superfície da partícula. A espessura média foi calculada pela média dos diâmetros de todos os voxels presentes em cada segmento.
- Orientação do segmento: mensurada através da orientação entre um vetor criado entre os voxels das extremidades dos segmentos em relação à direção de solidificação.

A fim de quantificar a morfologia das partículas como um todo foi utilizado a ferramenta matemática chamada invólucro convexo, a partir da qual é calculada a menor superfície possível que possa cobrir cada partícula.

Essa ferramenta matemática permitiu a mensuração da área e esfericidade da superfície criada, assim como o volume inscrito por elas. Outros parâmetros quantitativos possibilitados por essa abordagem foram as relações entre a área do invólucro em relação à área da partícula e o volume do invólucro em relação ao volume da partícula, relações as quais permitem uma quantificação da forma pela qual o volume da partícula é distribuído no espaço.

O conjunto de parâmetros morfométricos ainda considerou as áreas, volumes e esfericidade das partículas.

A Figura 3-10 apresenta a ilustração dos parâmetros morfométricos empregados na quantificação morfológica tanto das partículas com um todo quanto dos segmentos das partículas mais complexas.

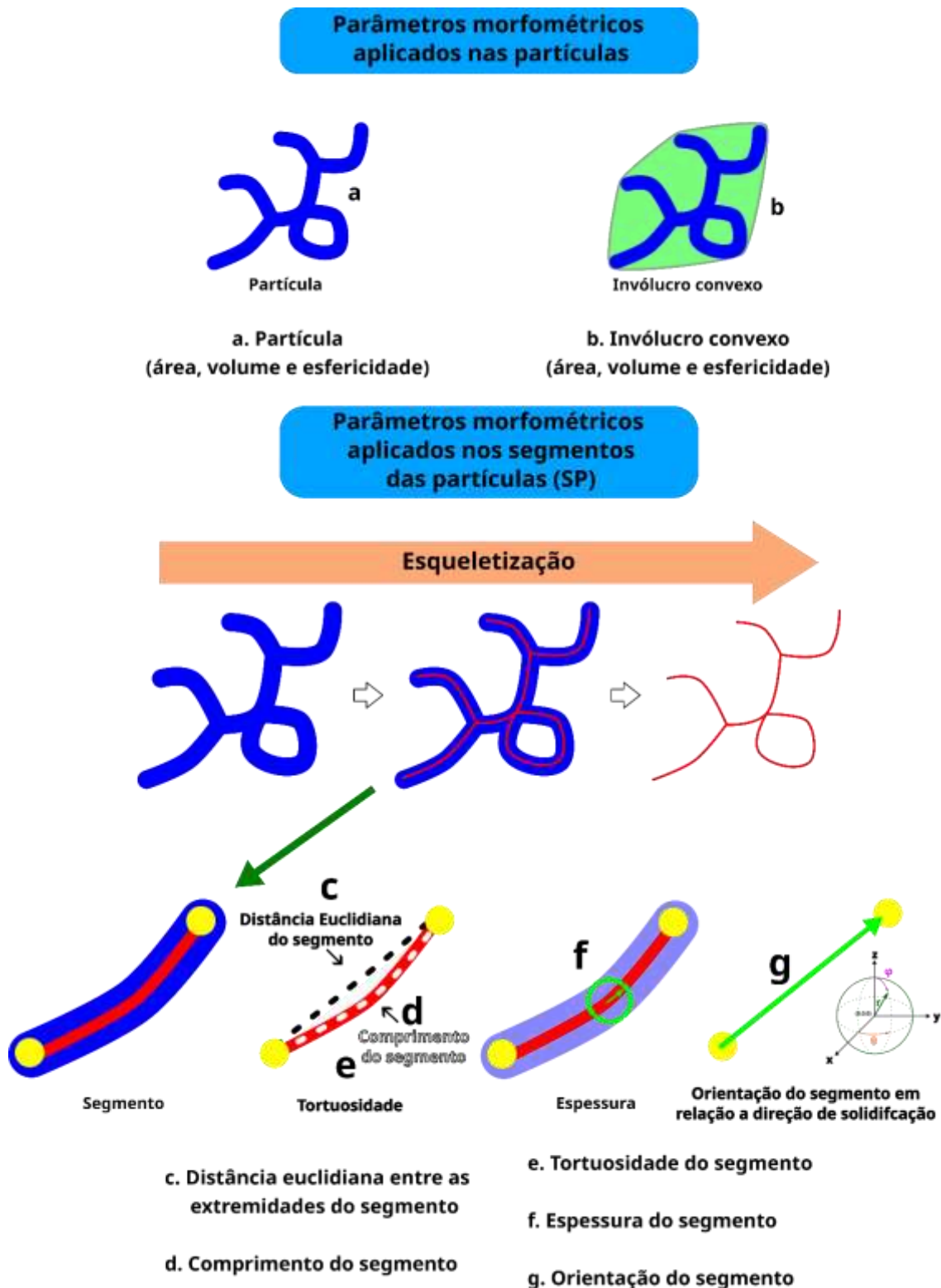


Figura 3-10 - Ilustração esquemática dos parâmetros morfométricos empregados.

Após a realização das análises por micro-CT, as seções longitudinais das amostras analisadas foram submetidas à análise por MEV (Quanta 3D FEG,

modelo FEI) auxiliado pela técnica EDX (Oxford Instruments, modelo INCA Xstream-2 com Xmax80 detector). O objetivo desta análise foi a avaliação e comparação das imagens obtidas por micro-CT, possibilitando a verificação da composição das partículas segmentadas.

Para essas análises, as amostras das seções longitudinais pertencentes às regiões analisadas foram submetidas a preparação metalográfica envolvendo lixamento manual, utilizando uma sequência de lixas de granulometria #600, #1200, e #3000, seguido do polimento com pasta de diamante de 0,25 μm usando álcool isopropílico como lubrificante com auxílio de uma polítriz (Allied High Tech Products, modelo E-Prep 4).

3.5 Propriedades mecânicas sob tração

A avaliação das propriedades mecânicas das ligas de interesse foi realizada por meio de ensaios de tração em amostras retiradas de segmentos transversais obtidos a partir de diversas posições dos lingotes solidificados direcionalmente.

Os corpos de prova de tração foram usinados de modo que seus eixos de maior comprimento fossem perpendiculares ao eixo longitudinal do lingote.

A Figura 3-7 apresenta uma representação esquemática da forma como os corpos foram extraídos dos lingotes, destacando a orientação, posição e geometria dos corpos de prova utilizados.

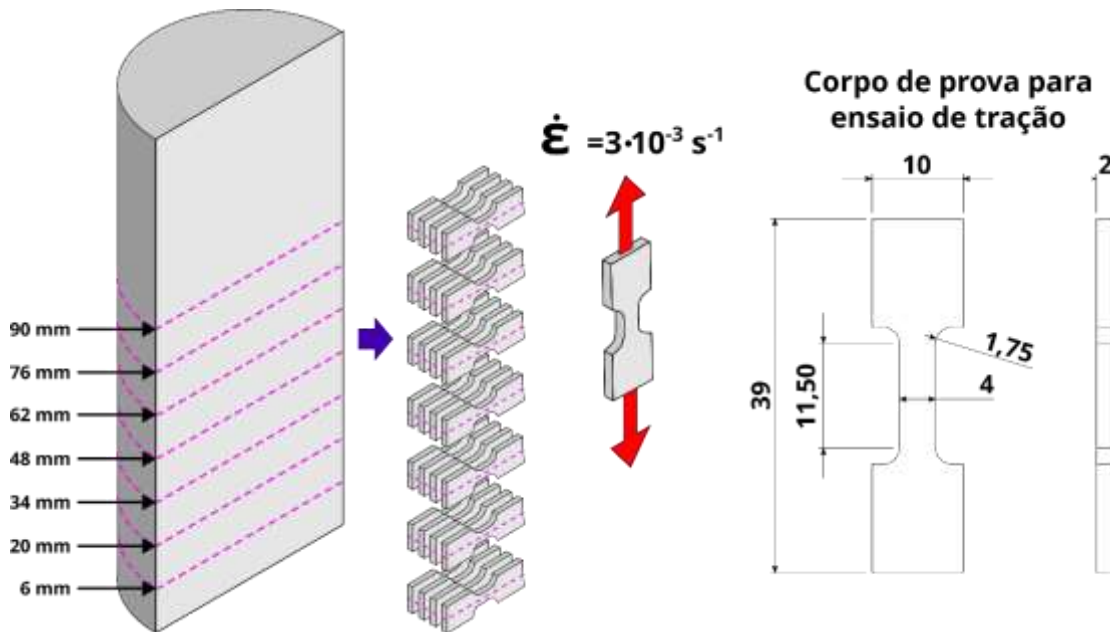


Figura 3-11 - Esquema de extração dos corpos de provas para ensaios mecânicos dos lingotes solidificados direcionalmente, taxa de deformação empregada nos ensaios de tração e geometria do corpo de prova utilizado, dimensões em mm.

Os segmentos destinados à usinagem dos corpos de prova foram extraídos das seguintes seções do lingote: de 0 a 12 mm, de 14 a 26 mm, de 28 a 40 mm, de 42 a 54 mm, de 56 a 68 mm, de 70 a 82 mm e 84 a 96 mm, em relação à chapa-molde. Essas dimensões incluem a previsão de perda de 2 mm por corte e possibilitaram a produção de pelo menos 3 corpos de prova por posição.

É relevante destacar que os centros dos corpos de prova coincidem com as posições centrais dos segmentos do lingote, e essas posições foram tomadas como referência para a correlação entre as propriedades mecânicas e as posições no lingote.

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados com uma taxa de deformação nominal de $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, seguindo procedimento baseado na norma ASTM E8 / E8M-21 [111], em uma máquina universal de ensaios mecânicos (Instron, modelo 5500R).

A escolha da taxa de deformação nominal foi baseada em sua ampla utilização em estudos similares sobre o comportamento mecânico em relação a

variáveis térmicas e microestruturais. Essa abordagem permite comparações futuras com outros sistemas de ligas, como, por exemplo, ligas à base de Al.

3.6 Corrosão

A fim de avaliar o impacto da variação microestrutural no comportamento em corrosão, foram escolhidas duas condições de solidificação, com morfologias distintas, da liga Mg-0,6%Si-2%Zn para desenvolver uma metodologia de análise adequada a essas ligas. Mais especificamente, foram analisadas as amostras caracterizadas pelos espaçamentos dendríticos secundários de 11 μm e 41 μm .

A escolha das amostras baseou-se na verificação de microestruturas significativamente distintas de ligas ternárias. Foi excluída a liga ternária com 3%Zn a fim de retirarmos das variáveis a serem analisadas a formação da fase MgZn.

O desenvolvimento da metodologia de análise, em termos de quantidade, tipo e distribuição de experimentos, guiou-se de modo a obtermos a maior quantidade de dados eletroquímicos ao longo da evolução do comportamento do material em solução até sua estabilização, abordagem a qual não foi encontrada na literatura.

Portanto, inicialmente, foram realizados ensaios não destrutivos de resistência à polarização linear (LPR, *Linear Polarization Resistance*), variando entre -0,02 V e 0,02 V (valores reduzidos a fim de não modificar a superfície do eletrodo de trabalho de forma a não gerar artefatos nas análises subsequentes) em relação ao potencial de circuito aberto (OCP, *Open Circuit Potential*), com uma velocidade de varredura de 0,167 mV/s, e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), entre 10^{-2} e 10^5 Hz usando uma voltagem de 10 mV_{rms} em relação ao OCP. Os ensaios foram espaçados entre si por períodos de OCP, concluindo um ciclo de 4 horas que se repetiu pelos primeiros 3 dias, totalizando assim 18 ciclos.

Ao final destes 18 ciclos o sistema realizou 1 ciclo por dia até o último dia, no qual ao final do ciclo o sistema executou o ensaio destrutivo de polarização

potenciodinâmica (PP, *Potentiodynamic Polarization*), que foi finalizado quando a densidade de corrente atingiu 1 mA/cm².

Para esses experimentos foram utilizados o potenciostato/galvanostato (Gamry instruments, modelo Reference 600+), um contra eletrodo de Pt, o contra eletrodo de referência calomelano, com solução saturada de KCl (Sensoglass) e o termocirculador (Cole-Parmer®, modelo Polystat®).

A escolha da solução de análise, por sua vez, teve seu início na análise da norma F3268-18a (*Standart guide for in vitro Degradation Testing of Absorbable metals*), [15], uma vez que a produção deste documento teve por função a padronização dos ensaios de corrosão para a caracterização das ligas absorvíveis, dentre as quais incluem-se as ligas à base de Mg.

A norma não especifica a solução de ensaio mais indicada, se restringindo à recomendação de que a composição deve ser a mais compatível com o local proposto à aplicação do material analisado.

Xin, Hu e Chu, em [112], afirmam que muito das inconsistências e controvérsias observadas na literatura sobre características de degradação de ligas biomédicas à base de Mg são resultado da escolha da solução na qual são realizadas as análises. Em vista disso, a escolha adequada da solução se mostra ainda mais crucial na produção de resultados pertinentes ao levantamento das características das ligas estudadas.

Considerando essas informações e após pesquisa na literatura foi escolhida a solução c-SBF por apresentar a vantagem de ter sua composição e metodologia de produção e armazenamento regida pela norma ISO 23317 [113] além da possibilidade de comparação com uma grande quantidade de trabalhos na literatura.

A preparação das soluções SBF seguiu protocolarmente o procedimento descrito na norma ISO 23317 [113], cabendo destacar que os sais foram submetidos a desidratação prévia à medição das massas em estufa a 70 °C por 5 horas e o pH durante a preparação foi controlado pelo peagâmetro (Metrohm, modelo 827 pH lab), nas diversas etapas de produção conforme indicado pela norma, até o pH final de 7,40 em 36,5 °C.

A Figura 3-8 mostra um esquema representativo do procedimento utilizado na avaliação do comportamento em corrosão realizado. A Tabela 3-4, por sua vez, oferece uma visualização mais detalhada da distribuição dos experimentos realizados.



Figura 3-12 - Procedimento utilizado na avaliação do comportamento em corrosão da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.

Tabela 3-6 - Metodologia utilizada para os ensaios eletroquímicos.

Ciclo dos experimentos eletroquímicos (período de 7 dias)			
Tempo acumulado (exemplo)	Atividade	Duração (min)	Duração acumulada no fim da etapa (min)
00:00→00:10	OCP	10	10
00:10→00:14	LPR	4	14
00:14→00:24	OCP2	10	24
00:24→00:55	EIS	31	55
00:55→03:50	OCP3	175	230
03:50→04:00	OCP1_Cyc1	10	240 (4h)

Distribuição dos experimentos	
Período	Número de ciclos realizados
1° - 3° dia	18 ciclos (6 ciclos por dia)
4° - 7° dia	4 ciclos (1 ciclo por dia)

No final do 7° dia é realizado o experimento de PP

A produção dos eletrodos de trabalho envolveu a criação de um ponto de fixação para propiciar o enlaçamento de pelo menos 5 filamentos de cobre em cada amostra analisada, estabelecendo, assim, a conexão elétrica necessária.

O isolamento desses filamentos e da conexão com a amostra foi alcançado através do uso do próprio recobrimento polimérico do cabo multifilamento, de onde os filamentos de cobre foram extraídos. Além disso, uma segunda camada de resina poliéster foi aplicada sobre essa conexão, deixando expostas apenas as áreas das amostras a serem analisadas, as quais possuíam por volta de 1,5 cm². As áreas analisadas tiveram sua rugosidade controlada pelo lixamento manual com lixa de granulometria #1500.

A Figura 3-9 apresenta os passos na produção dos eletrodos de trabalho utilizados no presente estudo.

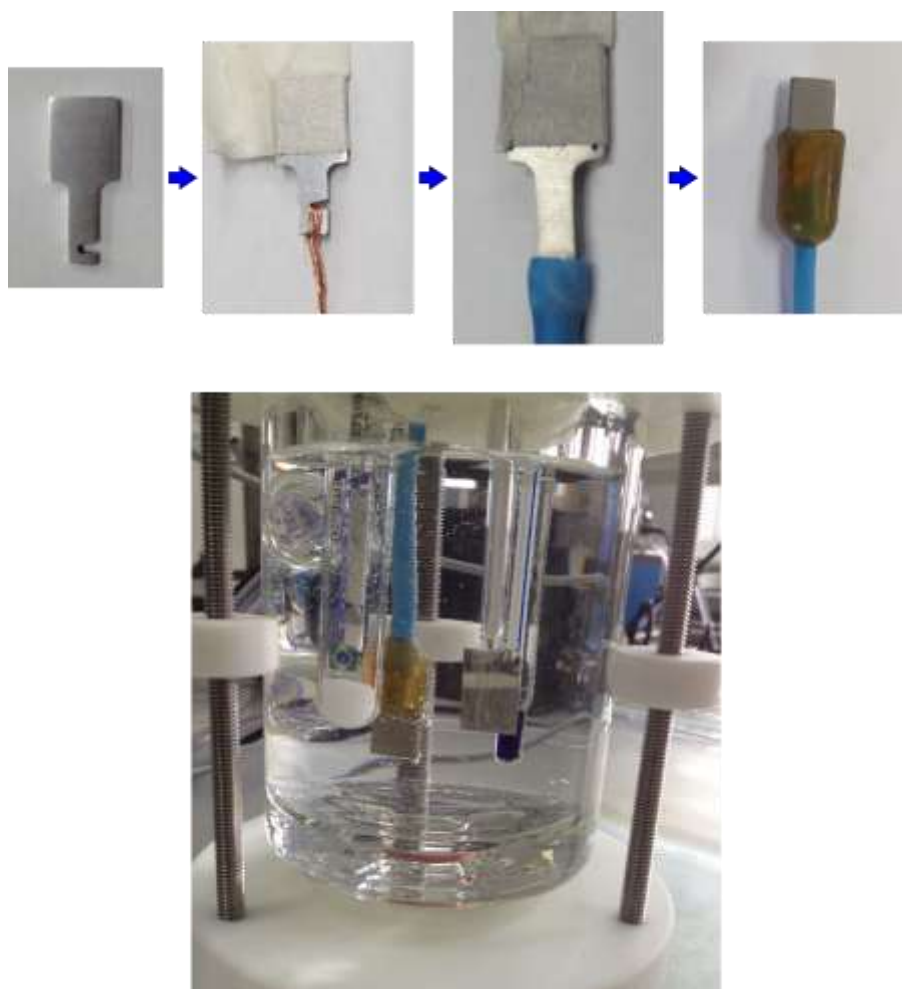


Figura 3-13 - Procedimento de produção de eletrodos de trabalho desenvolvido no presente estudo.

Os dados originados dos experimentos eletroquímicos foram analisados através do uso do software EC-Lab® (*Bio-Logic*, v11.10) e, no caso dos dados obtidos por EIS, o software *Measurement Model* (*University of Florida Foundation*) também foi utilizado.

A análise dos dados originários dos ensaios de EIS foi realizada utilizando a abordagem com circuito elétrico equivalente (ECC), por meio de comparações dos comportamentos das curvas experimentais com às referências contidas na literatura, reunidas na referência [114], e regressão linear com n-elementos de Voigt (MM) [115].

A abordagem por meio de circuitos elétricos equivalentes (ECC) é relevante pois fornece informações específicas dos mecanismos de corrosão que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho à medida que a frequência

varia dentro do intervalo estipulado para o ensaio de EIS. Uma ressalva a ser mencionada é a substituição dos capacitores dos modelos encontrados na literatura por elementos de fase constante, o qual corresponde a um elemento entre um capacitor ideal e um resistor ideal. Essa necessidade se deu uma vez que os arcos capacitivos apresentam um achatamento característico de quando existe heterogeneidades nas superfícies que compõe o elemento capacitivo [116].

Por sua vez, a abordagem por meio de regressão linear com n-elementos de Voigt (MM) facilita a extração de valores de resistência à polarização, resistência ôhmica e capacitância efetiva a partir dos dados experimentais obtidos pelos ensaios de EIS [117].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Parâmetros térmicos de solidificação das amostras solidificadas direcionalmente.

4.1.1 Ligas Mg-Si

Os perfis térmicos obtidos a partir dos termopares, distribuídos ao longo do lingote, nos experimentos de solidificação direcional das ligas Mg-0,6%Si, Mg-1,3%Si e Mg-1,7%Si podem ser visualizados respectivamente nas Figuras Figura 4-1, Figura 4-2 e Figura 4-3 .

Observa-se a ocorrência de uma pequena elevação abrupta da temperatura nos momentos iniciais, sendo mais expressiva nas posições mais próximas à interface entre o metal e a chapa molde. Esse fenômeno, chamado recalescência, pode ser atribuído à diminuição da porcentagem condutiva do processo de transmissão newtoniana de energia térmica entre a chapa molde e o lingote, resultante da contração do material durante o processo de solidificação. Ou seja, o lingote contrai ainda no início do processo e há um ligeiro descolamento em relação à chapa molde.

O resfriamento intenso nos tempos iniciais, seguido de recalescência, difere entre as três ligas, sendo mais evidente nas ligas Mg-0,6%Si e Mg-1,7%Si. Essa variação pode não estar diretamente associada ao teor de Si, mas parece estar relacionada ao acabamento da placa inferior de aço carbono (chapa molde). Este aspecto se reflete no valor do coeficiente de transferência de calor interfacial (h) entre o metal sendo solidificado e a superfície interna da chapa molde.

Nas diferentes experiências, não há controle sobre o grau de oxidação da superfície interna da placa. Caso existam diferenças, a molhabilidade de cada liga nesta superfície também será diferente, impactando o coeficiente de transferência de calor, que é mais elevado no início da solidificação. Em outras palavras, o ' h ' inicial foi maior nos casos das ligas Mg-0,6%Si e Mg-1,7Si, causando esses resfriamentos mais intensos. Conseqüentemente, a liga Mg-1,3%Si apresentou um resfriamento menos intenso devido ao seu ' h ' menor.

Apesar de não ser possível controlar a oxidação da superfície do molde, esses efeitos de diferentes valores de 'h' serão refletidos nas taxas de resfriamento medidas para cada liga fundida. Além disso, as correlações atuais de interesse são aquelas entre as taxas de resfriamento de solidificação e os parâmetros da microestrutura, proporcionando confiança nas correlações e comparações estabelecidas entre as ligas.

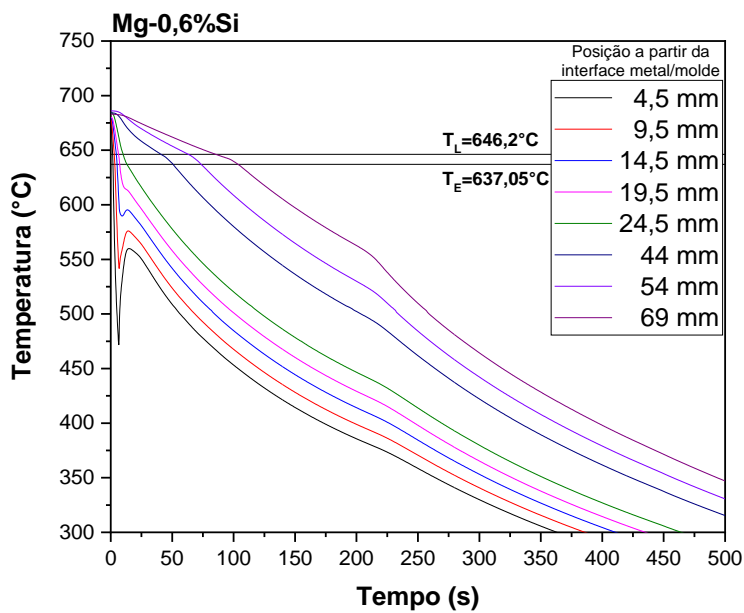


Figura 4-1 – Perfis térmicos obtidos a partir do experimento de solidificação direcional da liga Mg-0,6%Si.

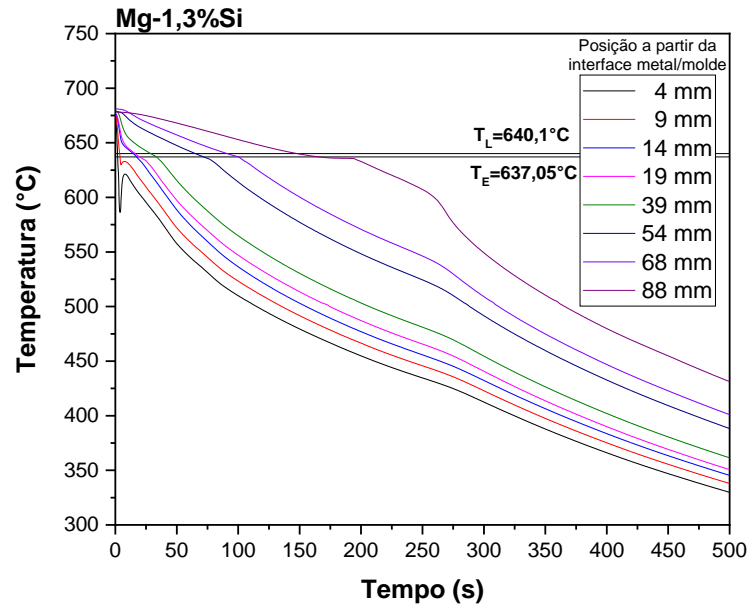


Figura 4-2 - Perfis térmicos obtidos a partir do experimento de solidificação direcional da liga Mg-1,3%Si.

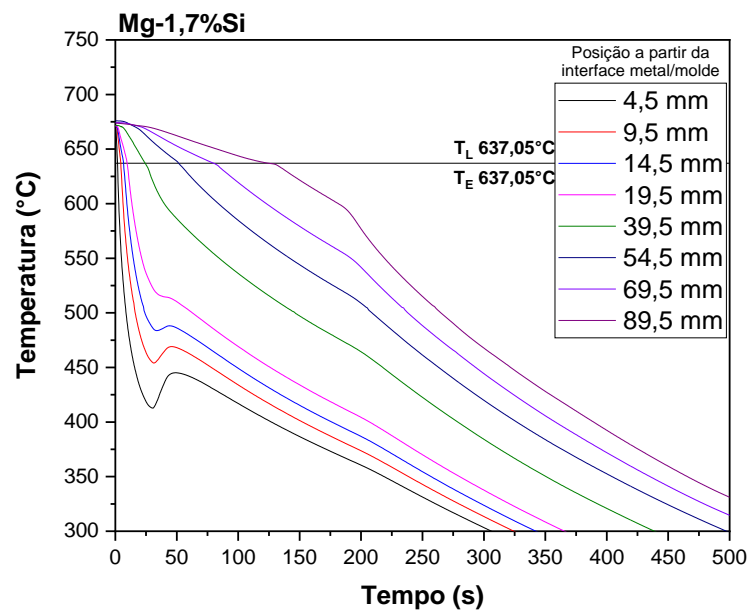


Figura 4-3 - Perfis térmicos obtidos a partir do experimento de Curva de resfriamento do experimento de solidificação direcional da liga Mg-1,7%Si.

Nas Figuras Figura 4-4, Figura 4-5 e Figura 4-6 são mostradas em função da posição ao longo dos lingotes, respectivamente, os gráficos de variação da

velocidade das isothermas *liquidus*, de variação da taxa de resfriamento e os gráficos de gradiente térmico das ligas Mg-0,6%Si, Mg-1,3%Si e Mg-1,7%Si solidificadas direcionalmente.

Cabe esclarecer que, uma vez que os parâmetros velocidade da isoterma *liquidus* e gradiente térmico são derivados de parâmetros experimentais, são apresentados como linhas, sem pontos experimentais.

Os resultados apresentados na Figura 4-4 mostram que a liga Mg-1,7%Si apresenta velocidade da isoterma *liquidus* ligeiramente superior dentre as demais ligas binárias.

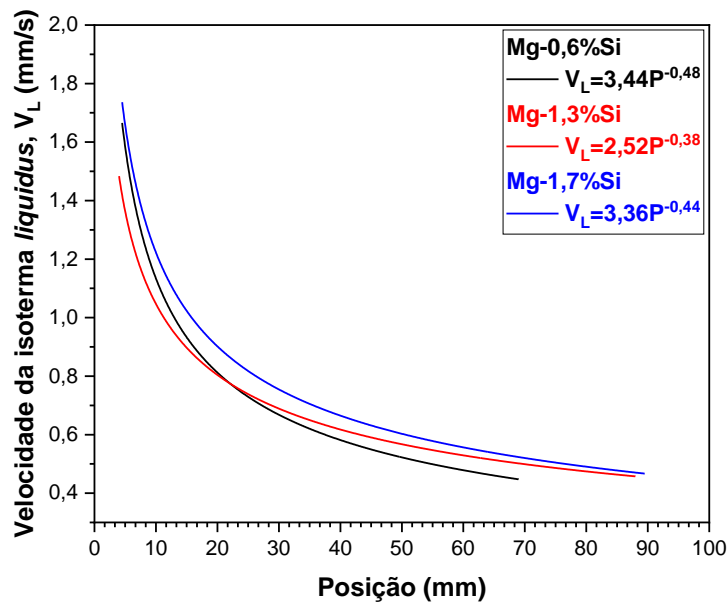


Figura 4-4 - Variações das velocidades das isothermas *liquidus* em função das posições ao longo dos lingotes observadas nos experimentos de solidificação direcional das ligas binárias Mg-Si.

Os resultados expostos na Figura 4-5 indicam que a liga com menor porcentagem de Si apresentou maiores taxas de resfriamento ao longo de todo o lingote, seguida pela liga com porcentagem maior de Si e, em última posição, a liga com composição intermediária.

Mais especificamente, os resultados experimentais para as três ligas binárias atingiram taxas de resfriamento variando de 35,1 °C/s a 0,4 °C/s, 28,0 °C/s a 0,2 °C/s e 29,8 °C/s a 0,2 °C/s para as ligas Mg-0,6% em peso de Si, Mg-

1,3% em peso de Si e Mg-1,7% em peso de Si, respectivamente. Esses intervalos de valores são bastante expressivos e fornecem uma análise representativa dos efeitos das taxas de solidificação na formação microestrutural.

Mais adiante, ao discutir as características microestruturais das ligas binárias, será observado que a liga Mg-1,3%Si se diferencia das outras duas ligas pela predominância da formação de estrutura celular eutética, e não formação de redes dendríticas como as demais ligas binárias estudadas.

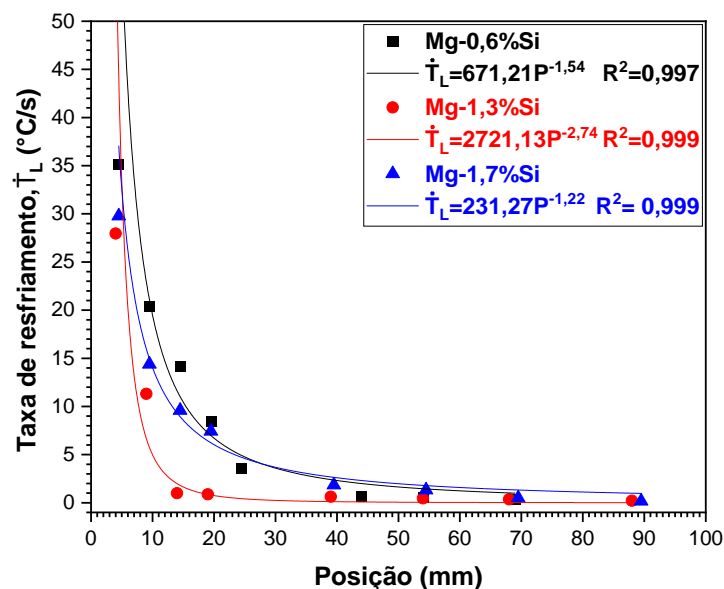


Figura 4-5 - Variações das taxas de resfriamento em função das posições ao longo dos lingotes observadas nos experimentos de solidificação direcional das ligas binárias Mg-Si.

Os resultados apresentados na Figura 4-6 mostram que o gradiente térmico ao longo do lingote apresenta um comportamento, em termos de magnitude, semelhante ao observado para a taxa de resfriamento. Considerando a proximidade dos valores de velocidades das isothermas *liquidus* quando comparadas as 3 ligas, é possível notar que a tendência do gradiente térmico das ligas binárias foi regida pelos valores de taxas de resfriamento experimentais.

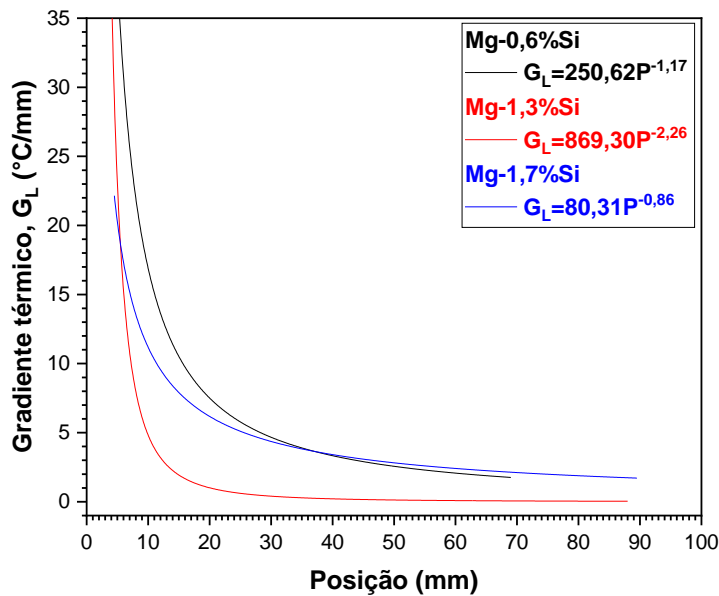


Figura 4-6 - Variações dos gradientes térmicos em função das posições ao longo dos lingotes observadas nos experimentos de solidificação direcional das ligas binárias Mg-Si.

Como pode ser observado, os parâmetros térmicos (V_L , \dot{T}_L e G_L) diminuíram à medida que a solidificação direcional progrediu, conforme esperado. A explicação para essa diminuição está relacionada ao aumento das resistências térmicas na direção vertical ascendente à medida que o processo de solidificação avançou [118].

4.1.2 Ligas Mg-Si-Zn

Os perfis térmicos relacionados aos experimentos de solidificação direcional das ligas Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn são mostrados nas Figuras Figura 4-7 e Figura 4-8, respectivamente. O fenômeno no qual ocorre uma elevação abrupta da temperatura nos momentos iniciais no caso das ligas ternárias estudadas apenas foi observado no experimento da liga Mg-0,6%Si-3%Zn.

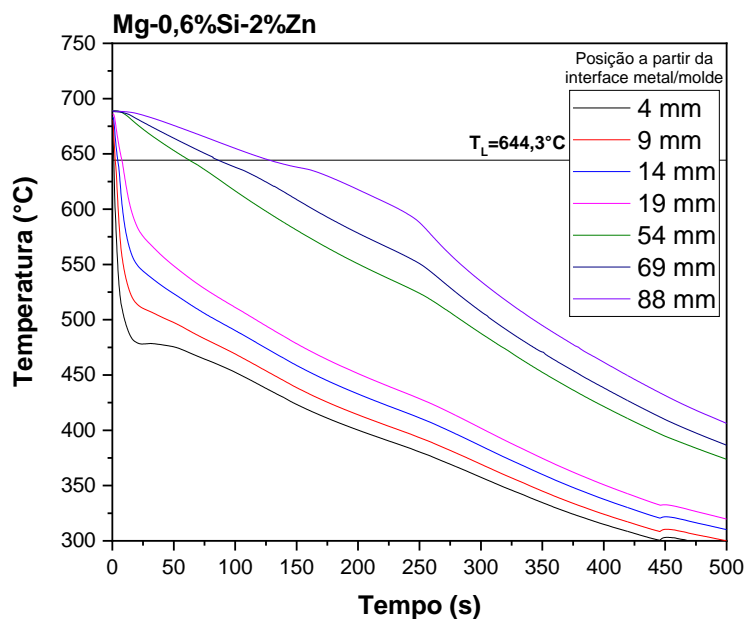


Figura 4-7 - Perfis térmicos obtidos a partir do experimento de solidificação direcional da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.

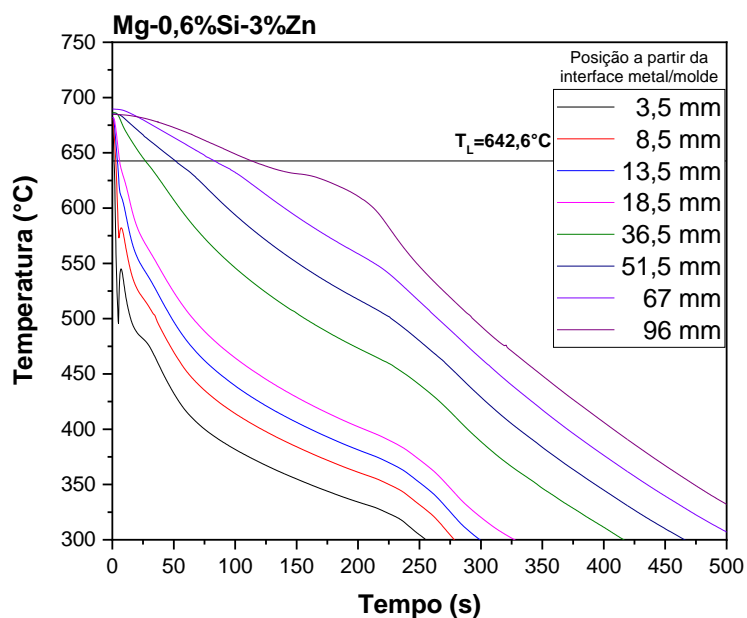


Figura 4-8 - Perfis térmicos obtidos a partir do experimento de solidificação direcional da liga Mg-0,6%Si-3%Zn.

Nas Figuras Figura 4-9, Figura 4-10 e Figura 4-11 são exibidos em função da posição ao longo do lingote, respectivamente, os gráficos de variação da

velocidade das isothermas *liquidus*, da variação da taxa de resfriamento e os gráficos de gradiente térmico das ligas Mg-0,6%Si, Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn. A consideração dos parâmetros da liga Mg-0,6%Si tem por objetivo explicitar o impacto do elemento Zn nos parâmetros térmicos de solidificação.

Os resultados exibidos na Figura 4-9 indicam uma tendência de manutenção de velocidades da isoterma *liquidus* mais elevadas com o aumento da porcentagem de Zn.

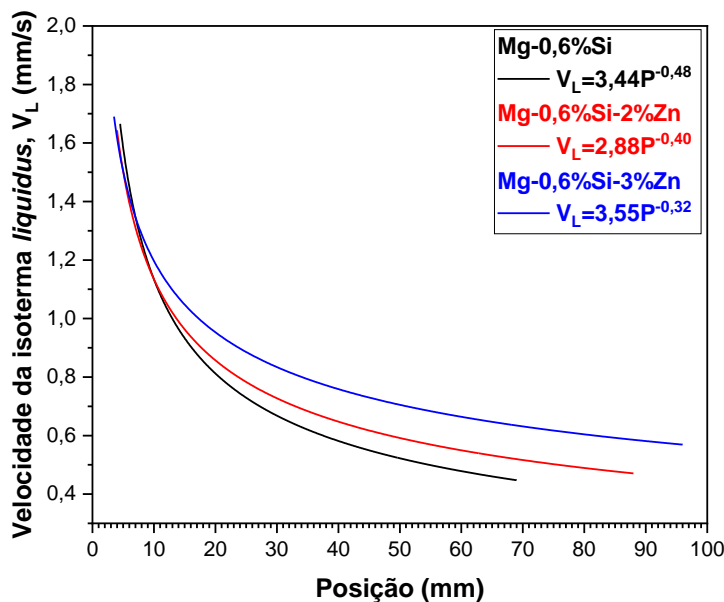


Figura 4-9 - Variações das velocidades das isothermas *liquidus* em função das posições ao longo dos lingotes observadas nos experimentos de solidificação direcional das ligas ternárias Mg-Si-Zn, e da ligas binária Mg-0,6%Si.

Os resultados exibidos na Figura 4-10 indicam que as taxas de resfriamento ao longo dos lingotes das 3 ligas apresentam um comportamento semelhante, independente da porcentagem de Zn contido na liga, dentro do intervalo analisado. Esse comportamento possibilitou descrever a taxa de resfriamento para essas três ligas estudadas por apenas uma linha de tendência do tipo potência.

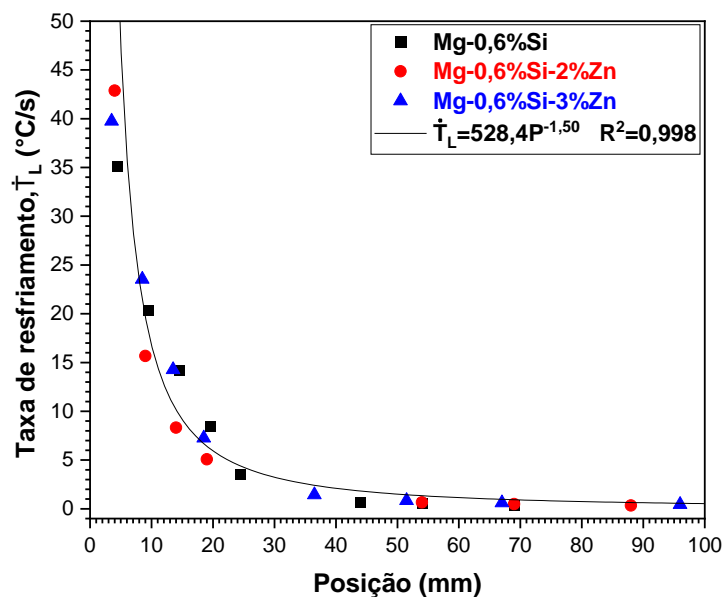


Figura 4-10 - Variações das taxas de resfriamento em função das posições ao longo dos lingotes observadas nos experimentos de solidificação direcional das ligas ternárias Mg-Si-Zn, e da liga binária Mg-0,6%Si.

Os resultados expostos na Figura 4-11 mostram que os gradientes térmicos ao longo do lingote para as três ligas estudadas apresentam comportamentos bem próximos. Observa-se que, entre as ligas ternárias, o gradiente térmico ao longo do lingote apresenta valores maiores com o aumento da porcentagem de Zn e que ambas as ligas ternárias apresentam valores menores que a liga binária.

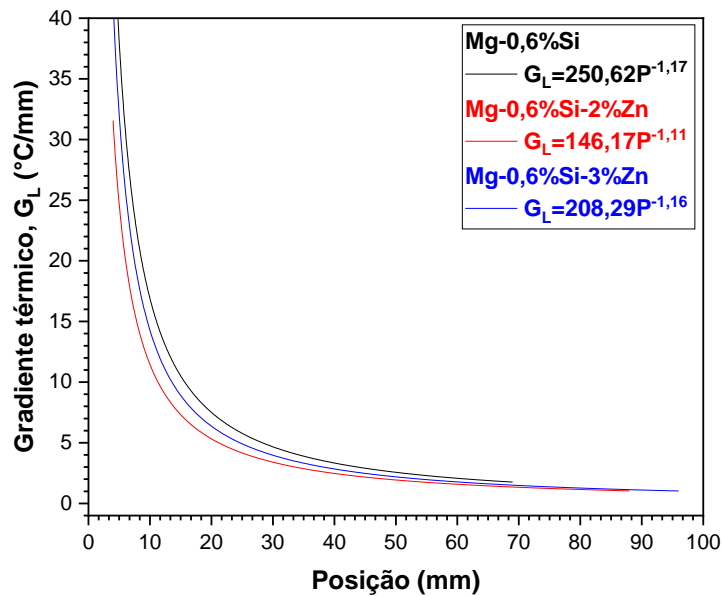


Figura 4-11 - Variações dos gradientes térmicos em função das posições ao longo dos lingotes observadas nos experimentos de solidificação direcional das ligas ternárias Mg-Si-Zn, e da liga binária Mg-0,6%Si.

4.2 Macroestruturas, microestruturas e morfologias nas amostras solidificadas direcionalmente

4.2.1 Ligas Mg-Si

As macroestruturas das seções longitudinais dos lingotes direcionalmente solidificados das ligas binárias são apresentadas na Figura 4-12. Verifica-se a natureza colunar distinta apresentada pela liga Mg-1,3%Si quando comparada com as demais ligas binárias, as quais apresentam característica equiaxial.

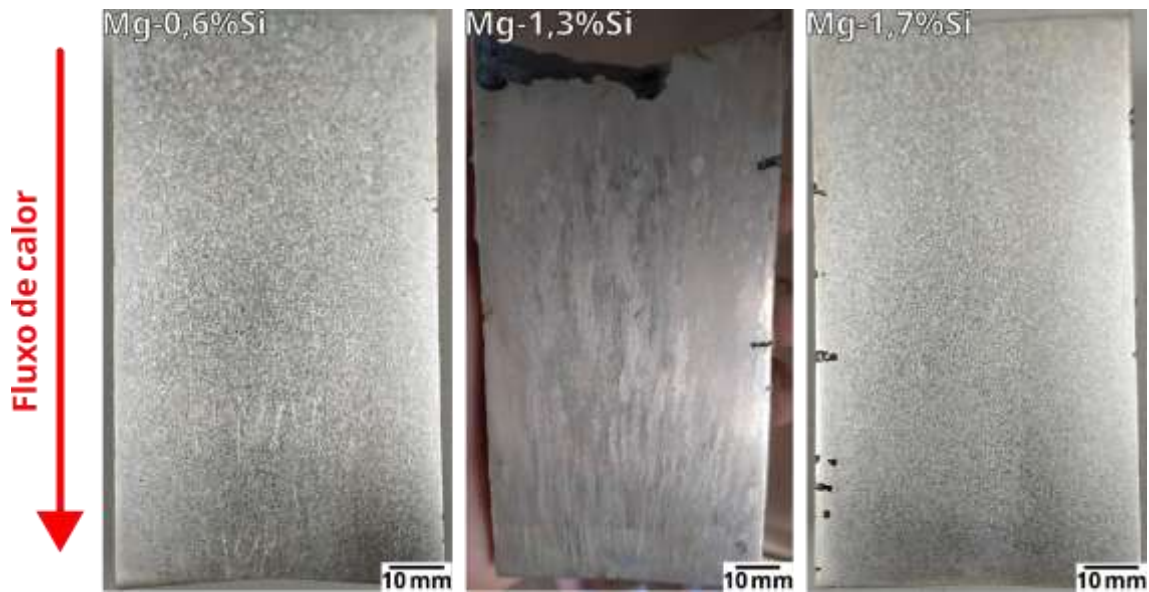


Figura 4-12 - Macroestruturas dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas Mg-0,6%Si, Mg-1,3%Si e Mg-1,7%Si.

Com o objetivo de apresentar as características microestruturais das ligas binárias, assim como suas evoluções decorrentes das variações dos parâmetros térmicos de solidificação, foram elaborados panoramas de microestruturas transversais ao longo do lingote, associadas às velocidades das isothermas *liquidus* e as taxas de resfriamento locais. Nas Figuras Figura 4-13, Figura 4-14 e Figura 4-16 são apresentadas as diversas microestruturas observadas nas ligas Mg-0,6%Si, Mg-1,3%Si e Mg-1,7%Si, respectivamente.

As microestruturas observadas na liga Mg-0,6%Si, Figura 4-13, apresentam características predominantemente dendríticas, compostas por Mg, e região interdendrítica composta pelo microconstituente eutético Mg+Mg₂Si. Observa-se também o refinamento microestrutural com o aumento das variáveis térmicas aferidas, as quais correspondem às posições mais próximas da chapa base do sistema de solidificação direcional, onde ocorre a extração de energia térmica.

Conforme destacado por Wang *et al.* [119], os elementos de liga desempenham um papel crucial na morfologia do crescimento das dendritas α -Mg. Se a energia interfacial sólido/líquido não diferir substancialmente da direção cristalográfica em função da presença do soluto, a porção do soluto propicia o crescimento de forma isotrópica; caso contrário, pode ocorrer anisotropia

relacionada à composição. Até o momento, o Zn é reconhecido como um elemento que influencia a orientação durante o crescimento das dendritas de α -Mg [119, 120]. Como resultado, espera-se a formação de morfologias bastante complexas no caso das ligas ternárias MgSiZn.

No caso do Si, embora tenham sido identificadas algumas estruturas dendríticas α -Mg com seis ramificações nas microestruturas derivadas da liga Mg-0,6%Si, a maioria expressiva das dendritas adotou formas globulares ou quase globulares. Essa conformação não evidenciou uma preferência clara pela direção de crescimento, o que não foi suficiente para o desenvolvimento de morfologias com seis ramificações. Essa observação sugere que o Si possui a capacidade de influenciar a energia de interface sólido/líquido, interferindo assim na direção de crescimento da fase α -Mg.

Mg-0,6%Si

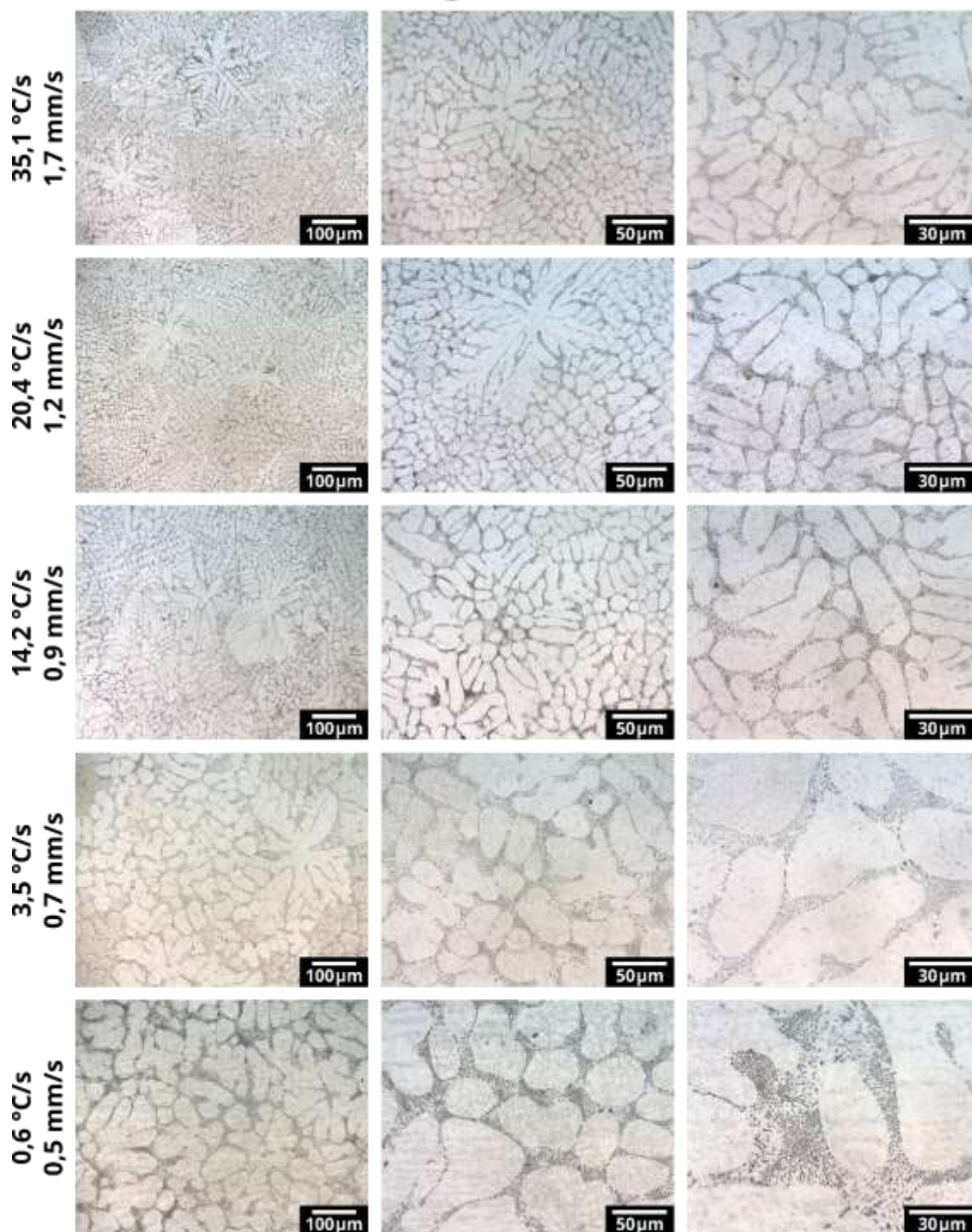


Figura 4-13 - Panorama microestrutural observado em várias posições do lingote solidificado direcionalmente da liga Mg-0,6%Si.

As microestruturas observadas na liga Mg-1,3%Si, Figura 4-14, apresentam características predominantemente celular, compostas pelo

microconstituente eutético Mg+Mg₂Si, com algumas ocorrências pontuais de dendritas finas de Mg. As ligas binárias Mg-Si fazem parte de um sistema eutético padrão, com o ponto eutético em 1,67%Si, conforme a análise mais recente do diagrama de fase binária [86]. Contudo, os resultados obtidos para as ligas binárias Mg-Si, em especial para a liga Mg-1,3%Si apresentam fortes indícios de que a composição eutética mais próxima da correta é de 1,34%Si, conforme descrito no diagrama de fases em.[121].

As micrografias da liga Mg-1,3%Si em condições de baixa taxa de resfriamento permitem observar duas escalas de eutético: uma mais fina e central, e outra mais grosseira e periférica nos limites das células. Não foram encontradas na literatura esses tipos de distribuição em ligas à base de Mg nesta pesquisa.

Na verdade, esse tipo de crescimento de colônias eutéticas é relatado em outros sistemas de liga, como Sn-Cu e Al-Cu [122–125]. A coexistência de dois tipos de eutéticos, ou seja, grossos e finos, pode ser atribuída às influências de impurezas, como o Al Tabela 3-4, bem como à natureza transitória do processo de solidificação, com taxas de crescimento relativamente altas.

Uma característica notável é a variação do formato transversal dessas células, que passa de um formato mais quadrado, em altas taxas de resfriamento, para o formato mais arredondado com a diminuição da mesma variável.

Ao examinar as microestruturas da liga Mg-1,3%Si, destaca-se a morfologia fibrosa do constituinte eutético. Essa característica pode ser atribuída à observação de manchas escuras de Mg₂Si dentro das células, resultado do seu crescimento com orientação normal em relação ao plano transversal analisado. Nas regiões limite das células, esse crescimento está alinhado com a superfície analisada, possibilitando a caracterização do desenvolvimento das fibras. Outro ponto a ser mencionado é a formação em condições de baixa taxa de resfriamento de estruturas com formato semelhante a alfinetes, compostas externamente por Mg (parte clara) e uma linha central composta de Mg₂Si (parte escura). As imagens exibem uma tendência em alinhamento destas estruturas por regiões ao longo da seção transversal. Embora ainda não tenha sido

encontrada referência na literatura que mencione tal estrutura, pode ser desconsiderada a hipótese de atuação de um possível resfriamento radial na formação dessas estruturas uma vez que estas não se alinham preferencialmente nesta direção, mesmo em regiões próximas à superfície do lingote.

Algumas imagens obtidas através da análise metalográfica de da liga Mg-0,6%Si dão indícios que a estrutura em forma de acicular pode ser resultado de um crescimento dendrítico característico. Essa suposição pode ser auxiliada pelo fato da ocorrência destas estruturas se dar em taxas de resfriamento mais baixas, nas quais o crescimento dendrítico poderia superar o crescimento acoplado do microconstituente eutético.

Na Figura 4-15 é apresentada a formação microestrutural que poderia explicar a origem das estruturas do tipo alfinete encontrada nas menores taxas de resfriamento da liga Mg-1,3%Si. A outra imagem dendrítica apresentada se refere a liga Mg-0,6%Si solidificadas nas maiores taxas de resfriamento analisadas na liga em questão.

Mg-1,3%Si

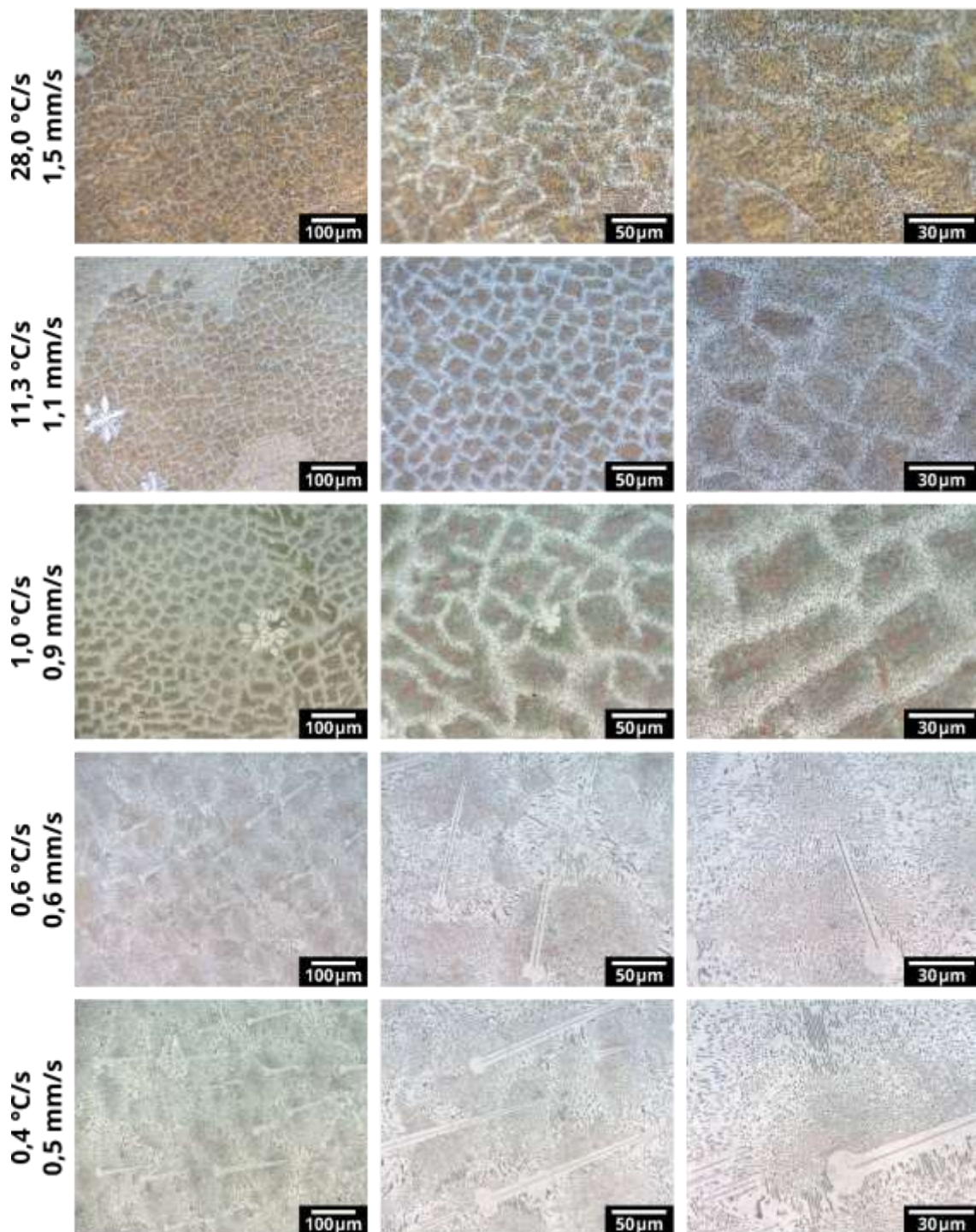


Figura 4-14 - Panorama microestrutural observado em várias posições do lingote solidificado direcionalmente da liga Mg-1,3%Si.

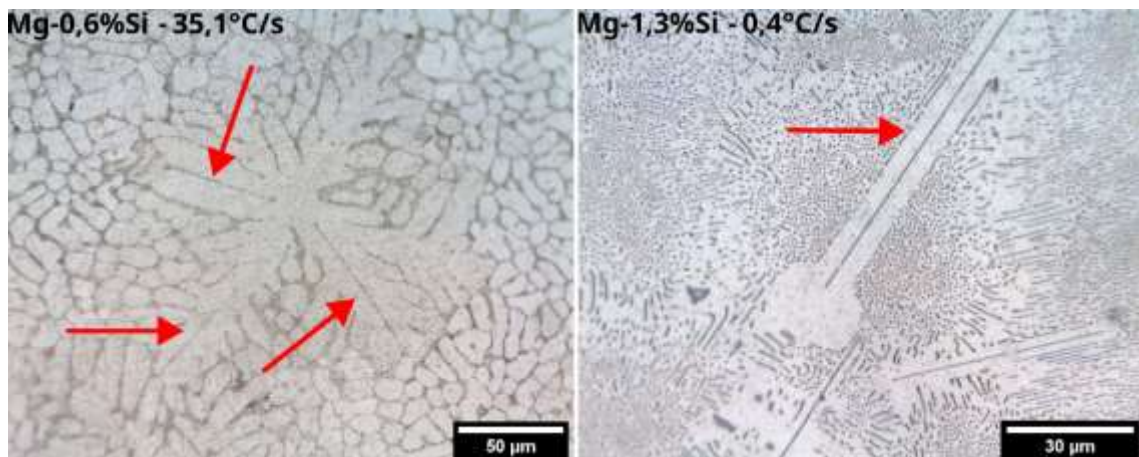


Figura 4-15 - Característica do crescimento dendrítico de formação de dois braços dendríticos envolvendo uma região interdendrítica fina da liga Mg-0,6%Si que poderia justificar o motivo de formação das estruturas do tipo alfinete encontrada nas menores taxas de resfriamento da liga Mg-1,3%Si.

As microestruturas observadas na liga Mg-1,7%Si, Figura 4-16, apresentam características hipereutéticas, assim como visualizada na literatura [87], com a formação de Mg_2Si primário seguido de dendritas de Mg sub-primárias e por fim o microconstituente eutético. Em proporção minoritária foi notada a ocorrência de algumas células de microconstituente eutético nas amostras correspondentes a taxas de resfriamento maiores. Novamente, resultados indicam que a composição mais próxima da correta é de 1,34%Si, coonforme descrito em.[121].

Mg-1,7%Si

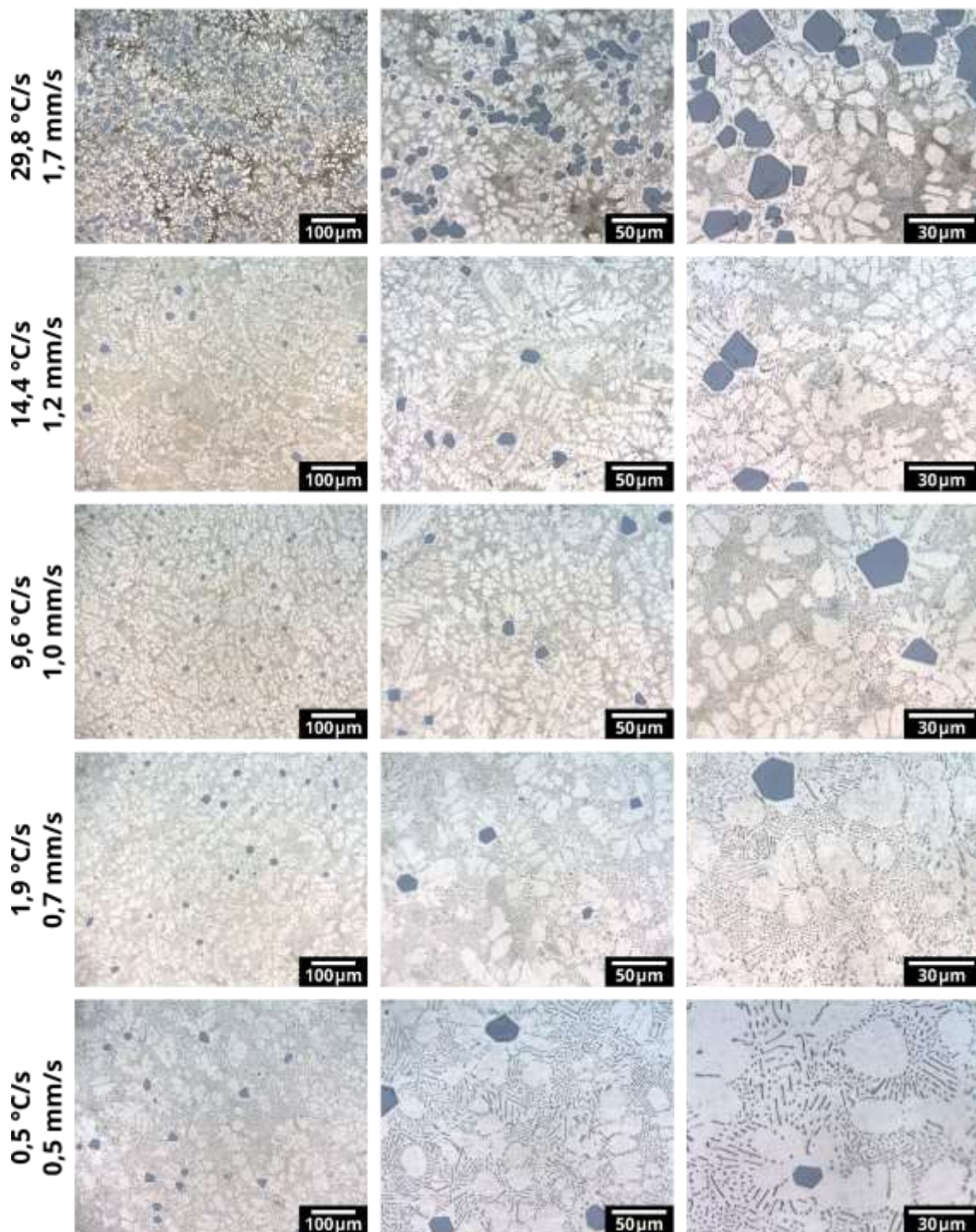


Figura 4-16 - Panorama microestrutural observado em várias posições do lingote solidificado direcionalmente da liga Mg-1,7%Si.

4.2.2 Ligas Mg-Si-Zn

Foi observado um aumento na resistência ao ataque químico, o que impossibilitou a obtenção das imagens das microestruturas das seções longitudinais dos lingotes direcionalmente solidificados das ligas ternárias devido à manutenção da característica reflexiva do metal polido.

As microestruturas das ligas ternárias Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-6%Si-3%Zn são apresentadas nas Figuras Figura 4-17 e Figura 4-18, respectivamente, utilizando abordagem análoga àquela utilizada nas ligas binárias.

Ambas as ligas ternárias estudadas, apresentaram microestruturas predominantemente dendríticas composta por Mg e pelo microconstituente eutético Mg+Mg₂Si, semelhante ao observado para a liga Mg-0,6%Si.

Contudo, destaca-se o efeito da adição de Zn tanto na morfologia da fase Mg₂Si presente no eutético quanto da fase Mg presente nas dendritas e no eutético.

Em relação à fase rica em Mg, o aumento de resistência química proporcionado pela formação da solução sólida entre Mg e Zn levou à perda da distinção clara entre as dendritas e as regiões interdendríticas.

Por sua vez, verifica-se claramente a alteração morfológica da fase Mg₂Si, de fibras finas até estruturas do tipo escrita chinesa grosseira devido à presença de Zn. Essa mudança é evidente tanto na comparação entre as ligas ternárias quanto na comparação com a liga binária Mg-0,6%Si, Figura 4-13.

Esse fenômeno de alteração morfológica da fase Mg₂Si também foi observado anteriormente em [88]. Contudo a abordagem escolhida neste trabalho viabilizou a correlação dos parâmetros térmicos de solidificação relacionados às características microestruturais, permitindo indicar que a fase Mg₂Si reteve a predominância das fases Mg₂Si no formato de fibras finas, com a presença da morfologia de escrita chinesa mais refinada nas ligas Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-6%Si-3%Zn para taxas de resfriamento maiores que 15,7°C/s e 23,5°C/s, respectivamente [126].

Mg-0,6%Si-2%Zn

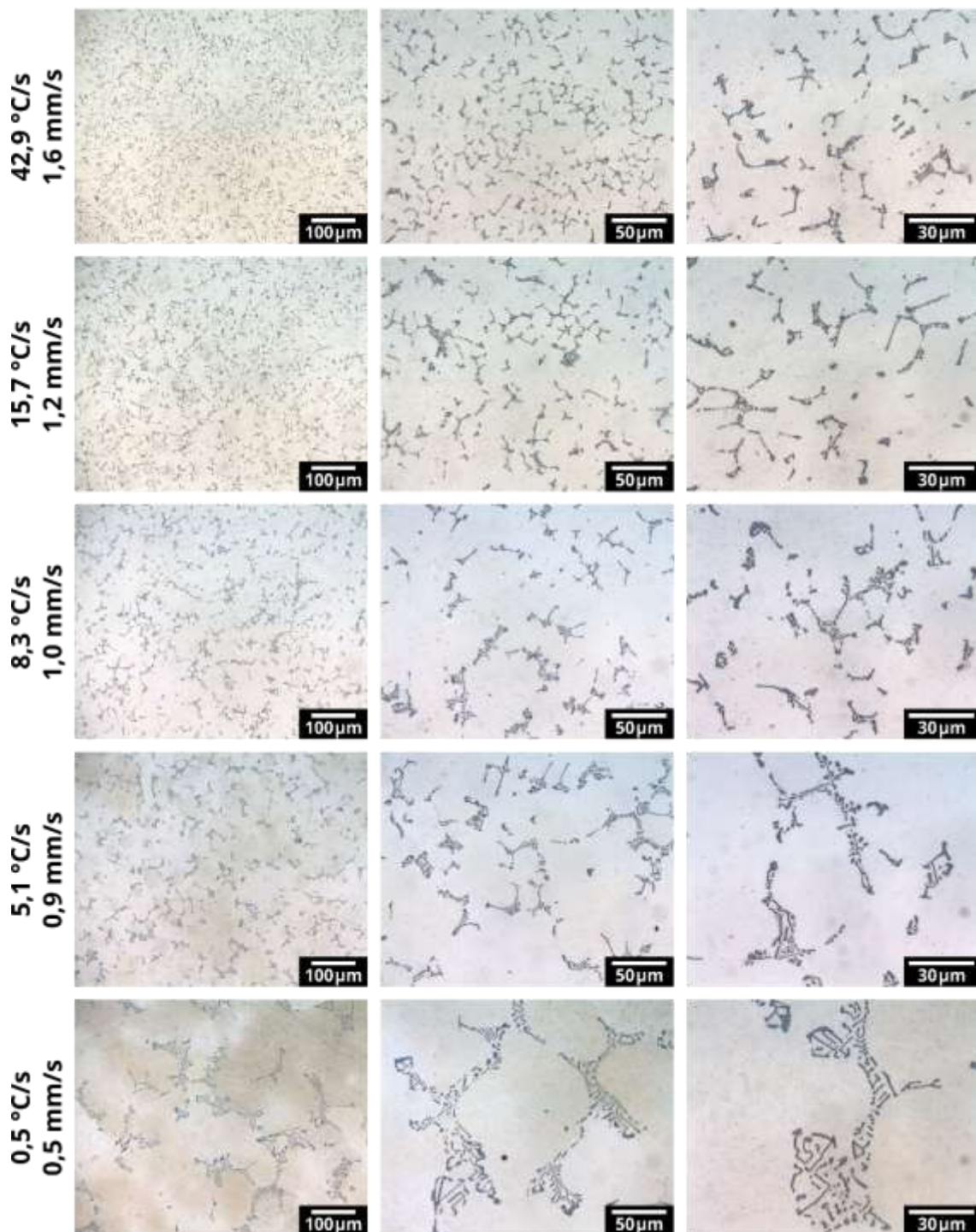


Figura 4-17 - Panorama microestrutural observado em várias posições do lingote solidificado direcionalmente da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.

Mg-0,6%Si-3%Zn

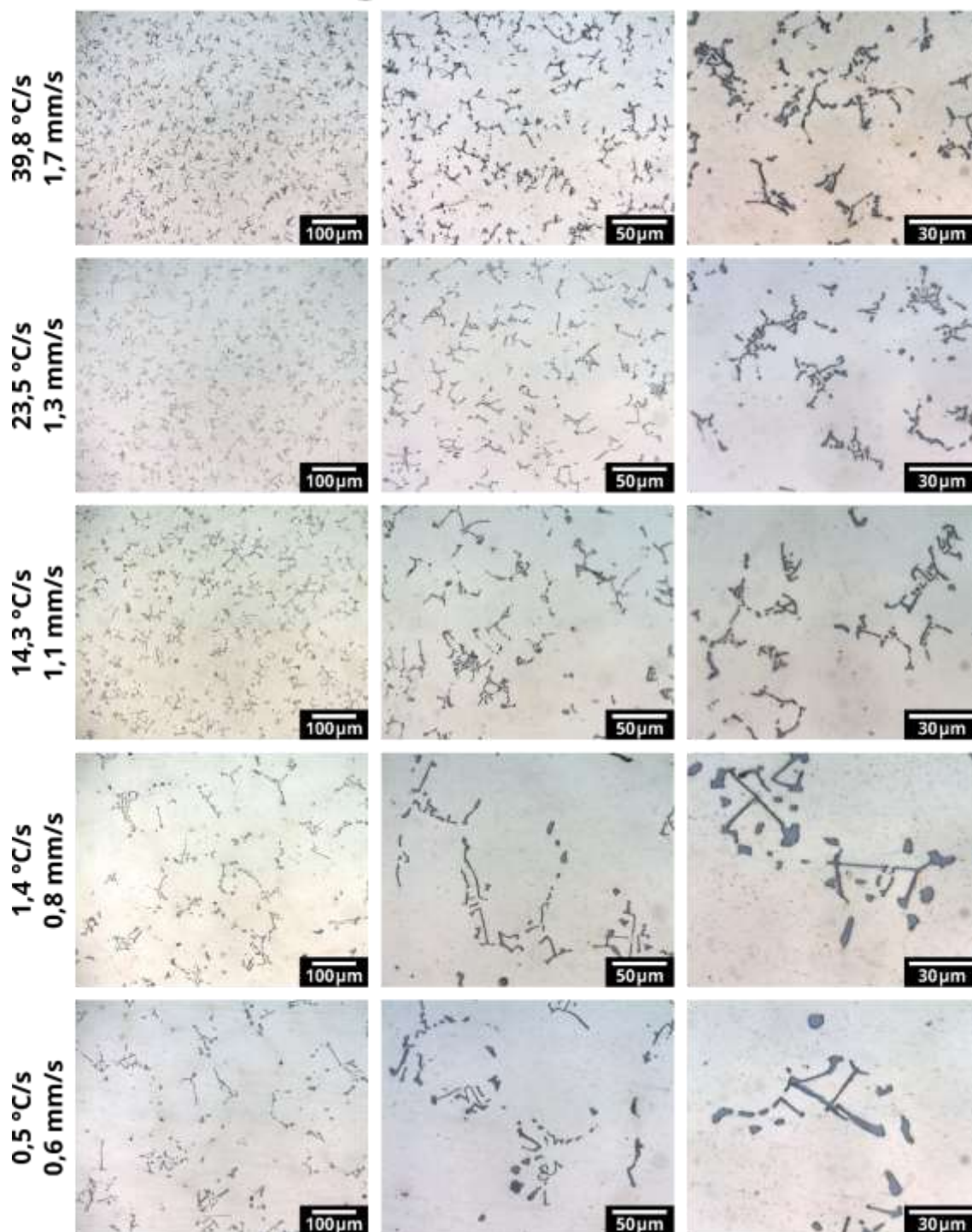


Figura 4-18 - Panorama microestrutural observado em várias posições do lingote solidificado direcionalmente da liga Mg-0,6%Si-3%Zn.

4.3 Impacto da taxa de resfriamento nas características microestruturais

4.3.1 Ligas Mg-Si

Na Figura 4-19 são apresentadas as variações das escalas dos espaçamentos microestruturais em função da posição ao longo do lingote das ligas binárias Mg-Si.

Antes de discutir os comportamentos observados, é importante destacar que, no caso da liga Mg-1,3%Si, devido à sua natureza celular eutética, foram medidos os espaçamentos celulares, λ_c , diferentemente das demais ligas binárias e ternárias, nas quais, por sua natureza dendrítica, foram medidos os espaçamentos dendríticos secundários, λ_2 . Outro ponto relevante é a ocorrência das dendritas de Mg sub-primárias na liga Mg-1,7%Si, devido ao fato dessa ser uma liga hipereutética.

Com esses detalhes em mente, observamos na Figura 4-19 que a liga Mg-1,7%Si apresenta espaçamento dendrítico secundário mais refinado ao longo de todo o lingote, e que a dependência do aumento da característica microestrutural com o aumento da distância da interface do lingote com a chapa molde aumenta na sequência Mg-1,7%Si, Mg-0,6%Si e Mg-1,3%Si.

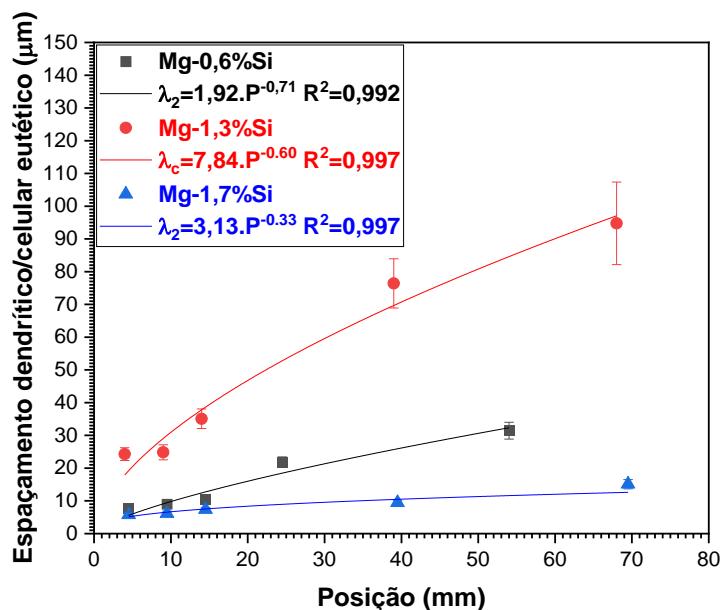


Figura 4-19 - Variação dos espaçamentos microestruturais em função da posição ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas binárias Mg-Si.

Nas Figuras Figura 4-20 e Figura 4-21 são apresentadas as variações dos espaçamentos microestruturais em função da velocidade da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento, respectivamente.

Em ambos os casos, percebe-se a diminuição do parâmetro microestrutural em função do aumento dos parâmetros térmicos e, no caso das ligas com predominância dendrítica, nota-se o aumento da dependência do refinamento microestrutural em relação aos parâmetros térmicos com a diminuição da porcentagem de Si.

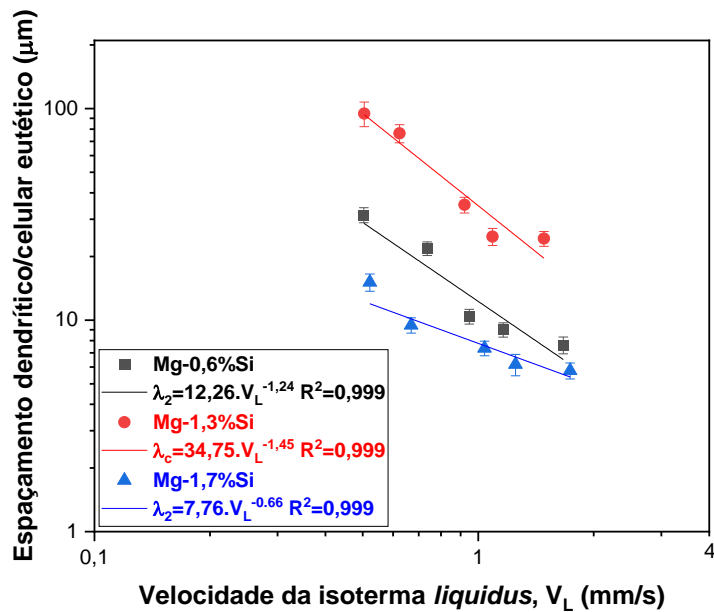


Figura 4-20 - Variação dos espaçamentos microestruturais em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* das ligas binárias Mg-Si solidificadas direcionalmente.

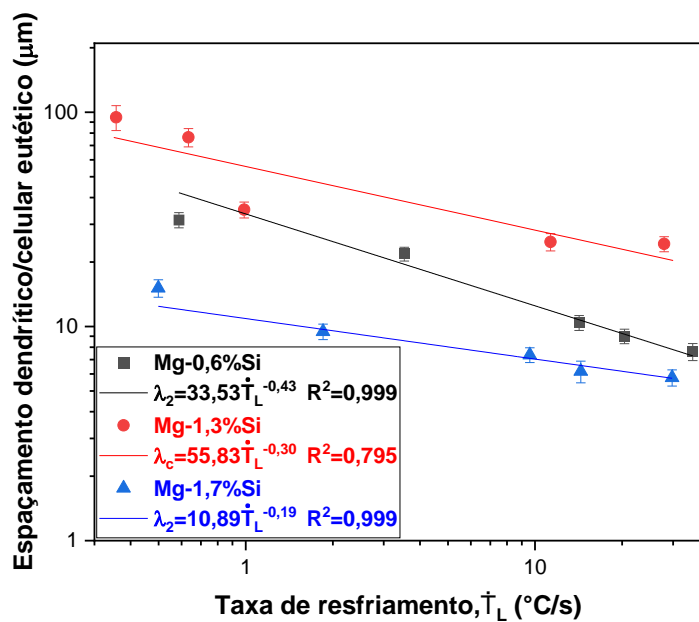


Figura 4-21 - Variação dos espaçamentos microestruturais em função das taxas de resfriamento das ligas binárias Mg-Si solidificadas direcionalmente.

4.3.2 Ligas Mg-Si-Zn

Na Figura 4-22 são apresentadas as variações das escalas dos espaçamentos dendríticos secundários em função da posição dos lingotes das ligas ternárias Mg-Si-Zn. Com o objetivo de avaliar o efeito da introdução do Zn nas correlações entre microestrutura e parâmetros térmicos de solidificação, foi incluído a liga binária Mg-0,6%Si.

Os resultados apresentados na Figura 4-22 exibem uma grande semelhança na variação do espaçamento dendrítico secundário em função da posição ao longo do lingote tanto para as ligas ternárias Mg-Si-Zn, quanto para a liga binária Mg-0,6%Si. Essa semelhança nos comportamentos possibilitou descrever as variações de todas as ligas analisadas através de apenas uma linha de tendência.

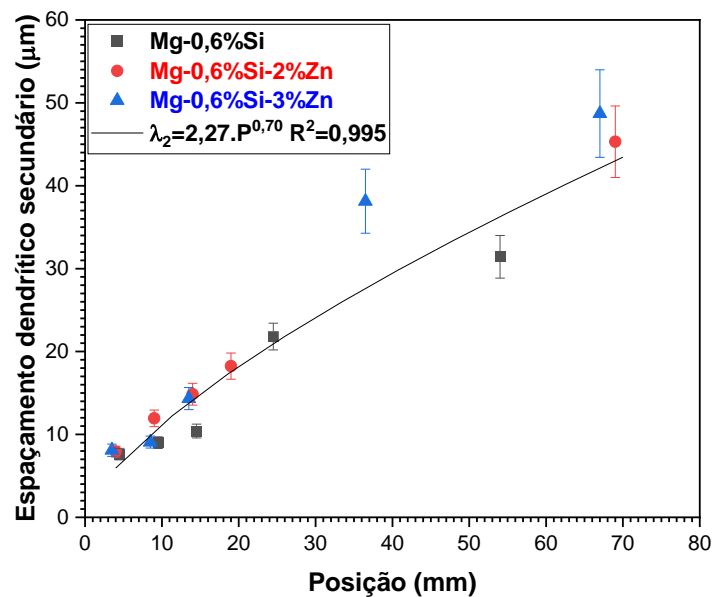


Figura 4-22 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função da posição ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas ternárias Mg-Si-Zn e da liga Mg-0,6%Si.

Nas Figuras Figura 4-23 e Figura 4-24 são apresentadas as variações dos espaçamentos dendríticos em função da velocidade da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento, respectivamente. Em ambos os casos, é possível traçar

linhas de tendências únicas para o comportamento das ligas, de forma semelhante ao observado na Figura 4-22. Isso nos indica que a adição de Zn não afeta tão significativamente o super-resfriamento constitucional, se comparada ao efeito do Si.

Uma grande diferença visualizada em ambos os elementos em relação ao Mg é a solubilidade de cada um em Mg. Enquanto o Si é praticamente insolúvel, o Zn apresenta grande solubilidade. Os resultados indicam que o Zn, durante o processo de solidificação, tende a ser absorvido pelas dendritas de Mg, enquanto o Si é rejeitado, sendo o principal responsável pelo super-resfriamento constitucional e determinação da escala microestrutural dendrítica em função das variáveis térmicas.

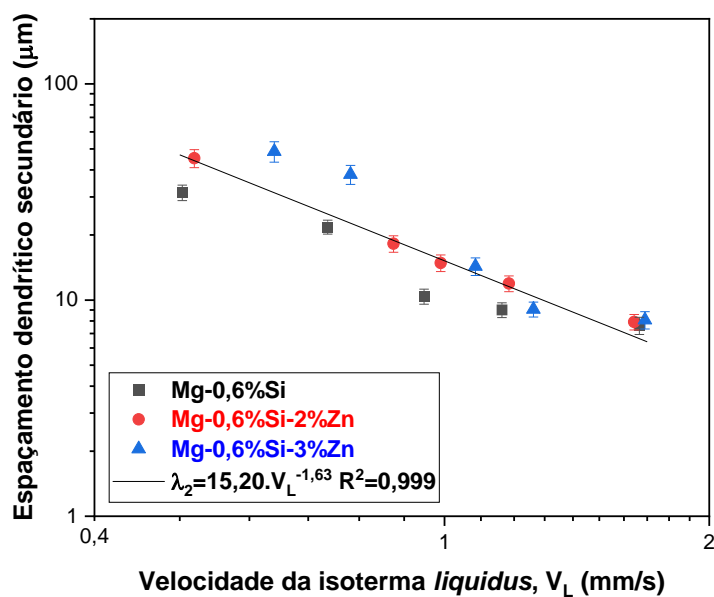


Figura 4-23 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função das velocidades das isotermas *liquidus* das ligas ternárias Mg-Si-Zn e da liga Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.

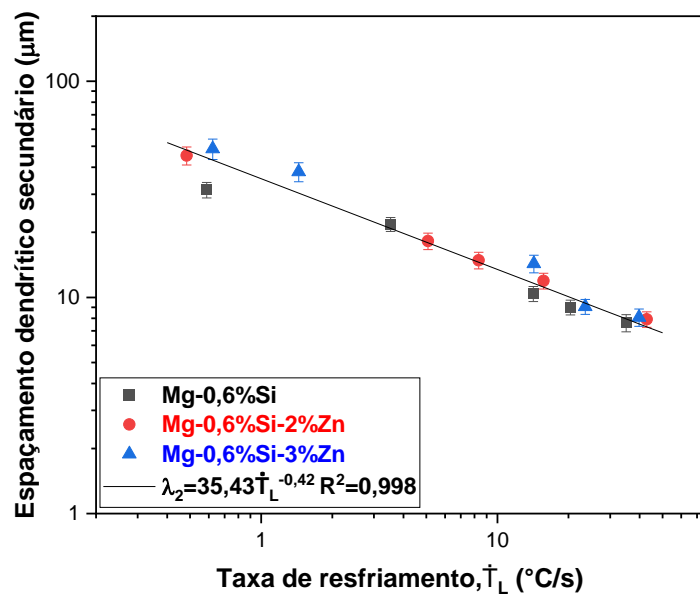


Figura 4-24 - Variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função das taxas de resfriamento das ligas ternárias Mg-Si-Zn e da liga Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.

4.4 Análise morfométrica da fase MgZn por meio de microtomografia de raios-X para amostras Mg-Si-Zn solidificadas em baixas taxas de resfriamento

Com o intuito de analisar a possível formação de MgZn com morfologia interconectada, conforme descrito por Cai *et al.* em [70], para as ligas Mg-7%Zn, foram realizadas análises por microtomografia de raios-x nas amostras Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn associadas a baixas taxas de resfriamento obtidas nos experimentos de solidificação direcional.

As simulações termodinâmicas dos processos de solidificação no estado de equilíbrio das ligas estudadas, mostradas na Figura 4-25, indicam a formação de três fases no total. Com o resfriamento da liga a partir do estado líquido, prevê-se a cristalização primária do Mg, formando a matriz da liga, seguida pela solidificação do microconstituente eutético Mg + Mg₂Si e, na última etapa, a formação da fase MgZn no estado sólido.

Devido à alta solubilidade de Zn em Mg e à baixa temperatura de início de cristalização da fase MgZn, a formação da fase MgZn não é esperada, ao menos em condições de equilíbrio.

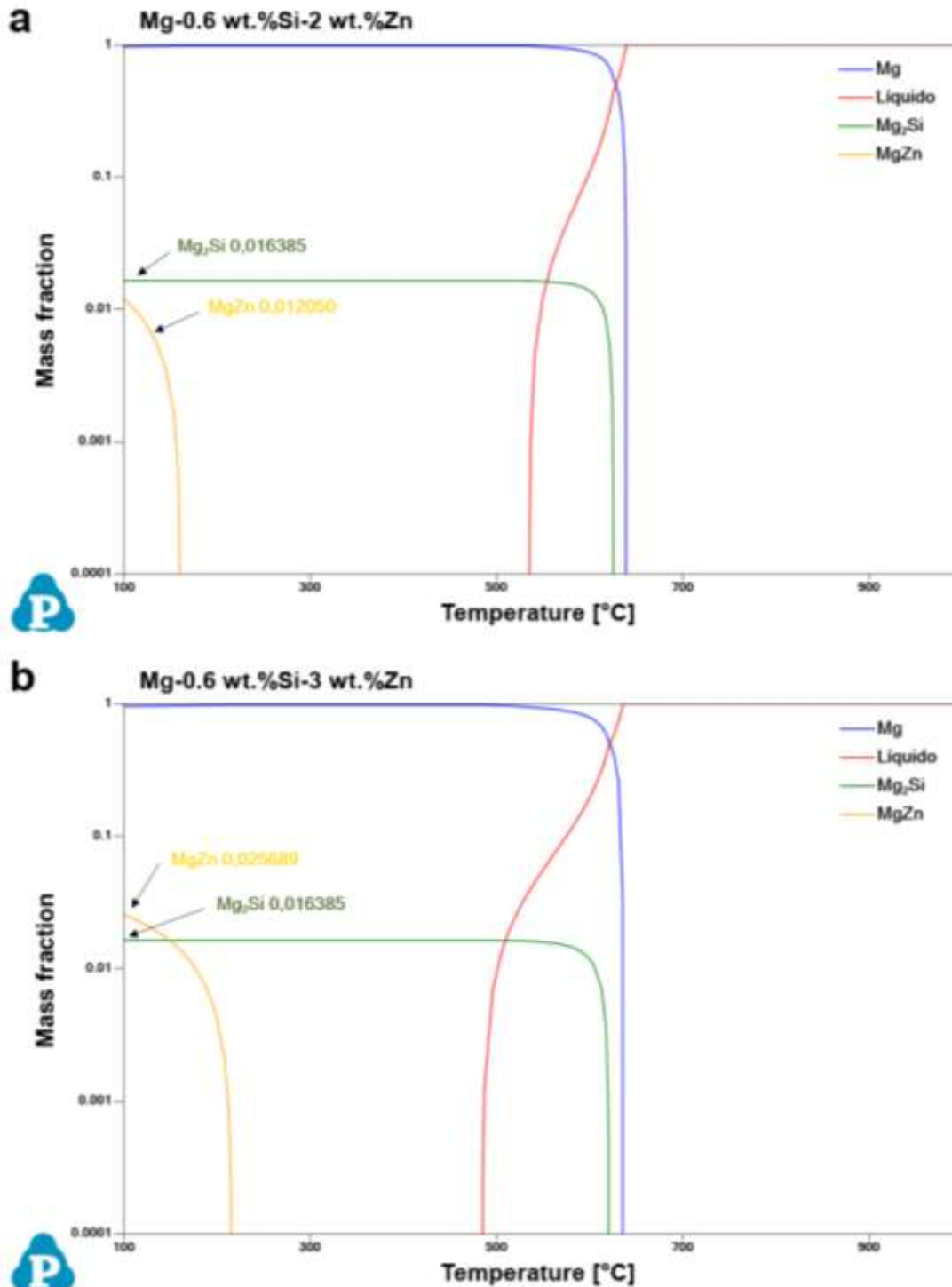


Figura 4-25 – Cálculos termodinâmicos dos processos de solidificação das ligas Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn nas condições de equilíbrio.

Em relação à análise das amostras, inicialmente, foi necessário estimar o contraste que seriam esperados nas imagens 3D resultantes da análise por tomografia.

Na Figura 4-26 é possível observar a variação do coeficiente de atenuação mássica dos elementos constituintes das ligas estudadas. Os dados indicam que, dentro da faixa de energia de fótons utilizada, 30 KeV, é esperada uma atenuação crescente nas fases ricas em Mg, seguido pelas fases ricas em Si e, por fim, as fases ricas em Zn. Em termos de imagem criadas pela tomografia, espera-se a ocorrência de fases ricas em Zn tons mais claros, fases ricas em Si com valores de cinza médios e fases ricas em Mg com coloração mais escura.

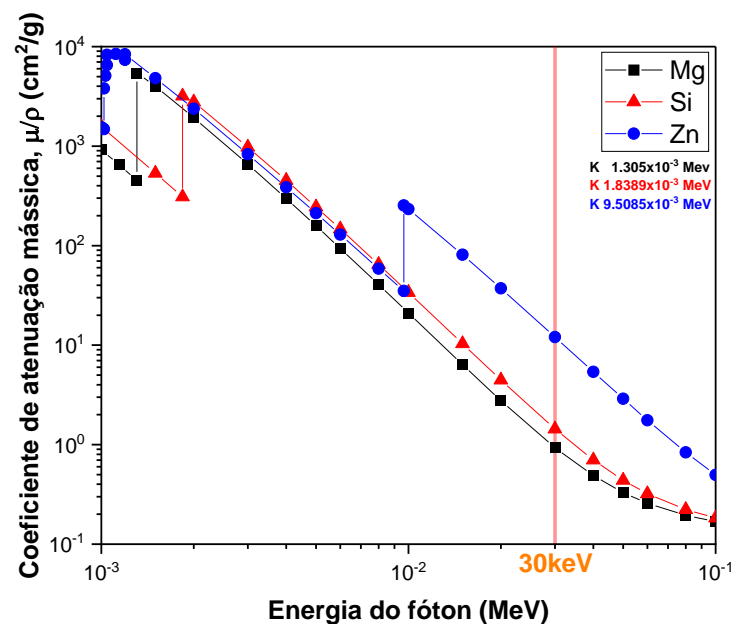


Figura 4-26 - Variações dos coeficientes de atenuação mássica dos elementos constituintes das ligas estudadas em função da energia dos fótons de raios-X, com destaque para a energia do fóton utilizada nas análises (30 KeV).

Os dados resultantes das microtomografias de raios-X permitiram a segmentação de partículas com aspecto claro, as quais estão relacionadas com maiores concentrações de Zn. Na Tabela 4-1 são apresentados os dados das amostras analisadas por microtomografia de raios-X, assim como das partículas ricas em Zn segmentadas.

Tabela 4-1 - Dados das amostras analisadas por microtomografia de raios-X.

Parâmetros	Dados das amostras			
	Mg-0.6%Si-2%Zn	Mg-0.6%Si-3%Zn	Mg-0.6%Si-3%Zn	Mg-0.6%Si-3%Zn
Liga				
Taxa de resfriamento	0,48°C/s	0,44°C/s	0,85°C/s	1,44°C/s
Volume Analisado (μm^3)	$6,44 \times 10^8$	$5,66 \times 10^8$	$8,39 \times 10^8$	$8,52 \times 10^8$
Número de partículas avaliadas	634	1538	1723	2838
Volume total das partículas avaliadas (μm^3)	$4,13 \times 10^5$	$2,45 \times 10^6$	$2,28 \times 10^6$	$2,74 \times 10^6$

No caso das partículas ricas em Zn analisadas neste estudo, observou-se que os parâmetros morfométricos que abrangem as partículas como um todo, ou seja não aqueles que caracterizam os segmentos pelos quais as partículas podem ser segmentadas, mostraram-se mais eficazes na caracterização morfológica quando comparados com os parâmetros que consideram os segmentos das partículas individualmente.

Entre os parâmetros mais eficientes para exibir a distribuição de morfologias estão a razão entre o volume da partícula e o volume do invólucro convexo em função do volume da partícula, e a esfericidade do invólucro convexo em função do volume da partícula.

Nas Figuras Figura 4-27 e Figura 4-28, são mostrados os gráficos contendo os dados da razão entre o volume da partícula e o volume do invólucro convexo em função do volume da partícula das amostras analisadas. Enquanto na Figura 4-27 podemos observar o efeito composicional da variação da porcentagem de Zn, na Figura 4-28 é possível ver o efeito da variação da taxa de resfriamento na distribuição morfológica das partículas.

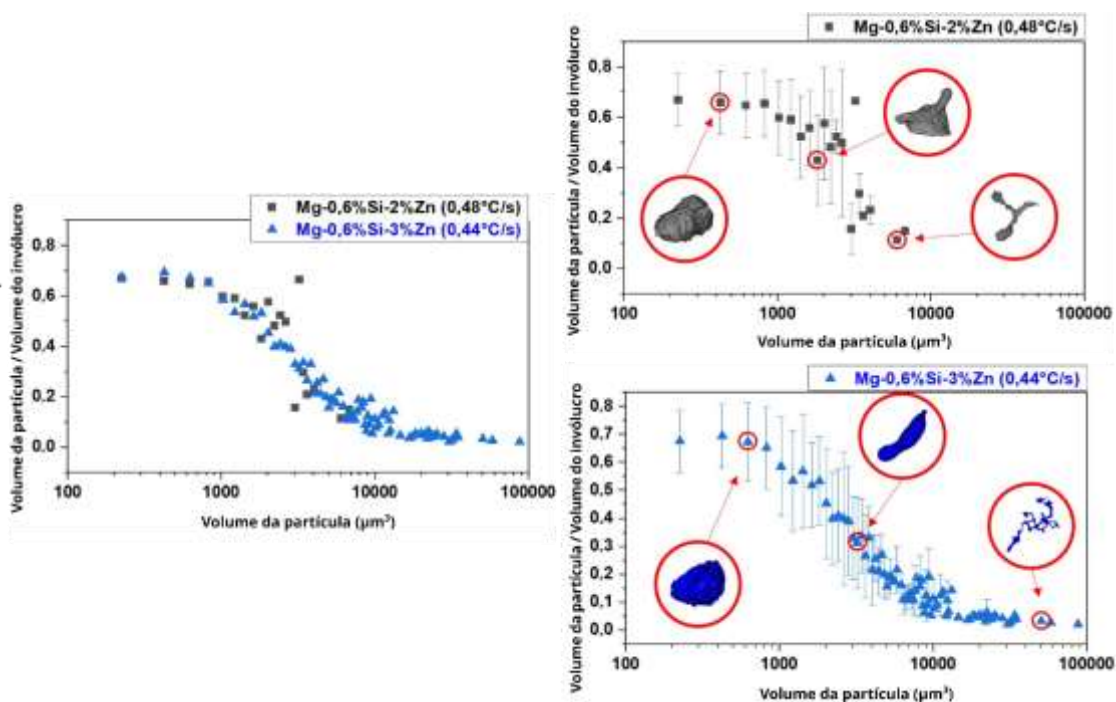


Figura 4-27 - Correlação da razão entre o volume das partículas e o volume do invólucro convexo em função do volume das partículas MgZn com a variação da composição (teor de Zn).

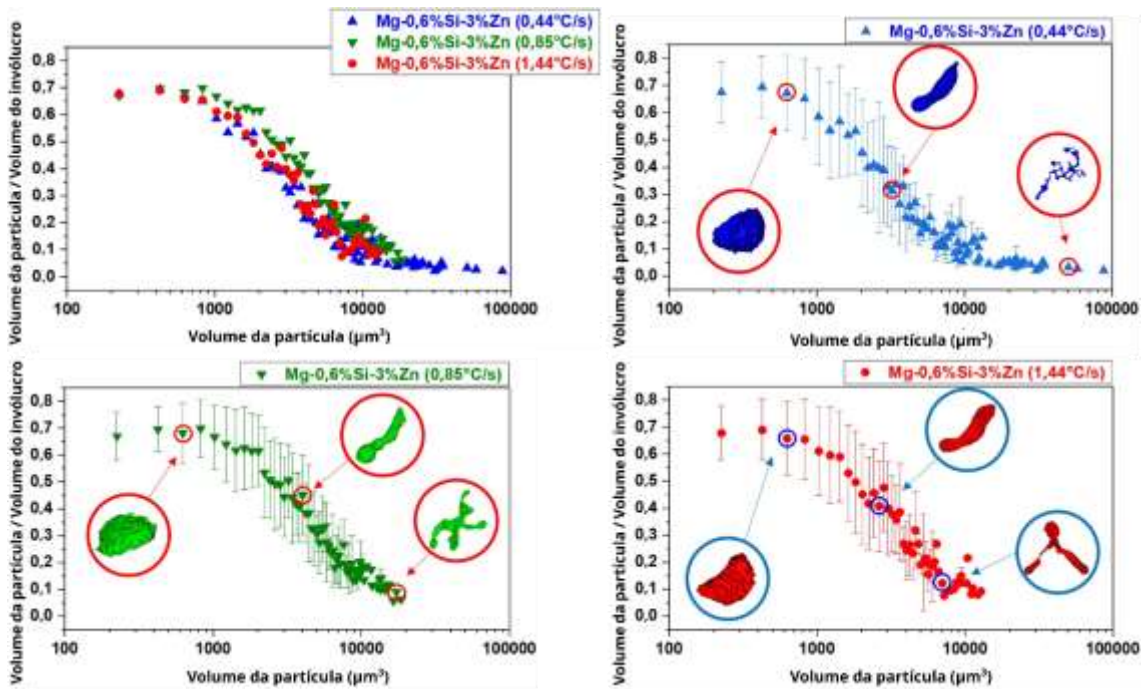


Figura 4-28 - Correlação da relação entre volume de partículas e volume de invólucro convexo em função do volume de partículas MgZn com a variação da taxa de resfriamento para a liga Mg-0,6%Si-3%Zn.

Os dados contidos nas Figuras Figura 4-27 e Figura 4-28 revelam um comportamento comum entre as amostras, no qual existem dois níveis de valores de razão entre o volume da partícula e o volume do envoltório convexo separados por uma região de transição central.

Partículas com volumes inferiores a $1000 \mu\text{m}^3$ têm uma morfologia mais arredondada, enquanto as partículas com volumes superiores a $10000 \mu\text{m}^3$ apresentam morfologias mais complexas compostas por inúmeras ramificações. Enquanto isso, as partículas no intervalo entre esses valores de volume têm morfologias alongadas. Isso foi observado para ambas as ligas.

Os dados também mostram o aumento nas limitações do volume e da complexidade máxima das partículas gerado tanto pela diminuição do teor de Zn quanto pelo aumento da taxa de resfriamento na solidificação.

Nas Figuras Figura 4-29 e Figura 4-30, são apresentados os gráficos contendo os dados de esfericidade do invólucro convexo em função do volume da partícula das amostras analisadas, resultantes, respectivamente, da variação composicional e da variação da taxa de resfriamento na distribuição morfológica das partículas MgZn.

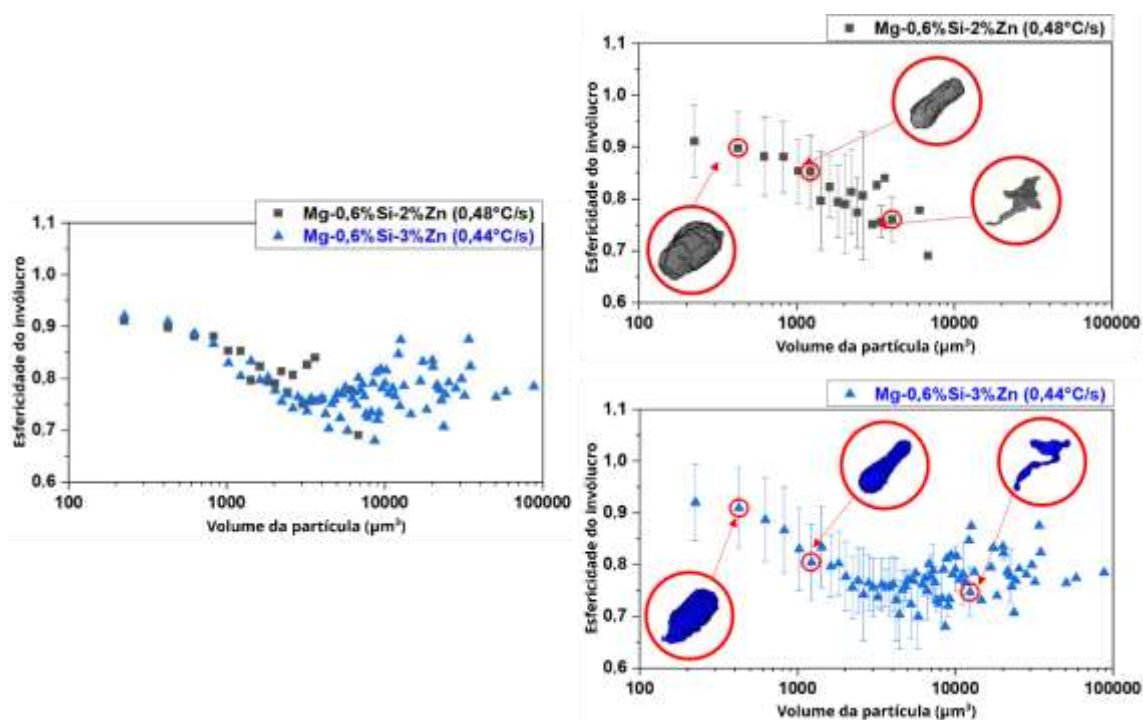


Figura 4-29 - Correlação da esfericidade do invólucro convexo em função do volume das partículas MgZn com a variação do teor de Zn para ligas Mg-0,6%Si-xZn.

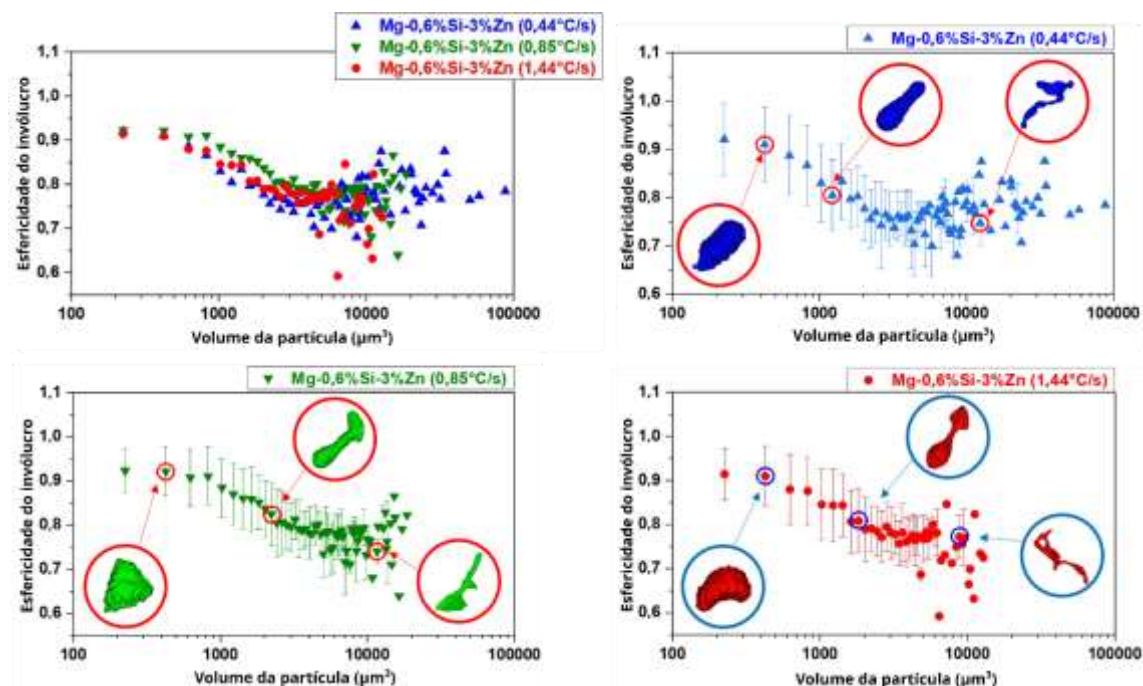


Figura 4-30 - Correlação da esfericidade do invólucro convexo em função do volume das partículas MgZn com a variação da taxa de resfriamento para a liga para ligas Mg-0,6%Si-3%Zn.

O uso da esfericidade do invólucro convexo, Figura 4-29 e Figura 4-30, proporcionou uma perspectiva diferente para visualizar a distribuição do volume das partículas no espaço.

Partículas com volumes inferiores a $1000 \mu\text{m}^3$, devido à sua morfologia mais esférica, apresentam valores elevados de esfericidade no invólucro convexo. Partículas com volumes entre $1000 \mu\text{m}^3$ e $10000 \mu\text{m}^3$, devido à sua morfologia mais alongada, mostram uma redução na esfericidade com o aumento do volume da partícula.

No caso de partículas com um volume maior que $10000 \mu\text{m}^3$, observa-se um aumento na esfericidade do invólucro convexo. Esse comportamento sugere que, à medida que o volume de partículas mais complexas aumenta, os ramos tendem a se espalhar em uma região mais esférica do material.

4.4.1 Análises correlativas MEV e EDS em relação às seções analisadas por microtomografia

Após as análises de segmentação e morfologias da fase MgZn por tomografia, as amostras foram submetidas à análise por MEV. Os resultados mostraram, de maneira inesperada, a ocorrência de três fases e não duas, como indicavam as imagens obtidas por microscopia óptica das amostras oriundas das diversas posições dos lingotes produzidos por solidificação direcional das ligas ternárias, Figuras Figura 4-17 e Figura 4-18.

Na Figura 4-31, é possível observar superfícies muito próximas analisadas por três técnicas diferentes: microscopia óptica, tomografia de raios-X e MEV-BSE.

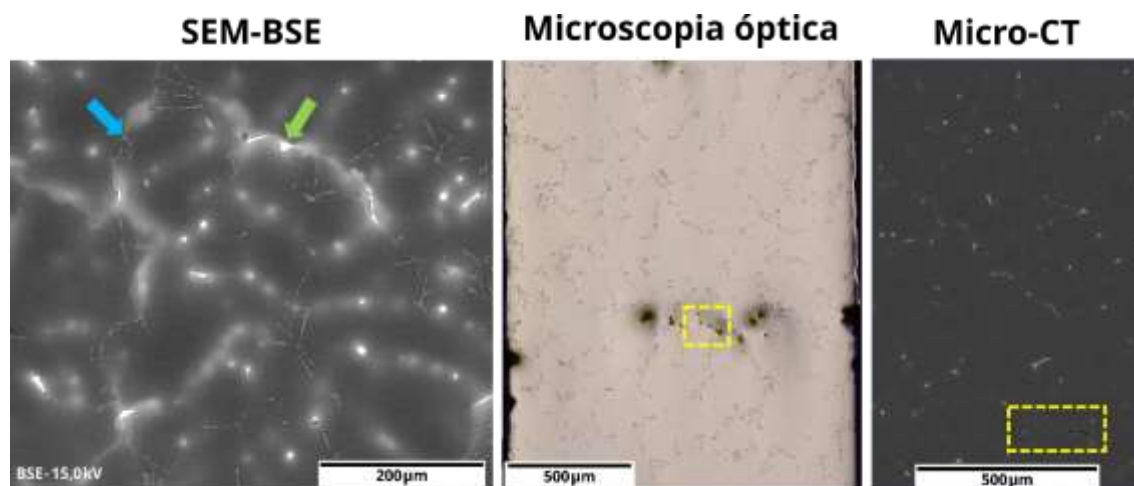


Figura 4-31 - Análise comparativa da amostra de Mg-0,6%Si-3%Zn (0,44°C/s) usando microscopia óptica, tomografia de raios-X e técnicas de SEM-BSE.

A análise por MEV-BSE, através do contraste composicional resultante do uso do detector de elétrons retroespalhados associado ao mapeamento químico obtido pela técnica de EDX, mostrado na Figura 4-32, torna clara a existência de três fases diferentes. Uma exibe uma tonalidade muito clara, destacada com seta verde, que se relaciona com concentração mais alta de Zn (MgZn), uma fase com tom de cinza intermediário, destacada pela seta azul, relacionada com a fase rica em Si (Mg_2Si) e a matriz mais escura, relacionada com a matriz rica em Mg.

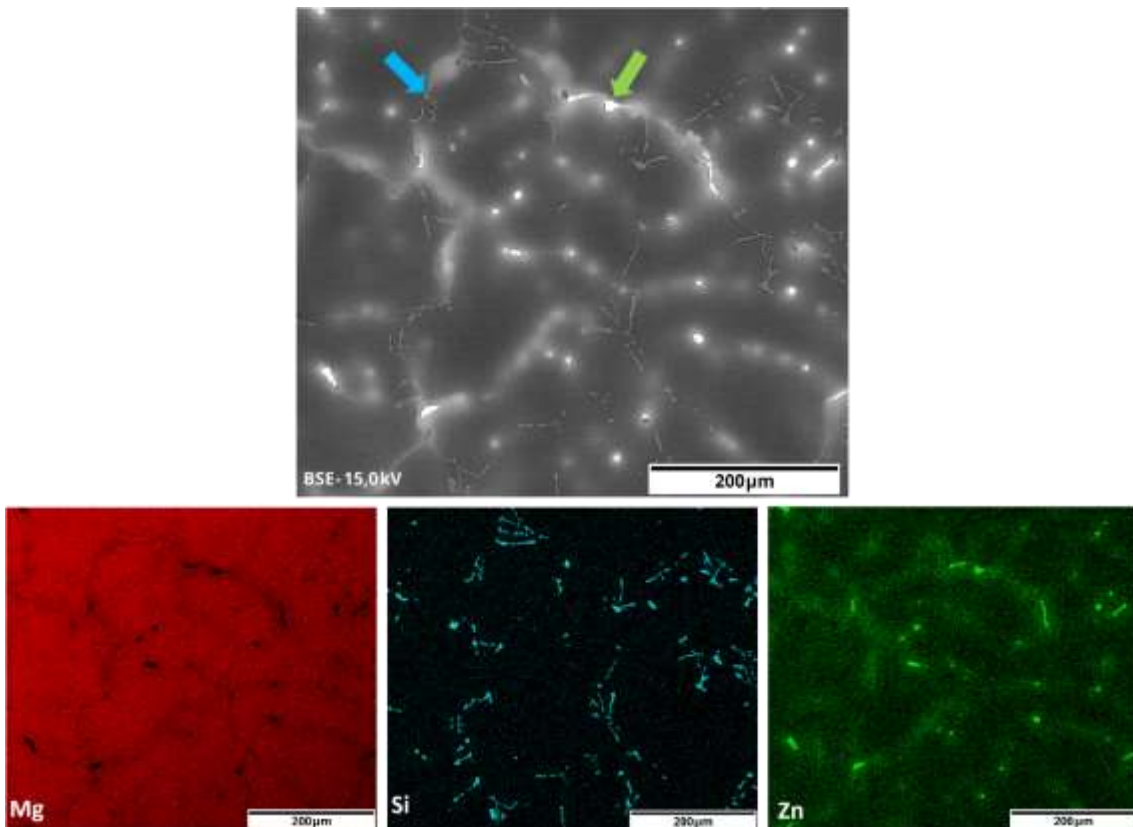


Figura 4-32 - Mapeamento químico da amostra Mg-0,6% Si-3%Zn (0,44°C/s) realizado por SEM-EDX.

Por sua vez, uma comparação morfológica visual usando as imagens de MEV-BSE como referência revela que, enquanto a microscopia óptica exhibe preferencialmente a fase Mg_2Si , a tomografia de raios-X mostra preferencialmente a fase rica em Zn em detrimento da fase Mg_2Si . Nuances visuais próximas ao ruído da imagem podem ser detectadas em ambos os tipos de análise, indicando as fases que não são visualizadas em cada técnica.

Uma análise mais detalhada das microestruturas auxiliada pela técnica pontual de EDX, na Figura 4-33, mostra que as fases claras relacionadas a uma maior concentração de Zn são um microconstituente formado por uma fase com composição próxima à fase $MgZn$ (spectrum 1) e uma fase mais escura rica em Mg (spectrum 5).

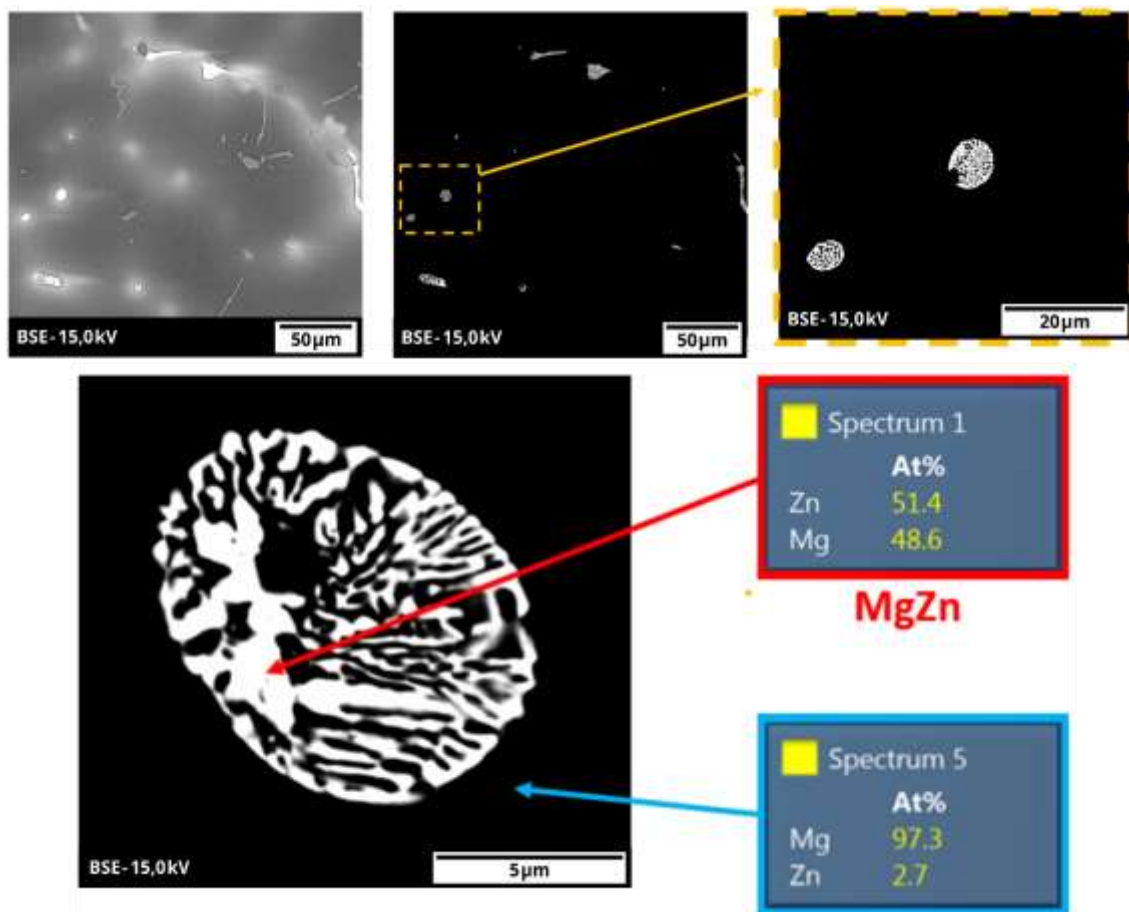


Figura 4-33 – Imagens de MEV detalhadas do microconstituente rico em Zn observado através de SEM-BSE: amostra Mg-0,6%Si-3%Zn (0,44°C/s).

A morfologia das fases presentes no microconstituente rico em Zn, mostrado na Figura 4-33, assemelha-se a microestruturas eutéticas [127]. Isso sugere que a formação é resultado do enriquecimento da região interdendrítica por Zn durante a solidificação, embora não previsto nas simulações Pandat e não observado nas imagens ópticas da liga.

Na Figura 4-34, outras análises químicas pontuais usando EDX indicam composições muito próximas às fases resultantes da simulação termodinâmica e uma aparente variação da porcentagem de Zn ao longo da matriz.

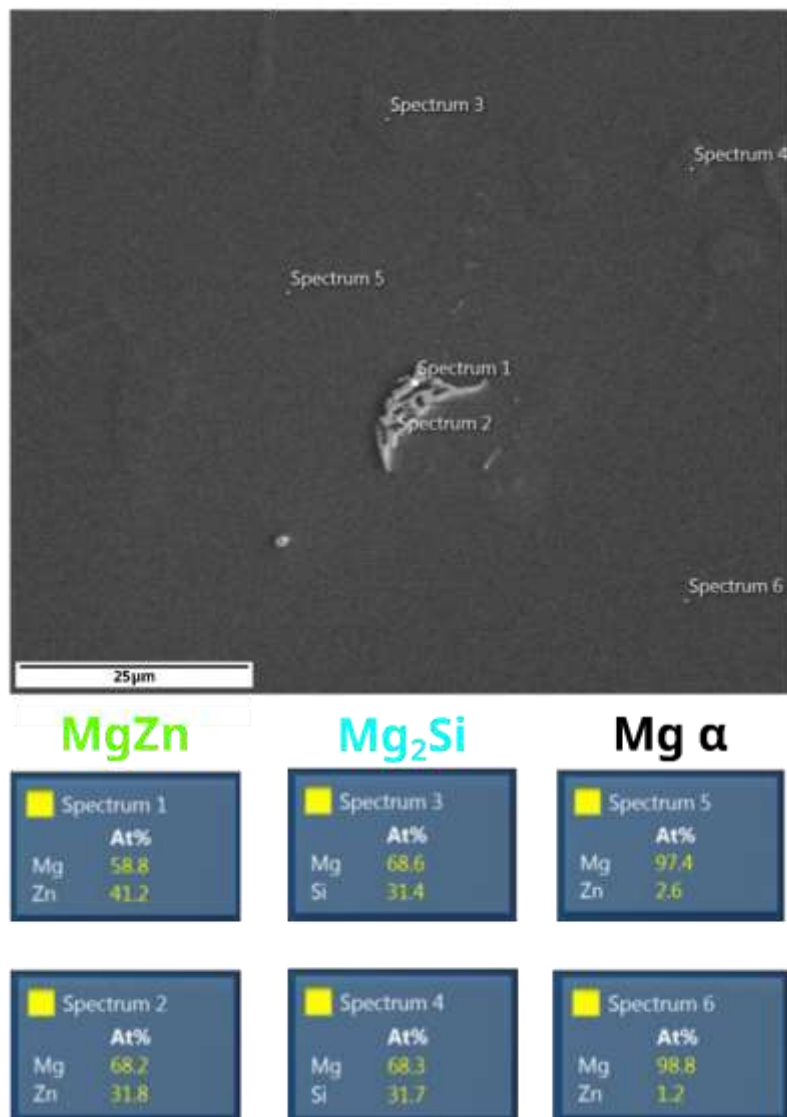


Figura 4-34: Análises químicas pontuais por MEV-EDX das fases presentes na amostra Mg-0,6Si-3%Zn (0,44°C/s).

Outro resultado interessante foi a observação da oclusão de Zn na região de interface entre a matriz e a fase Mg₂Si, conforme mostrado na Figura 4-35. Este resultado é importante, pois fornece evidências que corroboram o mecanismo sugerido para a modificação da morfologia da fase Mg₂Si em [88].

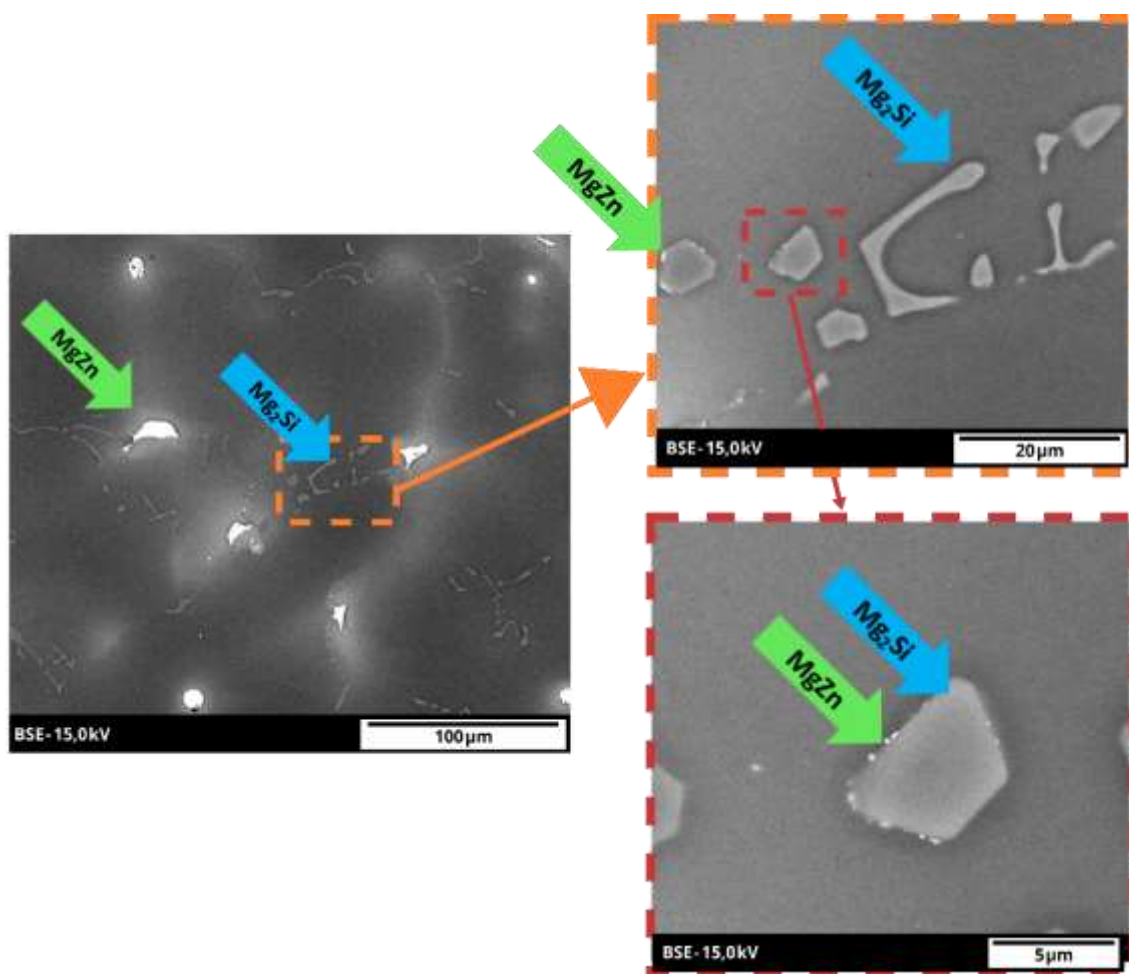


Figura 4-35: Visualização de oclusões na interface entre a matriz de Mg e a fase Mg_2Si na amostra Mg-0,6%Si-3%Zn ($0,44^\circ C/s$) através de MEV-BSE.

4.5 Propriedades mecânicas sob tração das amostras solidificadas direcionalmente

4.5.1 Ligas Mg-Si

Na Figura 4-36 são exibidas as curvas tensão-deformação de engenharia representativas das amostras das ligas binárias solidificadas direcionalmente.

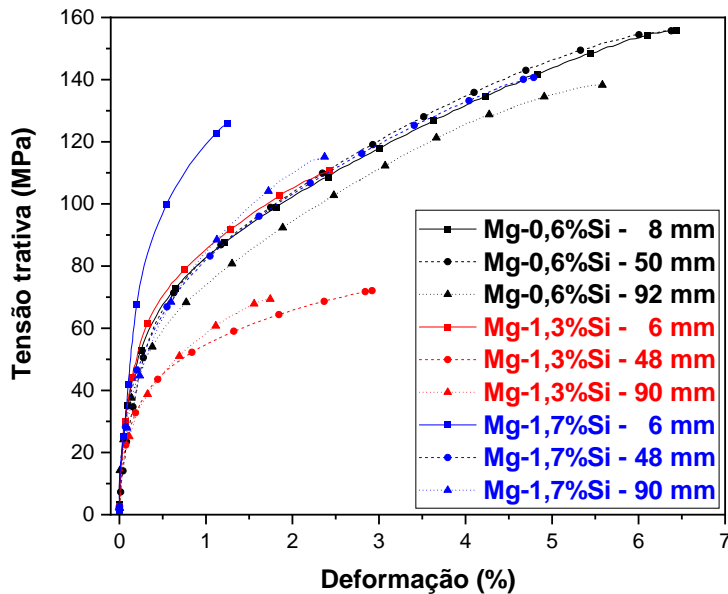


Figura 4-36 - Curvas tensão-deformação representativas para as amostras binárias Mg-Si submetidas a condições distintas de resfriamento.

Na Figura 4-37, são apresentadas as variações dos limites de resistência à tração em função dos espaçamentos microestruturais para as ligas binárias. Os resultados obtidos demonstram certa independência da escala da microestrutura em relação a esta propriedade mecânica em tração, sendo mais dependente da composição da liga em questão. Isso se deve ao papel importante do Mg_2Si no reforço mecânico da liga assim como na possibilidade de nucleação de trincas a partir dessa fase.

Considerando as ligas com estrutura dendrítica é possível notar que o aumento da porcentagem de Si, de 0,6% para 1,7%, resultou em uma redução do limite de resistência à tração, provavelmente pelo aumento da formação de uma estrutura composta por Mg_2Si que seja mais efetiva na concentração de tensão.

Um ponto que corrobora com esse raciocínio se encontra no fato de que os dois pontos que distam da linha de tendência destas duas ligas são relacionados a menores limites de resistência à tração e estruturas mais grosseiras de dendritas, as quais estão relacionadas diretamente às estruturas mais grosseiras do Mg_2Si presentes tanto no microconstituente eutético, como fase primária, no caso da liga Mg-1,7%Si.

No caso da liga Mg-1,3%Si, composta principalmente pelo microconstituente eutético, é observado uma dependência maior entre o limite de resistência à tração e o espaçamento celular. A predominância da estrutura direcional das células, associada à formação da fase Mg₂Si de forma afilada, atuou na deterioração das propriedades mecânicas devido à eficiência na concentração de tensões na matriz, explicando assim o seu comportamento relativo quando comparada com as outras ligas binárias estudadas. Cabe ressaltar que em condições de máxima taxa de resfriamento, onde o espaçamento celular e a escala da fase Mg₂Si são mínimas, foi observado um considerável aumento das propriedades mecânicas quando comparado com o restante das condições produzidas no lingote.

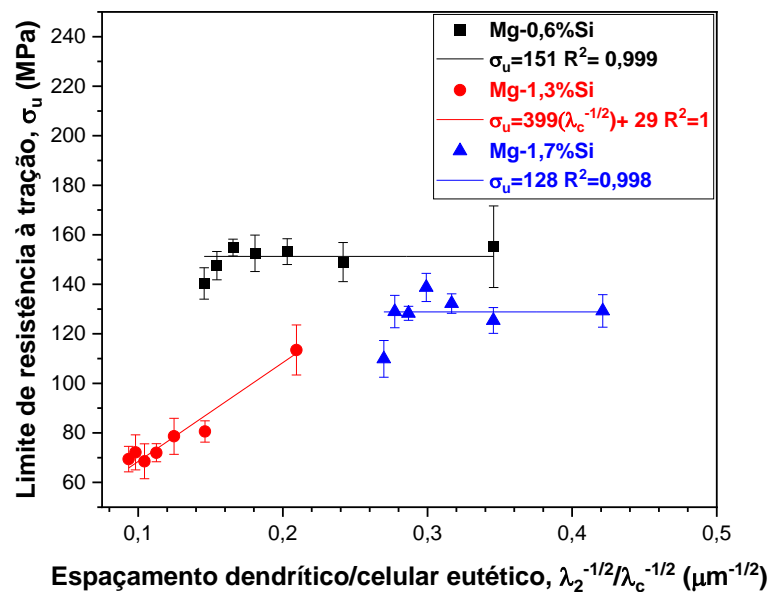


Figura 4-37 - Variação dos limites de resistência à tração em função dos espaçamentos dendríticos e celulares das ligas binárias Mg-Si solidificadas direcionalmente.

Na Figura 4-38, são apresentadas as variações dos limites de escoamento em função dos espaçamentos microestruturais para as ligas binárias. Nota-se novamente certa independência entre a escala microestrutural e a propriedade mecânica em tração.

Considerando as ligas dendríticas, é possível notar que não há diferença significativa quanto ao limite de escoamento médio (linhas horizontais), sendo que muito deste comportamento reside no fato de que o Mg integrante majoritário da microestrutura quase não apresenta solubilidade de Si, logo a fase mais relevante à sustentação do material à deformação (Mg) é a mesma em ambas as ligas.

Na liga com estrutura celular orientada, Mg-1,3%Si, nota-se uma diminuição ainda maior da resistência à deformação plástica. Isso pode ser creditado à associação da orientação transversal entre a sollicitação mecânica trativa exercida e a direção de crescimento das células eutéticas, fator que levou à diminuição da eficiência de restrição de movimentação das discordâncias por parte da interação entre as fases Mg e Mg₂Si.

Um último ponto a ser destacado é que, em condições de alto refinamento microestrutural, fruto de altas taxa de resfriamento, ocorreu uma interação entre as fases Mg e Mg₂Si que levou à otimização da resistência à deformação como visualizado nos pontos discrepantes das ligas Mg-1,7%Si e Mg-1,3%Si.

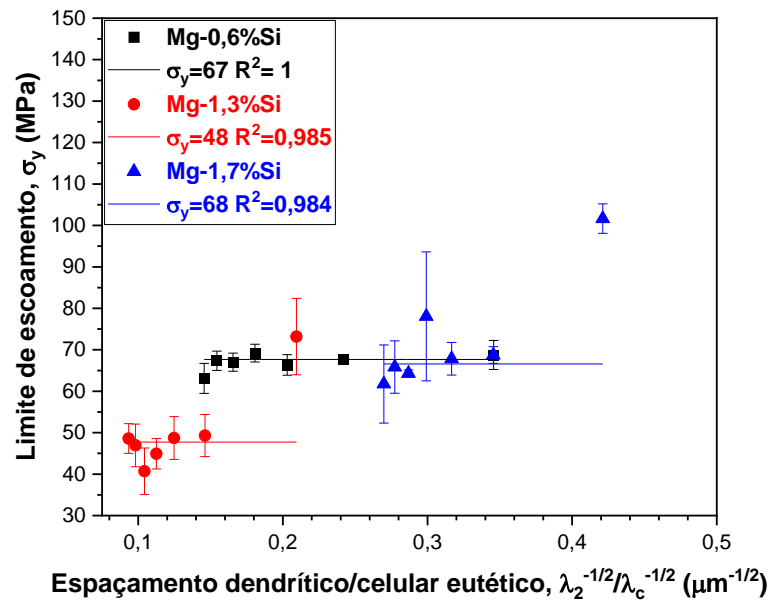


Figura 4-38 - Variação dos limites de escoamento em função dos espaçamentos dendríticos e celulares das ligas binárias Mg-Si solidificadas direcionalmente.

Na Figura 4-39 são apresentadas as variações das deformações na fratura em função dos espaçamentos microestruturais para as ligas binárias. O comportamento de independência da propriedade mecânica com o espaçamento microestrutural é observado novamente. Verifica-se uma clara dependência da ductilidade com a porcentagem de Si.

Dentre as ligas com predominância dendrítica, a ocorrência de Mg_2Si primário na liga Mg-1,7%Si se mostrou desvantajosa para a ductilidade da liga. Em termos de microestrutura, a liga caracterizada pela microestrutura composta por células eutéticas apresentou desvantagem diante das ligas com predominância dendrítica.

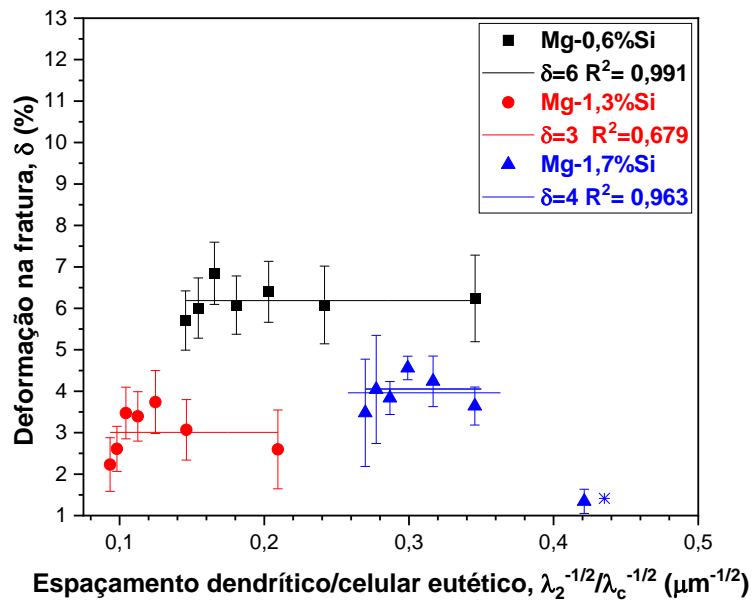


Figura 4-39 - Variação das deformações na fratura em função dos espaçamentos dendríticos e celulares das ligas binárias Mg-Si solidificadas direcionalmente. O ponto marcado com asterisco não foi considerado na análise.

4.5.2 Ligas Mg-Si-Zn

Na Figura 4-40 são exibidas curvas tensão-deformação de engenharia representativas das amostras das ligas ternárias e a liga binária Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.

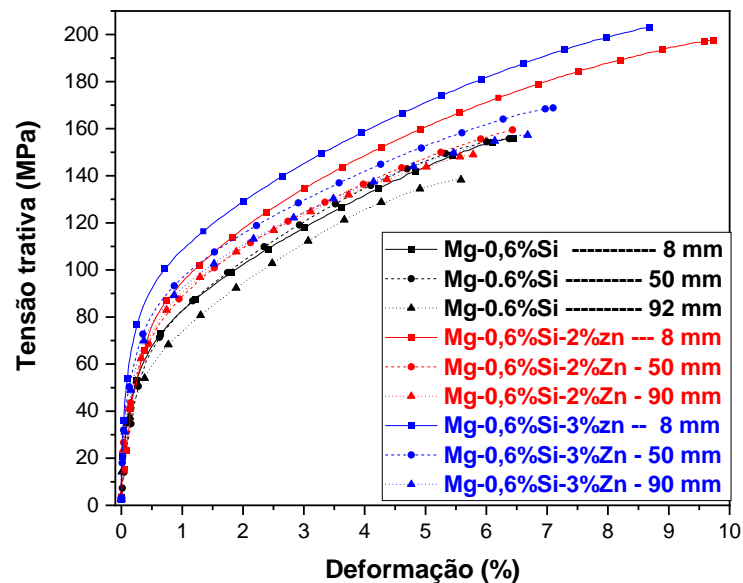


Figura 4-40 - Curvas de tensão-deformação representativas para as amostras ternárias Mg-Si-Zn e Mg-0,6%Si submetidas a condições distintas de resfriamento.

Na Figura 4-41, são apresentadas as variações dos limites de resistência à tração em função dos espaçamentos dendríticos secundários das ligas ternárias Mg-Si-Zn e Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.

Os resultados expostos na Figura 4-41 mostram a constância do limite de resistência a tração da liga Mg-0,6%Si, fruto do balanço do aumento de resistência devido à presença da fase Mg_2Si em uma quantidade suficiente para gerar o aumento de resistência e baixa o suficiente para não formar precipitados aciculares de Mg_2Si que possam levar à concentração de tensão localizada, como exibido anteriormente.

No caso das ligas ternárias, percebe-se um aumento da resistência mecânica com o aumento da porcentagem de Zn, devido à formação de solução sólida. Outro aspecto a ser considerado é a diminuição das propriedades mecânicas com o aumento do espaçamento dendrítico secundário, relacionado com a diminuição da taxa de resfriamento. Este efeito pode ser creditado à modificação da morfologia do Mg_2Si , presente no microconstituente eutético, em função da diminuição da taxa de resfriamento e presença de Zn, para uma estrutura do tipo “escrita chinesa” que é mais desvantajosa mecanicamente, como demonstrado em [88]. Nota-se também uma melhoria na ductilidade em

função da modificação morfológica da fase Mg_2Si para pontos e pequenas barras, fenômeno relacionado diretamente com o aumento da taxa de resfriamento, condição térmica a qual está relacionada também com a redução do espaçamento dendrítico secundário.

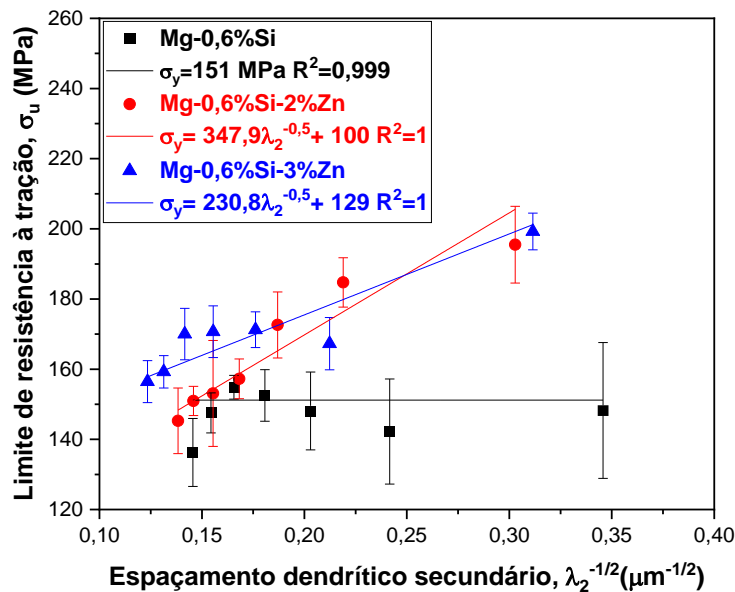


Figura 4-41 - Variação dos limites de resistência à tração em função dos espaçamentos dendríticos secundários das ligas ternárias Mg-Si-Zn e Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.

Na Figura 4-42 são apresentadas as variações dos limites de escoamento em função dos espaçamentos dendríticos secundários das ligas ternárias Mg-Si-Zn e Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.

Os resultados apresentados na Figura 4-42 mostram claramente a influência do aumento da resistência à deformação plástica em função da concentração de Zn em solução sólida. O fenômeno por trás desse efeito reside do maior tensionamento na rede cristalina causado pelos átomos de soluto, dificultando a movimentação inicial de discordâncias e retardando o início do regime plástico. Além disso, verifica-se o aumento do limite de escoamento em função da rede dendrítica, fruto da melhor distribuição das partículas rígidas de Mg_2Si .

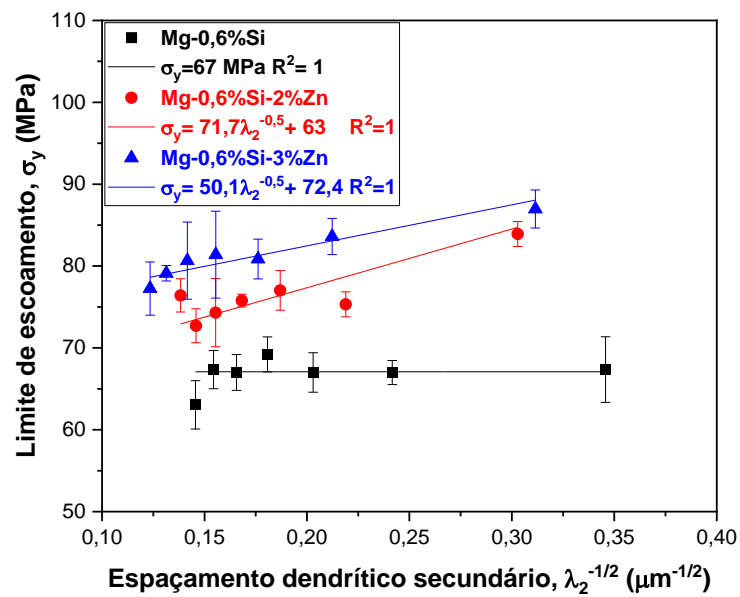


Figura 4-42 - Variação dos limites de escoamento em função dos espaçamentos dendríticos secundários das ligas ternárias Mg-Si-Zn e Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.

Na Figura 4-43 são apresentadas as variações das deformações na fratura em função dos espaçamentos dendríticos secundários das ligas ternárias Mg-Si-Zn e da liga Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.

A partir dos resultados apresentados verifica-se a eficiência no aumento da ductilidade da liga em função da adição de Zn e do refinamento microestrutural.

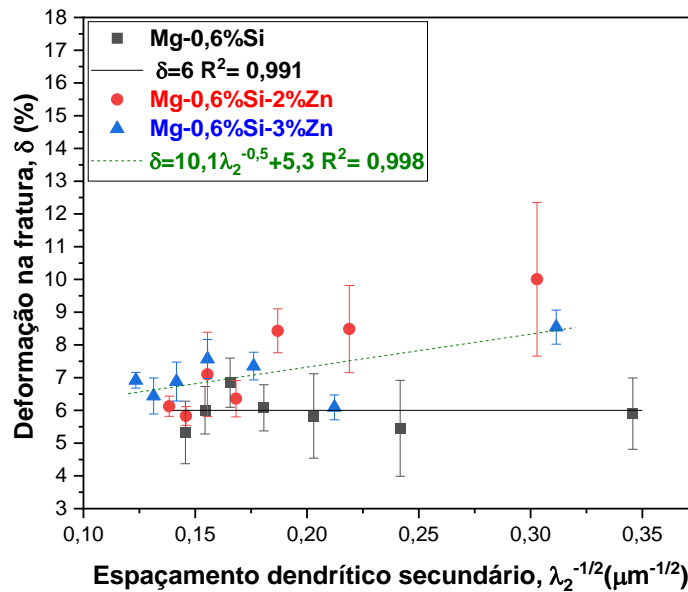


Figura 4-43 - Variação das deformações na fratura em função dos espaçamentos dendríticos secundários das ligas ternárias Mg-Si-Zn e Mg-0,6%Si solidificadas direcionalmente.

4.6 Corrosão de amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn

A Figura 4-44 apresenta as micrografias das amostras solidificadas sob diferentes taxas de resfriamento, \dot{T}_L , as quais podem ser caracterizadas pelos espaçamentos interdendríticos secundários, λ_2 , distintos de 11 μm (15,7 °C/s) e 41 μm (0,5 °C/s). Observa-se que além da variação da escala dendrítica, pela qual essas amostras foram caracterizadas, há uma variação morfológica considerável da fase Mg_2Si (fase mais escura), a qual se apresenta de forma refinada com formato de pontos e pequenas barras para a amostra solidificada com maiores taxas e como estruturas maiores e mais complexas, morfologia tipo “escrita chinesa”, na amostra solidificada com menores taxas de solidificação.

De modo geral, a matriz de Mg, por sua eletronegatividade, atua como ânodo, sofrendo assim o processo de oxidação em relação a segunda fase. Dessa maneira a segunda fase, no caso Mg_2Si , pode atuar como uma barreira, quando em quantidade suficiente, ou como cátodo, acentuando o processo de

corrosão através do processo de micro corrosão na interface entre a matriz de Mg e a segunda fase [9].

O aprimoramento da distribuição da fase Mg_2Si , assim como seu refinamento provocado pela solidificação com taxas de resfriamento mais elevadas, está relacionada com maiores resistências à corrosão [95–97]. De forma concordante, a ocorrência de partículas de Mg_2Si primárias grosseiras ou do tipo “escrita chinesa” no microconstituente eutético amplifica o impacto da corrosão micro galvânica local ao longo das interfaces mais extensas entre Mg e Mg_2Si [99–101].

A relação entre microestruturas refinadas e aumento da resistência à corrosão foi observada por Verissimo *et al.* [128] ao avaliar o efeito do refinamento dendrítico em ligas de Mg-25Zn solidificadas direcionalmente, constatando que microestruturas dendríticas refinadas resultam em menores densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , e maiores valores de resistência à polarização, R_p . Tais tendências também foram encontradas para ligas de Mg-35Zn-3Ca [129, 130]. Estes resultados indicam que, além da composição, os aspectos microestruturais também podem ditar o comportamento eletroquímico de ligas de Mg [131, 132].

Outro fator igualmente crítico para o entendimento e avaliação das tendências em corrosão de ligas de Mg é tempo de imersão no eletrólito. Os mecanismos de corrosão em ligas de Mg são complexos, ocorrendo em etapas [133, 134], o que é, além do efeito microestrutural, o escopo principal da presente investigação.

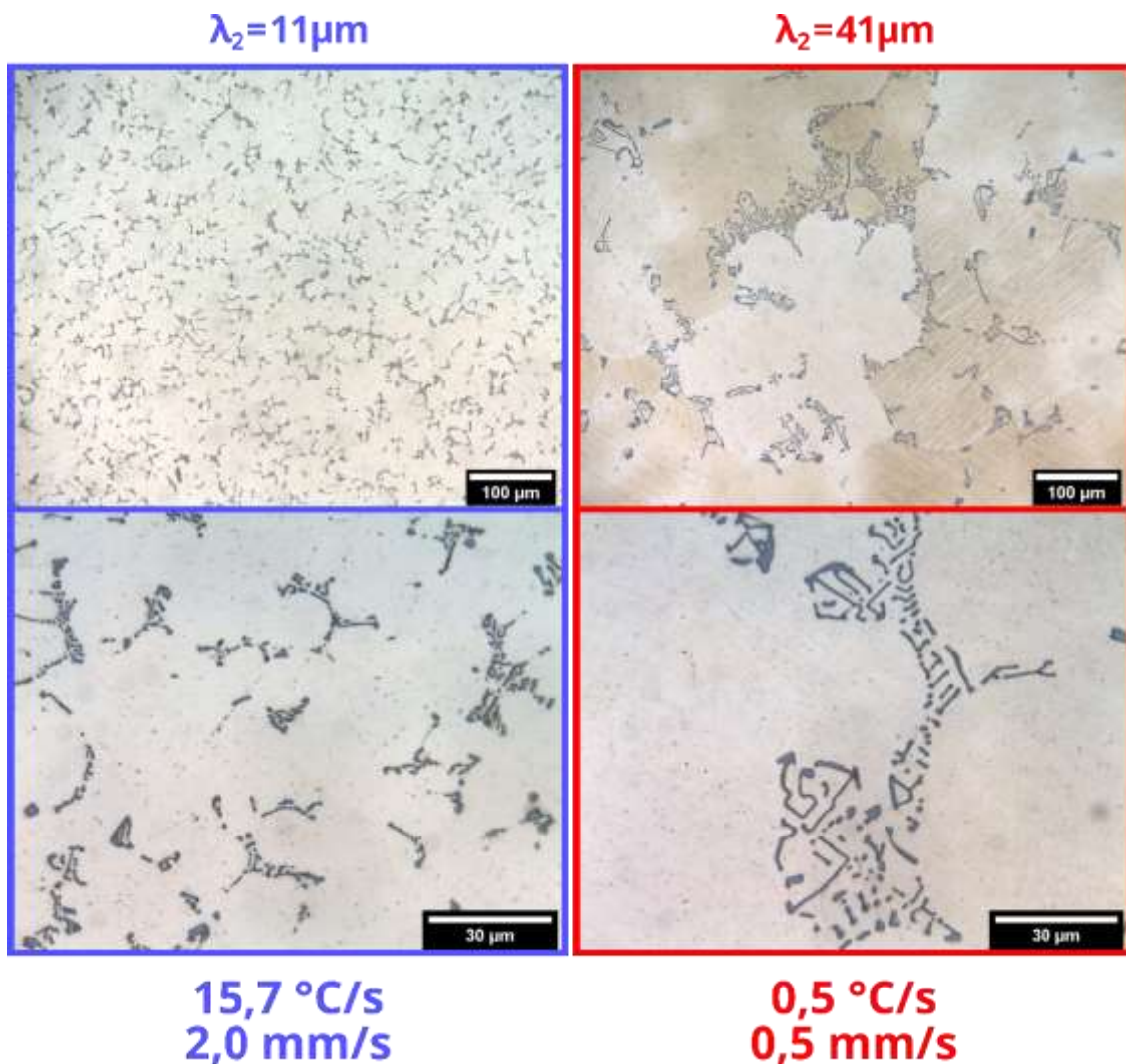


Figura 4-44 – Microestruturas, parâmetros térmicos de solidificação e parâmetros microestruturais das amostras Mg-0,6%Si-2%Zn analisadas.

A evolução do potencial de circuito aberto, OCP, apresentada na Figura 4-45, indica claramente que aproximadamente 20 horas são necessárias para a transição clara do regime transiente para o regime aparentemente estacionário. O regime transiente caracteriza que evoluções pronunciadas na interface, onde diversas reações operam simultaneamente de acordo com as Equações 2 – 6 a 2 – 14. Como resultado, a resposta eletroquímica do sistema, e, portanto, dos parâmetros que o caracterizam, evolui constantemente neste período.

Durante o período transiente, observa-se um aumento expressivo dos valores de OCP da faixa inicial entre -1,85 e -1,80 V_{ECS} para valores de -1,60 a -1,55 V_{ECS} nas primeiras 20 horas imersos em SBF. A partir desse ponto, os

valores de OCP se tornam mais estáveis, porém ainda com evolução não desprezível. Dependendo do tempo de imersão considerado, o potencial relativo para as ligas com diferentes valores de λ_2 se modifica. Durante o período transiente, primeiras 20 horas, o potencial da amostra com λ_2 igual a 11 μm é superior ao da amostra com λ_2 igual a 41 μm ; no entanto, a partir de 20 horas, os valores de potenciais de ambas as amostras convergem para valores bem próximos, sendo o potencial da amostra com λ_2 maior ligeiramente superior ao da amostra com λ_2 menor.

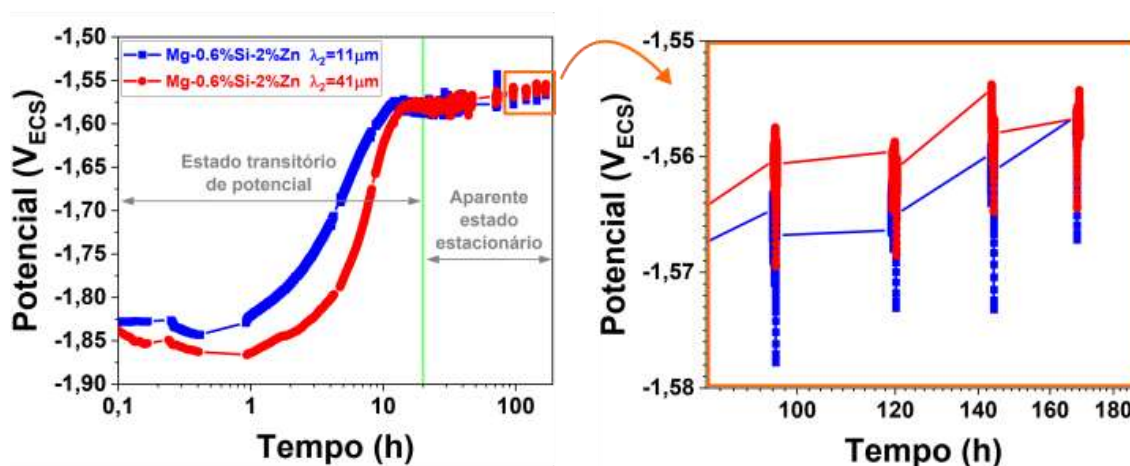


Figura 4-45 - Variação do potencial, em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS), em função do tempo, obtido durante os períodos em circuito aberto das amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.

Os resultados das análises de resistência à polarização linear (LPR), apresentados na Figura 4-46, mostram que durante as primeiras horas de imersão das amostras em SBF, a tendência das duas amostras associadas a escalas dendríticas diferentes é a mesma, independente de λ_2 : há um aumento pronunciado dos valores de R_p (inicialmente próximo de 0,10 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) até aproximadamente 10 horas de imersão (cerca de 0,45 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, isto é, incremento por volta de 4 vezes), seguido por uma queda dos valores entre 10 e 20 horas (perto de 0,20 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$). Por fim, após tal período, os valores de R_p continuam a mudar, porém de maneira menos abrupta, em consonância com o comportamento do OCP, conforme apresentado na Figura 4-45.

Durante o período transiente, os valores de R_p para a amostra com λ_2 igual a 11 μm são ligeiramente inferiores do que para a amostra com λ_2 igual a 41 μm .

Em tempos de imersão intermediários (cerca de 30 a 70 h), há uma inversão, com os valores ligeiramente superiores para a amostra com menor λ_2 . Para os tempos de imersão final, novamente os valores de R_p para a amostra com maior λ_2 voltam a ser ligeiramente superiores. Esse comportamento dinâmico reforça que, dependendo do período em questão, a posição relativa do parâmetro R_p , modifica-se para as amostras com diferentes valores de λ_2 .

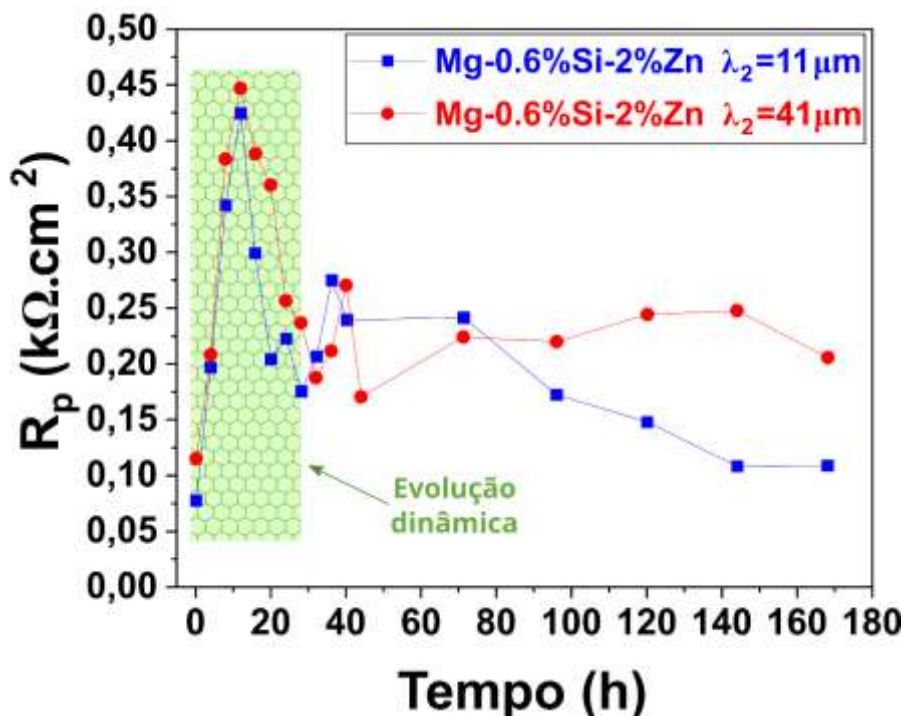


Figura 4-46 - Evolução da resistência à polarização em função do tempo obtido pelos experimentos de resistência à polarização linear, LPR, das amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.

Dado o caráter destrutivo do ensaio, a polarização potenciodionâmica (PP) foi realizada ao final de 170 h de imersão em SBF (aproximadamente 7 dias), sendo as curvas apresentadas na Figura 4-47. Observa-se uma reduzida diferença dos valores de potencial de corrosão entre as curvas, independentemente dos valores de λ_2 , o que está de acordo com a similaridade dos valores finais de potencial de circuito aberto após um tempo comparável de imersão em SBF, conforme apresentado na Figura 4-45.

Quanto à posição relativa do “vórtex” estabelecido na região onde i é igual a 0 A/cm 2 , local onde a densidade de corrosão, i_{corr} , se localiza, a estimativa

visual é que a amostra com λ_2 igual a 41 μm possui valor de i_{corr} similar, mas ligeiramente inferior em relação à amostra com λ_2 igual a 11 μm . Isso é razoável, visto que os valores finais superiores de R_p na Figura 1-47 para a amostra com maior λ_2 μm foram constatados. As regiões dos "vórtices" foram delimitadas utilizando o método de extrapolação de Tafel. No entanto, devido à falta de conformidade dos resultados com todas as condições de Butler-Volmer, não foi possível alcançar uma precisão maior. Tal procedimento é uma estimativa, com o intuito de se realizar uma análise semi-quantitativa entre as amostras.

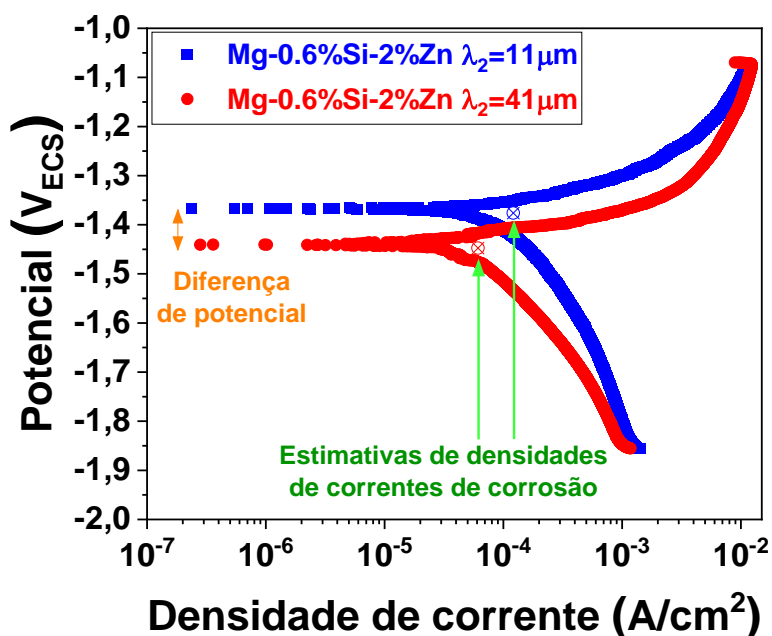


Figura 4-47 - Curvas de polarização potenciodinâmica realizado ao final de 170 h de imersão em SBF das amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.

Nos ensaios de LPR, observou-se uma tendência crescente nos valores de R_p ao longo dos momentos iniciais de imersão. Isso foi seguido por um comportamento decrescente de R_p e, finalmente sua estabilização, Figura 4-46. O mesmo comportamento foi constatado para os resultados de EIS, o qual foi também separado em ascendente para a amostra com λ_2 igual a 11 μm (Figura 4-48) e λ_2 igual a 41 μm (Figura 4-49), e descendente para a amostra com λ_2 igual a 11 μm (Figura 4-50) e λ_2 igual a 41 μm (Figura 4-51).

Nos primeiros estágios de imersão, até 12,2 horas, as curvas de Nyquist para as amostras com λ_2 igual a 11 μm , Figura 4-48, e λ_2 igual a 41 μm , Figura 4-49, são caracterizadas por dois semicírculos que aumentam de magnitude com o tempo. Esse comportamento indica claramente a presença de duas constantes de tempo resistiva-capacitiva em paralelo, RC. A contribuição indutiva, apesar de presente, é consideravelmente modesta neste período em relação às respostas RC.

O diagrama de fase de Bode indica que, com o tempo de imersão até 12,2 h, os picos de fase se tornam mais negativos. Para a amostra com λ_2 igual a 11 μm , Figura 4-48, o pico muda de -26° para -48° , enquanto para amostra com λ_2 igual a 41 μm , Figura 4-49, essa mudança ocorre de -17° para -40° , Figura 4-49. Esses picos se manifestam em frequências cada vez menores: de 400 Hz para 80 Hz, amostra com menor λ_2 , Figura 4-48 e de 300 Hz para 80 Hz, amostra com maior λ_2 , Figura 4-49.

Esse comportamento é acompanhado do aumento constante de $|Z|$ registrado na menor frequência do ensaio (10 mHz, ou 10^{-2} Hz). Para a amostra com λ_2 igual a 11 μm (Figura 4-48), $|Z|_{10\text{mHz}}$ aumenta de 90 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 0,4 horas de imersão para cerca de 480 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 12,2 horas de imersão. Enquanto isso para a amostra com λ_2 igual a 41 μm (Figura 4-49), $|Z|_{10\text{mHz}}$ aumenta de 110 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 0,4 horas de imersão para aproximadamente 500 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 12,2 h de imersão.

Em resumo, nas primeiras 12,2 horas de imersão, são observados: **i)** aumento de OCP, **ii)** Aumento de R_p , **iii)** aumento dos semicírculos no diagrama de Nyquist, **iv)** aumento do módulo do pico de fase, com sua manifestação em frequências decrescentes no plot de fase de Bode, e **v)** aumento de $|Z|_{10\text{mHz}}$ no plote de módulo de impedância de Bode. A conjuntura destas tendências indica a formação de uma camada sobre as ambas as amostras, cujo caráter protetor face à corrosão aumenta com o tempo de imersão.

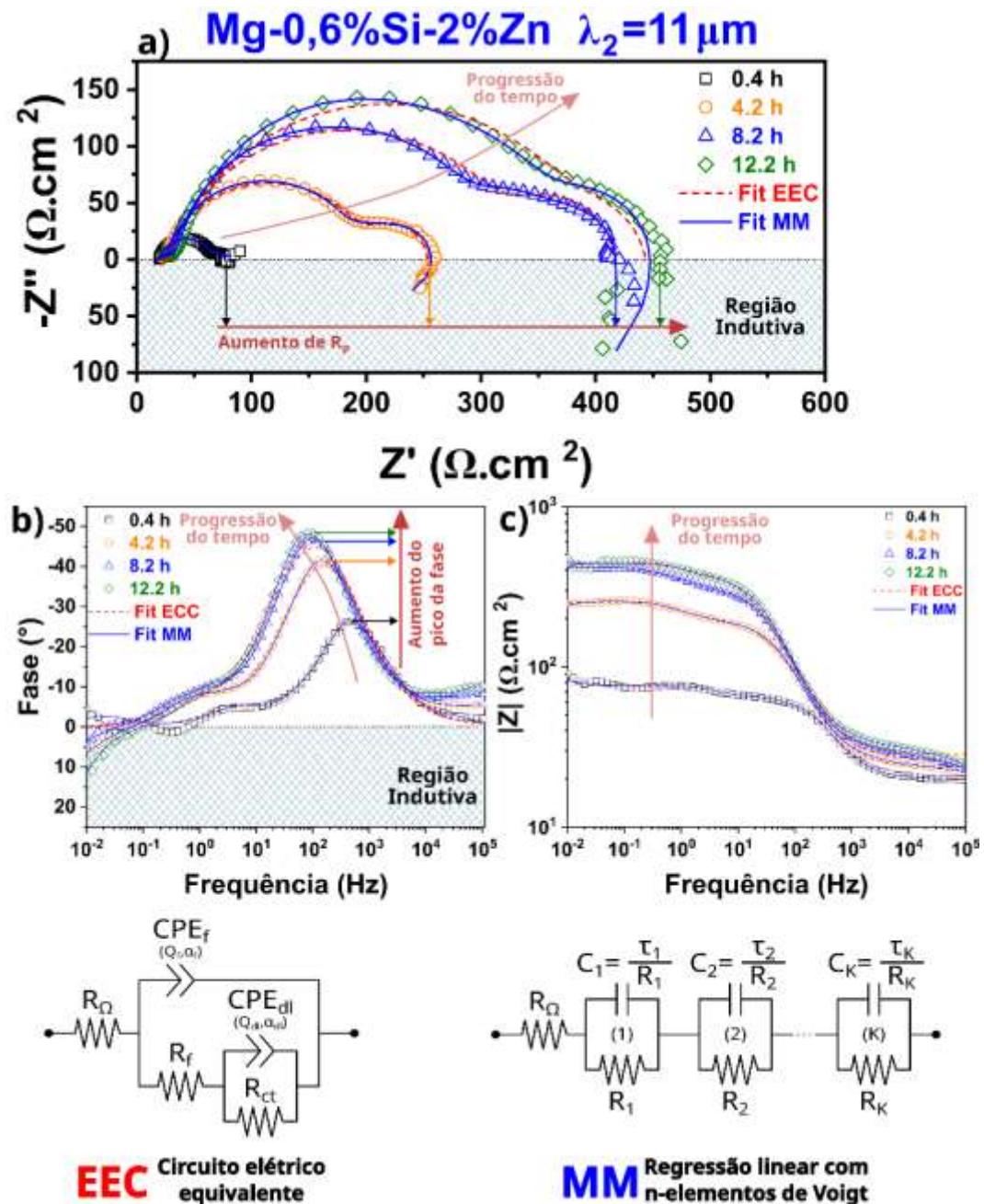


Figura 4-48 - Resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica da liga Mg-0,6%Si-2%Zn com espaçamento dendrítico de $11\mu\text{m}$ nos momentos iniciais de imersão onde ocorre o aumento de resistência à corrosão: a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode ângulo de fase e c) diagrama de Bode $|Z|$.

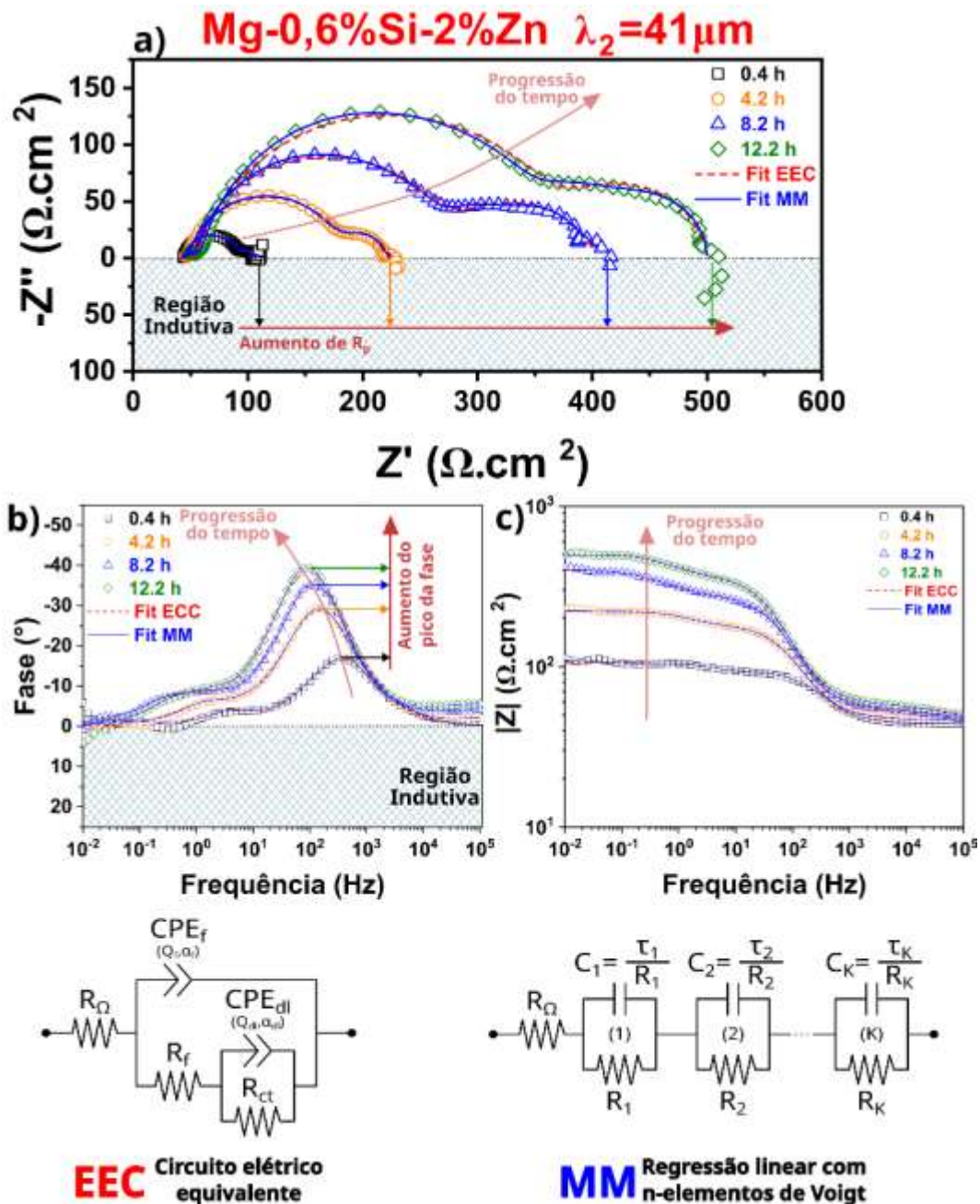


Figura 4-49 - Resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica da liga Mg-0,6%Si-2%Zn com espaçamento dendrítico de $41\mu\text{m}$ nos momentos iniciais de imersão onde ocorre o aumento de resistência à corrosão: a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode ângulo de fase e c) diagrama de Bode $|Z|$.

Durante o período de imersão em SBF entre 12,2 e 168,4 horas, observa-se um comportamento decrescente nas respostas de EIS para ambas as amostras com λ_2 igual a $11\mu\text{m}$, Figura 4-50, e com λ_2 igual a $41\mu\text{m}$, Figura 4-51. Em ambos os casos, há uma retração pronunciada dos semicírculos RC nos

diagramas de Nyquist, com a quase desaparecimento do semicírculo manifestado a menores frequências. Concomitantemente com a retração das respostas RC, há uma contribuição crescente da resposta indutiva.

Esses fenômenos são acompanhados pela mudança dos valores de pico de fase nos diagramas de Bode para valores mais positivos. Para a amostra com λ_2 igual a 11 μm , Figura 4-50, o pico muda de -48° para -27° , enquanto para a amostra com λ_2 igual a 41 μm , Figura 4-51, e o pico muda de -40° para -29° . Esses picos se manifestam em frequências cada vez maiores: de 80 Hz para 250 Hz, amostra com menor λ_2 , Figura 4-50, e de 80 Hz para 125 Hz, amostra com maior λ_2 , Figura 4-51.

Observa-se uma redução progressiva de $|Z|$ registrado na menor frequência do ensaio, 10 mHz. Para a amostra com λ_2 igual a 11 μm , Figura 4-50, $|Z|_{10\text{mHz}}$ reduz de aproximadamente 480 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para 128 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ no intervalo entre 12,2 e 168,4 horas de imersão. Por sua vez, a amostra com λ_2 igual a 41 μm , Figura 4-51, e $|Z|_{10\text{mHz}}$ reduz de em torno de 500 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ para 215 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ no intervalo entre 12,2 e 168,4 horas de imersão.

Resumindo entre 12,2 e 168,4 horas de imersão são observados: *i)* estabilização de OCP, *ii)* diminuição de R_p , *iii)* encolhimento dos semicírculos no diagrama de Nyquist, *iv)* redução do módulo de pico de fase e sua manifestação em maiores frequências no plot de fase de Bode e *v)* decréscimo de $|Z|_{10\text{mHz}}$ no plote de módulo de impedância de Bode. Inversamente do observado nas primeiras horas de imersão, até 12,2 horas, as tendências para tempos de imersão entre 12,2 e 168,2 horas indicam a diminuição do caráter protetor face à corrosão ao longo deste tempo de imersão tanto para as amostras com λ_2 igual a 11 μm quanto para a amostra com λ_2 igual a 41 μm .

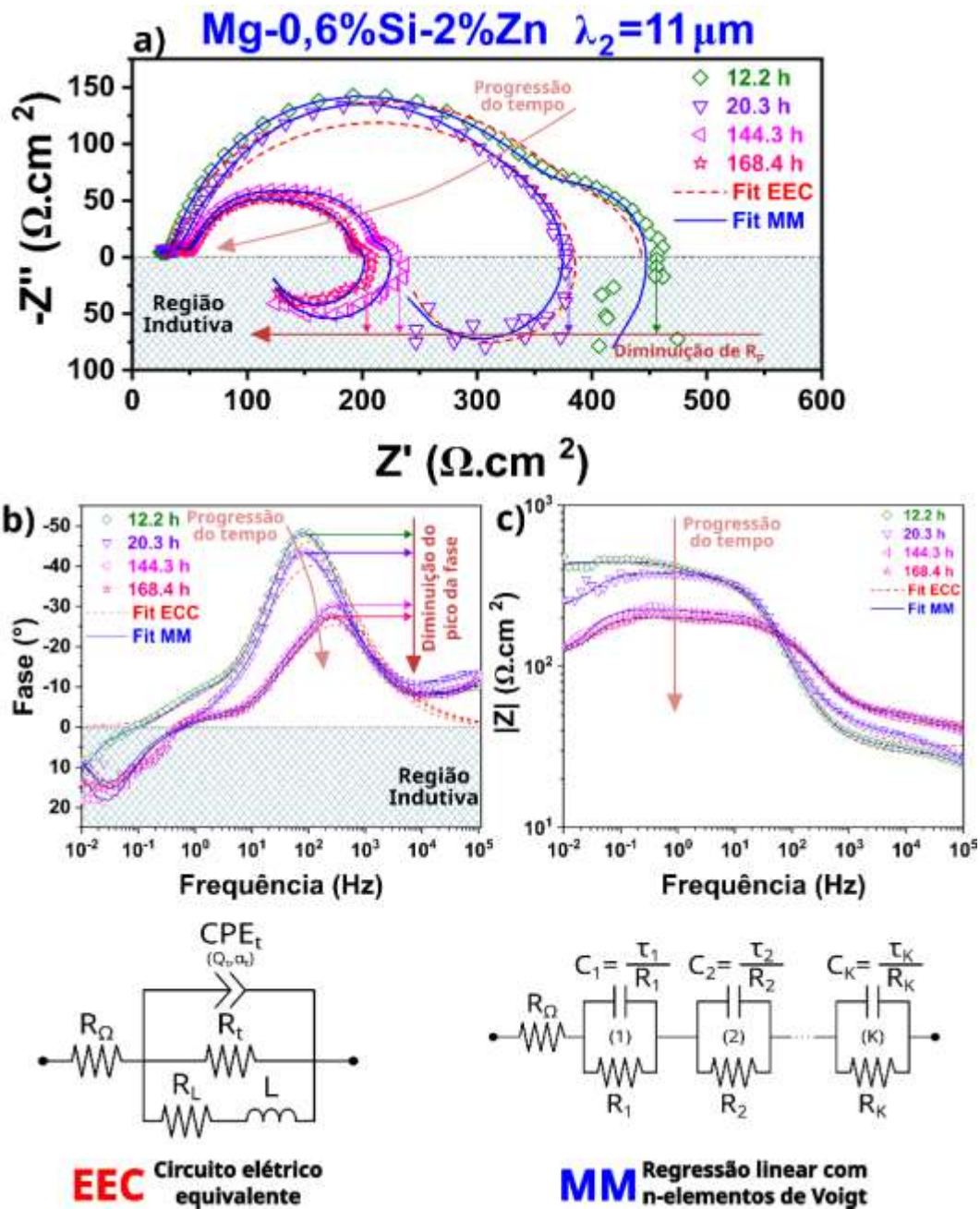


Figura 4-50 - Resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica da liga Mg-0,6%Si-2%Zn com espaçamento dendrítico de $11\mu\text{m}$ no período de declínio da resistência à corrosão até o estabelecimento de uma condição de equilíbrio: a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode ângulo de fase e c) diagrama de Bode IZI.

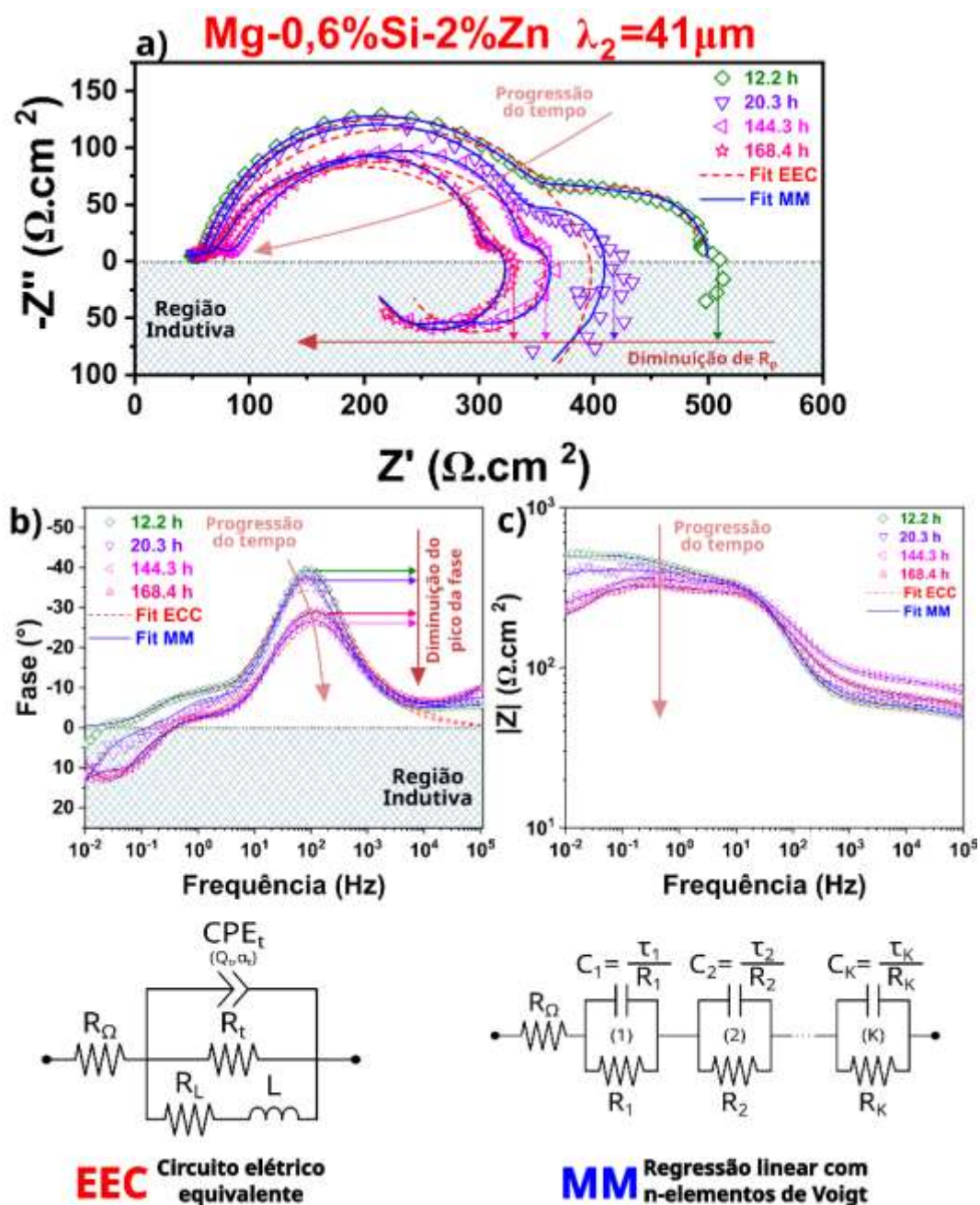


Figura 4-51 - Resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica da liga Mg-0,6%Si-2%Zn com espaçamento dendrítico de $11\mu\text{m}$ no período de declínio da resistência à corrosão até o estabelecimento de uma condição de equilíbrio: a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode ângulo de fase e c) diagrama de Bode IZI.

Ao analisar os resultados obtidos, observa-se que os valores e as evoluções das respostas eletroquímicas são pouco influenciados pelo parâmetro microestrutural, caracterizado pelo espaçamento dendrítico secundário, λ_2 , para

a liga de Mg-0,6%Si-2%Zn, dentro do intervalo de escala microestrutural analisado.

Algumas ligas apresentam maiores discrepâncias entre as respostas à corrosão associadas a estruturas micrométricas e nanométricas, chegando até a ocorrência da diminuição da resistência à corrosão com o refino de grão para algumas ligas [135].

Mais adiante, com auxílio do mecanismo de corrosão proposto, baseado nos resultados obtidos, é proposta o motivo pelo qual R_p da amostra com microestrutura mais refinada é ligeiramente inferior ao da amostra com microestrutura mais grosseira. Os resultados obtidos neste Doutorado fornecem informações importantes para a avaliação da evolução das respostas eletroquímicas, revelando indicativos da formação, crescimento e permanências de uma camada protetora à corrosão, quando a liga é exposta por aproximadamente 7 dias em SBF à 37 °C.

O caráter fortemente transiente dos fenômenos interfaciais nas primeiras 20 horas de imersão das amostras Mg-0,6%Si-2%Zn, com λ_2 igual a 11 μm e igual a 41 μm , foi revelado pela pronunciada evolução dos valores de OCP, Figura 4-45. Mais detalhadamente, observa-se um aumento crescente do potencial até o tempo de imersão próximo de 10 horas, momento no qual são observadas uma estabilização e uma ligeira queda até entrar em uma região mais estável em relação à variação do potencial em função do tempo de imersão.

Um perfil crescente em potencial ao longo do tempo em medidas em circuito aberto é um indicativo de formação de produto de corrosão na superfície do eletrodo de trabalho, cujo caráter é protetor. Esse aumento de potencial pode ser creditado à mudança da intersecção na curva de Evans do ramo catódico, evolução de H_2 , com o ramo anódico, dissolução da liga, devido ao trânsito do estado ativo em direção ao da formação de produtos sólidos sobre o eletrodo de trabalho [136].

Uma compreensão mais detalhada do modo como as respostas eletroquímicas são fortemente dependentes do tempo é possível através da análise da evolução dos valores de R_p , obtidos através de curvas da técnica de

LPR, $R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, dE/dt \rightarrow 0}$, Figura 4-46; $\Delta E = E - E_{corr}$, sendo “E” o potencial

aplicado. Constata-se que de fato, há um aumento nos valores de R_p até as primeiras 12,2 horas de imersão, associado ao aumento de resistência à corrosão, seguido por queda entre 12,2 e 20 horas de imersão, indicando redução da resistência à corrosão.

A dependência do tempo e a complexidade dos fenômenos interfaciais, que são influenciados pela composição, microestrutura, frações de fases e morfologias das ligas à base de Mg, resultam em uma evolução pronunciada dos parâmetros. Por exemplo, para o Mg não ligado, há um decréscimo permanente de sua resistência à corrosão tanto em meio contendo íons cloretos [132] quanto solução alcalina [137]. Mesmo contendo inicialmente uma camada protetora de MgO e Mg(OH)₂, ao ser imerso no eletrólito, o Mg não ligado apresenta uma forte taxa de hidratação do MgO em Mg(OH)₂ além de uma pronunciada evolução de H₂(g) na interface entre o substrato e o filme produzido, resultando na permanente ejeção dos produtos sólidos depositados. Assim, a formação de um filme protetor é prejudicada, e há um aumento progressivo da superfície real exposta ao eletrólito, resultando em um aumento dos valores de corrosão nominal, que é baseada na área inicial, com o tempo.

Por outro lado, as ligas à base de Mg, principalmente aquelas que contêm terras raras como Y e Nd, apresentam baixa cinética de reação catódica, com reduzida evolução de H₂(g) abaixo dos produtos da reação de corrosão aderidos no eletrodo de trabalho, resultando em um menor risco de ejeção da camada protetiva oriunda dos produtos de corrosão. Adicionalmente, o filme formado, além de Mg(OH)₂ e MgO, é composto por outros compostos, como Y₂O₃ e Nd₂O₃, mais estáveis. Portanto, em relação aos valores iniciais, há um aumento da resistência à corrosão (portanto, uma redução da taxa de corrosão) ao longo do tempo de imersão, resultado da formação, crescimento e estabilização desta camada protetora [133, 138].

Para a liga em estudo, Mg-0,6%Si-2%Zn, o comportamento se assemelha ao das ligas que possuem a capacidade de formação e crescimento de uma camada protetora. No entanto, a partir de 12,2 horas de imersão, ao invés de estabilizar, há a deterioração do filme formado e a redução de seu caráter

protetor, como ocorre em Mg não ou pouco ligado com elementos capazes de formar compostos protetores além de MgO e Mg(OH)₂.

O tratamento quantitativo dos resultados de EIS permite uma compreensão melhor dos fenômenos eletroquímicos dependentes do tempo que ocorrem na interface. Ademais, um dos usos mais benéficos do EIS é sua capacidade de avaliar a contribuição de camadas individuais na superfície do Mg. Duas abordagens foram selecionadas para o tratamento dos dados experimentais, a saber: *i*) circuito elétrico equivalente (EEC, *Equivalent Electric Circuit*) e *ii*) regressão linear (MM, *Measurement Model*). A abordagem EEC foi escolhida, dada a vasta literatura disponível para ligas de Mg, o que permite comparar os resultados deste estudo. Já o método empregando o MM, permite, além da obtenção dos valores das resistências, valores mais precisos de capacitância [115].

Nas Figuras Figura 4-48 e Figura 4-49, observa-se a presença de duas constantes de tempo RC. Além disso, há a resistência ôhmica, R_{Ω} , oriunda da resistência do eletrólito entre o eletrodo de trabalho e referência, e considerou-se que a contribuição indutiva (L) é desprezível face as impedâncias capacitivas e resistivas. Essas considerações serviram como base para a escolha do EEC para tratar os dados experimentais obtidos por EIS. O circuito equivalente apropriado deve se aproximar com precisão das reações reais e das camadas presentes na superfície, o que produzirá uma interpretação significativa dos dados [139].

Para realizar essa escolha, foi necessário a compreensão dos mecanismos de corrosão, e das camadas potenciais que podem estar se formando, o que torna a escolha correta do circuito difícil. O EEC composto pela resistência ôhmica, R_{Ω} , em série com duas constantes de tempo RC arranjadas em paralelo foi escolhido, Figuras Figura 4-48 e Figura 4-49. O capacitor ideal "C" foi substituído por um elemento de fase constante (CPE, *Constant Phase Element*), o qual é descrito por seu parâmetro Q e seu expoente α , para consideração de heterogeneidades presentes nas superfícies [116]. A associação dos elementos com a interface pode ser detalhada [140–144]: O CPE_f refere-se ao filme formado, enquanto o CPE_{dl} da dupla-camada. Já o R_f

refere-se à resistência a migração das espécies iônicas ao longo do filme e R_{ct} a resistência de transferência de carga (necessárias para que ocorra o acoplamento da reação catódica de evolução de H_2 com a anódica de ionização do Mg).

A Figura 4-52a ilustra o circuito equivalente para o aumento da resistência à corrosão do sistema face a formação e crescimento de uma camada de óxido protetor.

Após as 12,2 horas iniciais de imersão, duas tendências são observadas em relação aos espectros iniciais de EIS, Figuras Figura 4-50 e Figura 4-51: *i*) o progressivo desaparecimento da constante de fase que se manifesta em médias e baixa frequência e *ii*) a crescente contribuição da componente indutiva.

A tendência de formação de um único arco capacitivo a altas frequências junto da manifestação de um loop indutivo a baixas frequências têm sido observado em ligas de Mg [145–148]. A atenuação progressiva do arco capacitivo a médias e baixas frequências após 12,2 horas de imersão, sendo substituído de forma crescente pelo loop indutivo, indica que o produto de corrosão é sistematicamente removido da interface, ou danificado, devido às tensões geradas durante seu crescimento e à evolução de H_2 na interface. Assim, há uma maior facilidade do ingresso e adsorção/dessorção de espécies na interface (e.g. Cl^- e Mg^{2+}) [149, 150], causando aceleração da dissolução anódica[151] e corrosão por pite mais severa [149] .

Com base na evolução do formato dos espectros de EIS, o EEC proposto muda do esquematizado pela Figura 4-52a, para o esquematizado na Figura 4-52b, no qual: R_{Ω} representa a resistência ôhmica, R_t representa a resistência combinada da migração ao longo da camada porosa e dos fenômenos de transferência de carga, CPE_t representa o comportamento não ideal combinado da camada porosa, formada pelo MgO e $Mg(OH)_2$, e dupla camada, enquanto o indutor, L , e sua resistência R_L para considerar o loop indutivo [152].

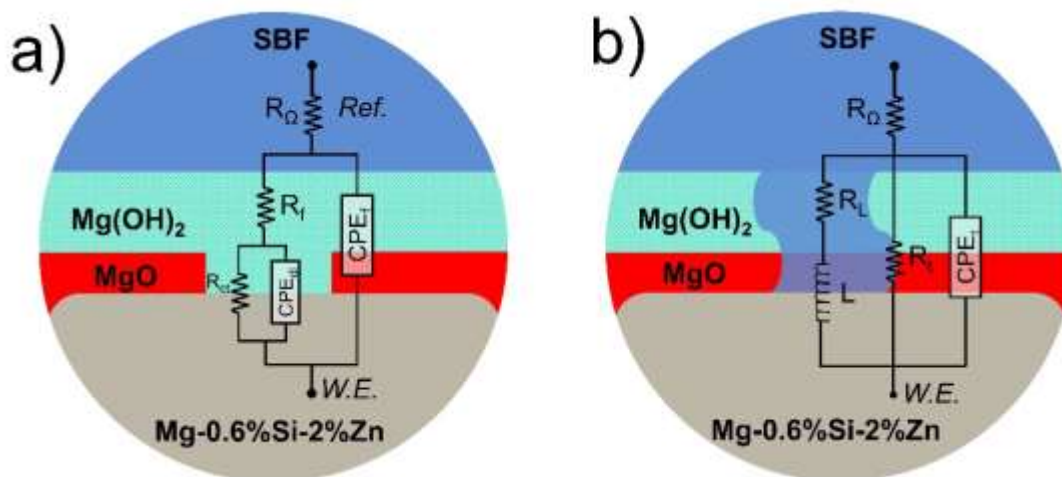


Figura 4-52 – EECs propostos para a) as primeiras 12,2 horas de imersão e b) para imersões superiores a 12,2 horas para amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.

Os resultados do ajuste da impedância do circuito elétrico equivalente, $Z_{EEC}(\omega)$, a impedância experimental, $Z_{Exp}(\omega)$, para as ligas Mg-0,6%Si-2%Zn, com λ_2 igual a 11 e 41 μm , respectivamente, são sintetizados na Tabela 4-2 e Tabela 4-3. Dado a grande concentração de espécies iônicas de alta mobilidade na solução de SBF, os valores de R_Ω são reduzidos (menores que $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$). No entanto, ao longo do tempo, observa-se uma elevação dos valores de R_Ω , devido ao aumento da impedância do eletrólito devido ao aumento significativo de partículas sólidas de produtos de corrosão.

Em relação aos valores de R_f e R_{ct} , independentemente de λ_2 , observa-se um aumento progressivo, indicando a formação e crescimento de produtos de corrosão com caráter protetor na face do eletrodo de trabalho. Para a amostra Mg-0,6%Si-2%Zn, com λ_2 igual a 11 μm (Tabela 4-2), o valor de R_f inicia em $46,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 0,4 horas e aumenta até $377,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ após 12,2 horas de imersão, enquanto o valor de R_{ct} inicia em $11,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 0,4 horas e aumenta até $37,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ após 12,2 horas de imersão. Para a amostra Mg-0,6%Si-2%Zn, com λ_2 igual a 41 μm (Tabela 4-3), o valor de R_f inicia em $50,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 0,4 horas e aumenta até $332,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ após 12,2 horas de imersão, enquanto o valor de R_{ct} inicia em $11,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 0,4 horas e aumenta até $113,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ após 12,2 horas de imersão.

Esses aumentos dos valores de resistência indicam que ambas as amostras, nos estágios iniciais, apresentam comportamento de diminuição da taxa de corrosão, devido à formação de uma camada de produtos de corrosão de caráter protetor. Os valores de Q e α , tanto para o filme “f” quanto dupla camada “dl” são de acordo com os encontrados na literatura para ligas que possuem um filme protetor formado ao longo da exposição ao meio [141].

Entre 12,2 e 168,4 horas de imersão, observa-se uma queda nos valores de R_t , até atingir 159,3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 168,4 horas para a amostra com λ_2 igual a 11 μm (Tabela 4-2) e 265 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 168,4 horas de imersão para a amostra com λ_2 igual a 41 μm (Tabela 4-3).

A queda nos valores de resistência pode estar associada a dois principais fatores. Primeiramente, a razão Pilling-Bedworth (PB), que é a razão entre o volume do composto magnésio rico em oxigênio formado e o volume de Mg metálico, entre o magnésio e o MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ são de cerca de 0,81 e 1,77, respectivamente. Devido a essa razão a camada de compostos de magnésio rico em oxigênio dificilmente cobre homogeneamente a totalidade da superfície das ligas de magnésio.

Além disso, a parte do filme composto por $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é caracterizado por ser não aderente e friável. Esses fatores, quando associados às tensões na interface entre metal e a camada criadas por relações PB diferentes podem levar à geração de trincas ao longo do filme [52, 57, 58, 140, 145, 153, 154].

Um segundo fator é a cinética de evolução de H_2 na interface entre metal e a camada, a qual pode ser consideravelmente elevada, levando à produção excessiva de gás. Isso, por sua vez, pode causar tensão na interface, ocasionando destacamento dos produtos sólidos [133].

Tabela 4-2 – Parâmetros eletroquímicos do tratamento de dados experimentais EIS, Figura 4-48 e Figura 4-50, pela abordagem EEC, Figura 4-52, para a liga Mg-0,6%Si-2%Zn, $\lambda_2 = 11 \mu\text{m}$.

Tempo (h)	R_0 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_f \times 10^{-5}$ ($\text{F} \cdot \text{s}^{(\alpha_f-1)} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α_f	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_{dl} \times 10^{-3}$ ($\text{F} \cdot \text{s}^{(\alpha_{dl}-1)} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α_{dl}	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\chi^2/Z \times 10^{-1}$	EEC
0,4	19,9	4,13	0,85	46,2	6,00	0,87	11,3	0,776	Fig. 1-52a
4,2	23,5	6,03	0,81	183,4	3,85	1,00	46,4	1,36	Fig. 1-52a
8,2	26,2	6,00	0,80	313,5	3,46	1,00	76,8	2,44	Fig. 1-52a
12,2	28,4	5,87	0,80	377,6	4,42	1,00	37,6	5,19	Fig. 1-52a
Tempo (h)	R_0 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_t \times 10^{-5}$ ($\text{F} \cdot \text{s}^{(\alpha_t-1)} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α_t	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L (H.cm ²)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		$\chi^2/Z \times 10^{-1}$	EEC
16,3	29,6	7,34	0,76	411,5	492,1	3455,6		7,86	Fig. 1-52b
20,3	32,0	7,18	0,74	361,7	400,8	2814,3		8,08	Fig. 1-52b
24,4	33,7	8,49	0,69	371,8	559,6	3930,0		10,5	Fig. 1-52b
28,4	34,0	12,3	0,62	454,5	451,7	3172,1		13,5	Fig. 1-52b
32,5	34,1	14,5	0,57	478,6	185,6	1303,3		14,3	Fig. 1-52b
36,5	33,9	16,2	0,54	491,8	175,9	1235,2		16,7	Fig. 1-52b
40,5	35,6	13,6	0,56	532,1	840,4	5901,6		13,5	Fig. 1-52b
71,7	39,0	12,7	0,54	513,8	122,5	860,2		7,04	Fig. 1-52b
96,3	41,0	9,74	0,61	306,9	238,9	1677,7		6,79	Fig. 1-52b
120,3	41,0	8,12	0,66	255,9	259,4	1821,3		3,82	Fig. 1-52b
144,3	41,8	6,46	0,70	184,7	198,6	1395,0		2,91	Fig. 1-52b
168,4	44,7	6,68	0,71	158,9	163,1	1145,1		2,40	Fig. 1-52b

Tabela 4-3 - Parâmetros eletroquímicos do tratamento de dados experimentais EIS, Figura 4-49 e Figura 4-51, pela abordagem EEC, Figura 4-52, para a liga Mg-0,6%Si-2%Zn, $\lambda_2 = 41 \mu\text{m}$.

Tempo (h)	R_Ω ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_f \times 10^{-5}$ ($\text{F} \cdot \text{s}^{(af-1)} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α_f	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_{dl} \times 10^{-3}$ ($\text{F} \cdot \text{s}^{(dl-1)} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α_{dl}	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\chi^2/Z \times 10^{-1}$	EEC
0,4	43,9	4,28	0,84	50,8	4,62	0,91	11,3	0,380	Fig. 1-52a
4,2	46,5	4,57	0,84	138,8	4,35	0,89	37,0	0,205	Fig. 1-52a
8,2	51,0	3,98	0,83	231,2	3,93	0,77	122,0	0,618	Fig. 1-52a
12,2	54,0	4,15	0,82	332,9	2,83	0,92	113,8	1,35	Fig. 1-52a
Tempo (h)	R_Ω ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_t \times 10^{-5}$ ($\text{F} \cdot \text{s}^{(at-1)} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α_t	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L (H.cm ²)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		$\chi^2/Z \times 10^{-1}$	EEC
20,3	56,4	6,45	0,76	343,2	17889,6	45,7		2,96	Fig. 1-52b
24,4	58,7	5,85	0,77	325,4	5920,8	438,2		3,25	Fig. 1-52b
28,4	59,8	6,57	0,75	319,9	3439,2	420,7		4,35	Fig. 1-52b
32,5	60,6	7,69	0,71	315,8	5208,0	470,2		4,33	Fig. 1-52b
36,5	61,7	7,41	0,71	307,7	5479,2	450,2		5,15	Fig. 1-52b
40,5	62,1	8,49	0,68	301,2	2618,4	363,1		5,06	Fig. 1-52b
71,7	70,0	8,69	0,64	314,6	3381,6	317,0		4,77	Fig. 1-52b
96,3	78,9	8,28	0,65	314,4	2995,2	343,2		3,35	Fig. 1-52b
120,3	90,7	6,85	0,69	302,6	2800,8	327,1		2,36	Fig. 1-52b
144,3	76,9	6,68	0,70	285,1	2860,8	352,6		2,54	Fig. 1-52b
168,4	61,8	6,88	0,72	265,0	2656,8	305,3		2,17	Fig. 1-52b

Os dados de impedância experimental, $Z_{\text{Exp}}(\omega)$, foram também avaliados através do método de regressão linear. O modelo é baseado na resistência ôhmica, R_Ω , disposta em série com um certo número de elementos de Voigt (resistor conectado em paralelo com capacitor) como ilustrado nas Figuras Figura 4-48 a Figura 4-51, baseado na referência [155]. Sua estrutura geral é detalhada pela Equação 4-1, onde $\tau_k = R_k \cdot C_k$ é a constante de tempo do n-ésimo elemento Voigt (a capacitância de cada elemento Voigt é dada por $C_k = \tau_k/R_k$).

A regressão do modelo de medição de Voigt ajuda a extrair valores de resistência à polarização, resistência ôhmica e capacitância de dados experimentais de impedância [117]. A capacitância efetiva, C_{eff} , pode ser avaliada a partir da Equação 4-1 quando a frequência tende ao infinito, resultando na Equação 4-2, e a resistência de polarização, R_p , da Equação 4-1 como a frequência tende a zero, conforme representado pela Equação 4-3.

Tal modelo, como complemento à abordagem por EEC, é interessante pois é genérico e válido ao longo de todo o período de imersão, e considera as heterogeneidades superficiais [156–159].

$$Z = R_{\Omega} + (C) + \sum_{k=1}^n \frac{R_k}{1 + j\omega\tau_k} \quad \text{Equação 4-1}$$

$$\frac{1}{C_{eff}} = \sum_{k=1}^n \frac{1}{C_k} \quad \text{Equação 4-2}$$

$$R_p = R_{\Omega} + \sum_{k=1}^n R_k \quad \text{Equação 4-3}$$

As evoluções dos dois parâmetros importantes da regressão linear dos dados de impedância experimentais para as amostras de Mg-0,6%Si-2%Zn, com λ_2 igual a 11 e igual a 41 μm , são apresentadas na Figura 4-53. O caráter transiente, com um aumento inicial dos valores de R_p , atingindo seu valor máximo após cerca de 12 h de imersão, seguida de queda e certa estabilização, também foi registrado, assim como o observado a partir das medidas de resistência a polarização linear, Figura 4-46.

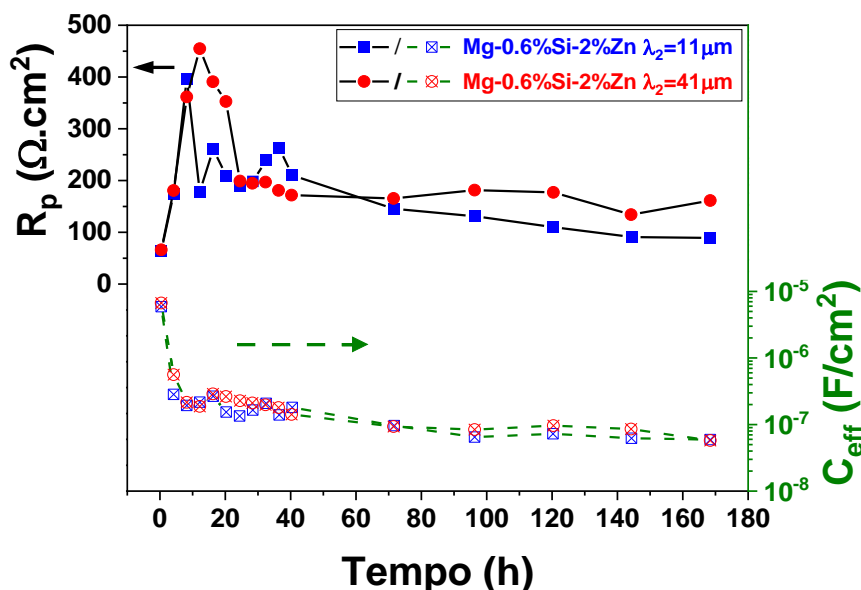


Figura 4-53 - Variação da resistência à polarização e capacitância equivalente em função do tempo de imersão obtido pelo modelamento das curvas de EIS pelo método de regressão linear de n-elementos de Voigt para amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.

A grande vantagem da abordagem empregando o *Measurement Model* face ao EEC, é a obtenção dos valores de capacitância efetiva, que considera a contribuição do sistema todo, ou seja, a dupla camada e filme de produto de corrosão. No caso de EEC, foram obtidos os valores de Q e α de CPE. Dada à complexidade do arranjo das constantes de tempo, estimar C_{eff} a partir de CPE é uma tarefa desafiadora, sendo muito mais prático o *Measurement Model*, dado sua estrutura linear de componentes de Voigt.

A espessura do filme de produto de corrosão, δ_{filme} , e a capacitância do filme, C_{filme} , é dada pela Equação 4-4:

$$C_{\text{filme}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\delta_{\text{filme}}} \quad \text{Equação 4-4}$$

Onde ε é a permissividade relativa do filme e ε_0 é a permissividade no vácuo ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$). Assume-se que os valores de C_{eff} , Figura 4-53, incluem a contribuição do filme formado por produtos de corrosão, composto por

MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, e da dupla camada cujas capacitâncias estão arranjadas em série, princípio do método de regressão linear por *Measurement Model*. No caso da capacitância do filme ser pequena em comparação a da dupla camada, o que fora observado na Tabela 4-2 e Tabela 4-3, o valor da capacitância efetiva é dominada pela capacitância do filme ($C_{\text{eff}} \approx C_{\text{filme}}$) [160].

Considerando a abordagem de Baril *et al.* [60], na qual a capacitância da camada foi atribuída majoritariamente à camada de MgO, em função de sua melhor capacidade dielétrica e considerando ϵ_{MgO} igual a 10, [161], é possível estimar a variação de δ_{MgO} em função do tempo, considerando a variação da capacitância efetiva, Figura 4-54.

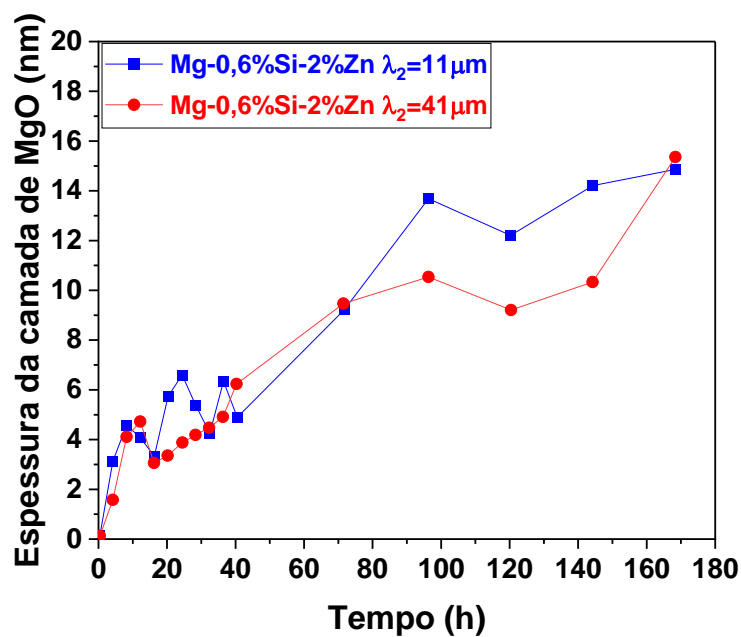


Figura 4-54 – Variação da camada de MgO com o tempo de imersão em SBF para amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.

Observa-se que os valores de C_{eff} na Figura 4-53 diminuem ao longo do tempo de imersão, sendo as principais mudanças no período transiente identificado nas Figuras Figura 4-48 e Figura 4-49. Tal comportamento e valores de C_{eff} são similares ao encontrados por Gomes *et al.* [162] para Mg de alta pureza em solução de sulfato de sódio.

Com a diminuição de C_{eff} ($C_{eff} \approx C_{filme}$), a Equação 4-4 indica que há aumento de δ_{filme} ao longo do tempo de imersão. Ora, se o filme aumenta de espessura com o tempo de imersão, a resistência à polarização, R_p , deveria apresentar um crescimento contínuo em seus valores, o que não foi observado.

Duas possíveis causas para a discrepância entre a tendência de C_{eff} e R_p , Figura 4-53, podem ser consideradas. A primeira, é que, embora cada vez mais espessa, a camada de produtos de corrosão se torna progressivamente mais defeituosa, com fissuras causadas por tensões ao longo de seu crescimento, dada a razão desfavorável de Pilling-Bedworth do MgO e Mg(OH)₂ em relação ao Mg. Outra possível causa é que, embora haja destacamento de produtos de corrosão da superfície do eletrodo com o tempo, a porção remanescente e o eletrodo de trabalho possuem uma rugosidade e área superficial tais que a área real é consideravelmente superior a área nominal inicial. Deste modo, como C_{eff} possui unidade Farad [F] / Superfície [cm²], ao longo do tempo a área da placa condutora (ou seja, o eletrodo de trabalho) e do dielétrico (ou seja, os produtos de corrosão MgO e Mg(OH)₂), aumentam a uma taxa superior à diminuição da espessura do filme, tendo resultado líquido em diminuição e não aumento de C_{eff} com o tempo.

Dado ao fato de nos espectros de EIS a partir de 12,2 horas ter o progressivo desaparecimento do segundo arco capacitivo a médias e baixas frequências, a permanência dos produtos de corrosão, principalmente o Mg(OH)₂ é pouco provável, o que induz que a segunda hipótese seja mais plausível.

Ademais, ao longo do ensaio de imersão, observou-se a constante ejeção e presença de produtos de corrosão na solução, reforçando o fato do destacamento pronunciado de produtos de corrosão ao longo do ensaio. As mudanças químicas ao longo do tempo na interface favorecem a hidratação, com a conversão de MgO, de estrutura cúbica, em Mg(OH)₂, de estrutura hexagonal, sendo o hidróxido com o dobro de volume que o óxido de Mg, resultando em fissuras na camada [163, 164]. A estrutura cristalina hexagonal do Mg(OH)₂ é mais propensa à clivagem basal, acentuando a sua fissuração, seu

empenamento e eventualmente seu destacamento da superfície do eletrodo [152]

Avaliando e tratando os resultados de diferentes técnicas eletroquímicas ao longo de aproximadamente 170 h de imersão das amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn, com λ_2 igual a 11 e igual a 41 μm , em solução de SBF a 37 °C, é proposta uma interpretação dos possíveis fenômenos interfaciais que justificam o comportamento no transiente e quasi-estacionário apresentados, Figura 4-55.

Inicialmente, as amostras de Mg-0,6%Si-2%Zn possuem reduzidos óxidos nativos formados, visto que as suas superfícies são lixadas, com auxílio de álcool isopropílico, logo antes do início com o contato com o SBF. A superfície quase “nua” do eletrodo então é exposta à solução agressiva de SBF, iniciando a reação anódica de dissolução do $\text{Mg}_{(s)}$, e a reação catódica de severa de evolução de $\text{H}_{2(g)}$ visto o potencial altamente eletronegativo (-1,85 e -1,80 V_{ECS}) para a redução da água.

Com o acúmulo de espécies iônicas na interface do eletrodo, principalmente $\text{Mg}^{2+}_{(aq)}$, é atingido o limite de solubilidade, com a precipitação consequente de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ e $\text{MgO}_{(s)}$. Tal processo é dependente do tempo, e há formação de uma estrutura bi-camada [163], reportada na literatura como interna de MgO em contato com o eletrodo, e externa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em contato com a solução [163].

A formação de uma camada de caráter protetor na superfície do eletrodo resulta na observação de: *i)* aumento dos valores de R_p , *ii)* diminuição dos valores de C_{eff} e Q_f , *iii)* a desprezível contribuição indutiva nos espectros EIS e *iv)* a redução visual da evolução de $\text{H}_{2(g)}$ na interface. Até este estágio, em cerca de 12,2 horas de imersão em SBF, supõem-se que a camada formada é mais homogênea, íntegra e com maior cobertura da superfície do metal.

A partir de 12,2 horas de imersão, há o decréscimo nos valores de R_p , indicativo da degeneração da camada protetora causada pela fissuração que, ao representar atalho para o ingresso de espécies agressiva ao metal base (e.g. Cl^-) aumenta a taxa de evolução de H_2 que introduz mais tensão na interface, favorecendo o destacamento da camada de produtos de corrosão.

A partir de aproximadamente 20 horas até 168,4 horas, há um período no qual há um aparente balanço dinâmico entre a formação e crescimento de produtos de corrosão na interface do eletrodo, com seu trincamento e destacamento, fazendo com que haja variação menos pronunciada das respostas eletroquímicas, tais como OCP, R_p e C_{eff} . Portanto, há o transiente ascendente em termos de aumento da resistência a corrosão, seguindo do transiente descendente, seguido do aparente balanceio, dominado pela formação, permanência e destacamento de MgO e Mg(OH)₂.

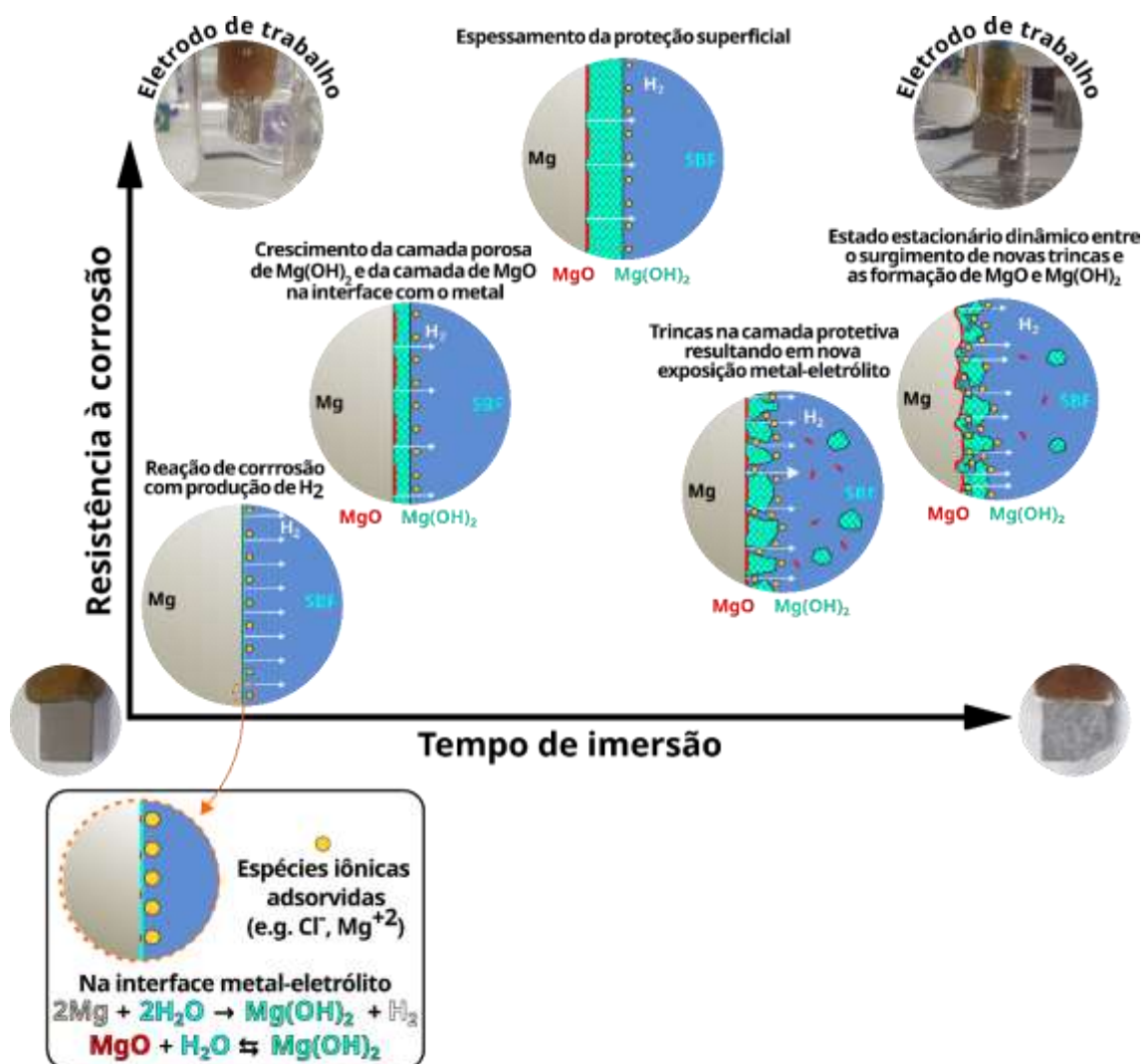


Figura 4-55 - Mecanismo de corrosão proposto para amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.

Na Figura 4-56a é mostrada uma associação dos resultados obtidos por LPR de ambas as amostras analisadas com as linhas de tendência representativas dos casos onde: i) a amostra apresentasse o comportamento semelhante ao Mg não ligado [132, 137] em laranja, e ii) caso o comportamento fosse semelhante às ligas com elementos de liga que propiciam a estabilização do filme protetivo, como no caso do Y [138], em verde. Ainda são expostos na Figura 4-56 (b e c) os padrões de diagramas de impedância de Nyquist associado à condição de maior R_p e a condição após o estabelecimento do estado estacionário dinâmico, respectivamente.

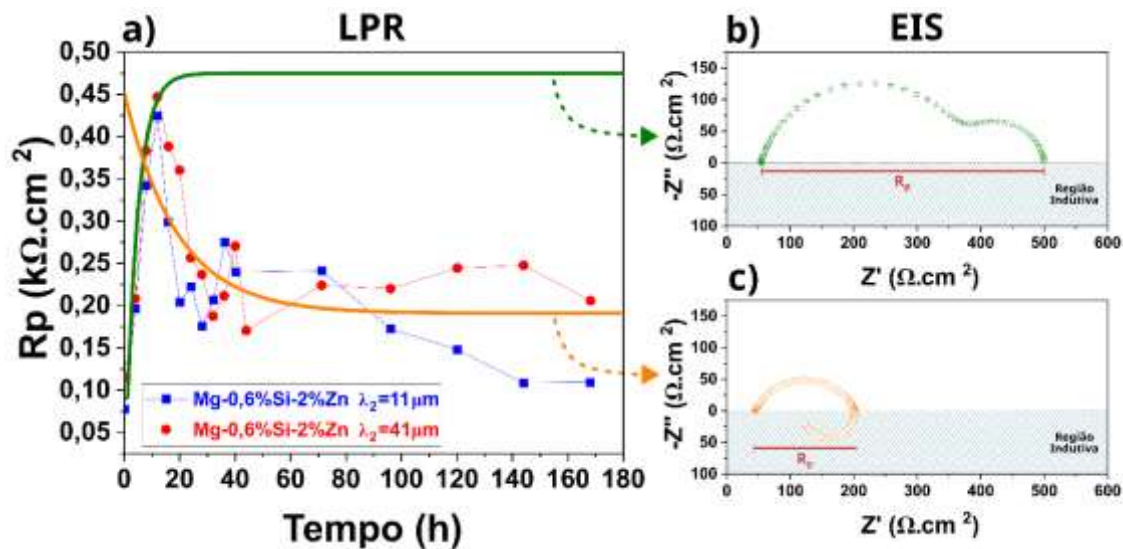


Figura 4-56 – Correlação dos resultados obtidos por LPR das amostras Mg-Si-Zn analisadas, assim como linhas de tendência para o caso do comportamento semelhante e ao Mg não ligado e semelhante ao caso em que a camada protetiva se mantém na condição de maior resistência à polarização.

A curva de tendência em laranja é típica de Mg puro ou pouco ligado que possui uma camada inicial protetora que, ao ser exposta ao eletrólito, se desestabiliza e se degrada. Já a curva de tendência em verde é para ligas de Mg, geralmente contendo terras raras, que inicialmente não possui filme protetor inicial e, ao ser exposto ao eletrólito, é capaz de formar uma camada estável e protetora sobre as amostras. Para a liga e eletrólito deste estudo, a observação interessante foi o início promissor da formação e crescimento do filme (similar à curva verde) que se degradou e se desestabilizou, seguindo a linha de tendência da curva em laranja.

Tendo em vista o objetivo de controle do comportamento em corrosão, a Figura 4-56 oferece uma expectativa do intervalo de resistência à polarização caso se consiga aumentar a estabilização da camada protetiva sobre o Mg, assim como os diagramas de Nyquist característicos das condições relacionadas a maior resistência à polarização, e ao rompimento da camada protetiva e estabelecimento do estado estacionário dinâmico.

Considerando ainda o modelo proposto, Figura 4-55, é possível inferir sobre o motivo pelo qual a amostra com microestrutura mais grosseira, $\lambda_2 = 41\mu\text{m}$, apresentou R_p maior ao final do período de imersão, apresentada na Figura 4-57.

Dada a ocorrência preferencial em interfaces [99–101], pode-se supor que a amostra com Mg_2Si de morfologia mais grosseira induziu boa parte do processo corrosivo ao longo de sua interface com a matriz de Mg, fator que pode ter isolado um volume significativo dessas partículas localizadas próximo à superfície da liga na camada protetiva formada pelos produtos de corrosão Figura 4-57 (a, e b).

Após a perda da integridade da camada protetiva, os novos contatos entre a liga e o eletrólito se deram em superfícies com áreas de interface entre Mg e Mg_2Si reduzidas, haja vista que nessa configuração morfológica a segunda fase se encontra concentrada em partículas maiores e como proposto uma considerável extensão do processo corrosivo interfacial ocorreu ao longo do tempo de imersão em SBF. Essa diminuição de regiões de interface levou ao aumento do R_p devido à diminuição do impacto da corrosão micro galvânica Figura 4-57 c.

A amostra com microestrutura mais refinada, por sua vez, devido sua melhor distribuição da fase Mg_2Si , sofrerá um impacto reduzido da corrosão micro galvânica interfacial Mg_2Si , como descrito na literatura [95–97]. Contudo, também por sua melhor distribuição, aumenta a probabilidade da superfície exposta pela quebra da camada protetiva contenha uma interface entre Mg e Mg_2Si , acelerando o processo corrosivo quando comparado com a amostra de microestrutura mais grosseira Figura 4-57 c.

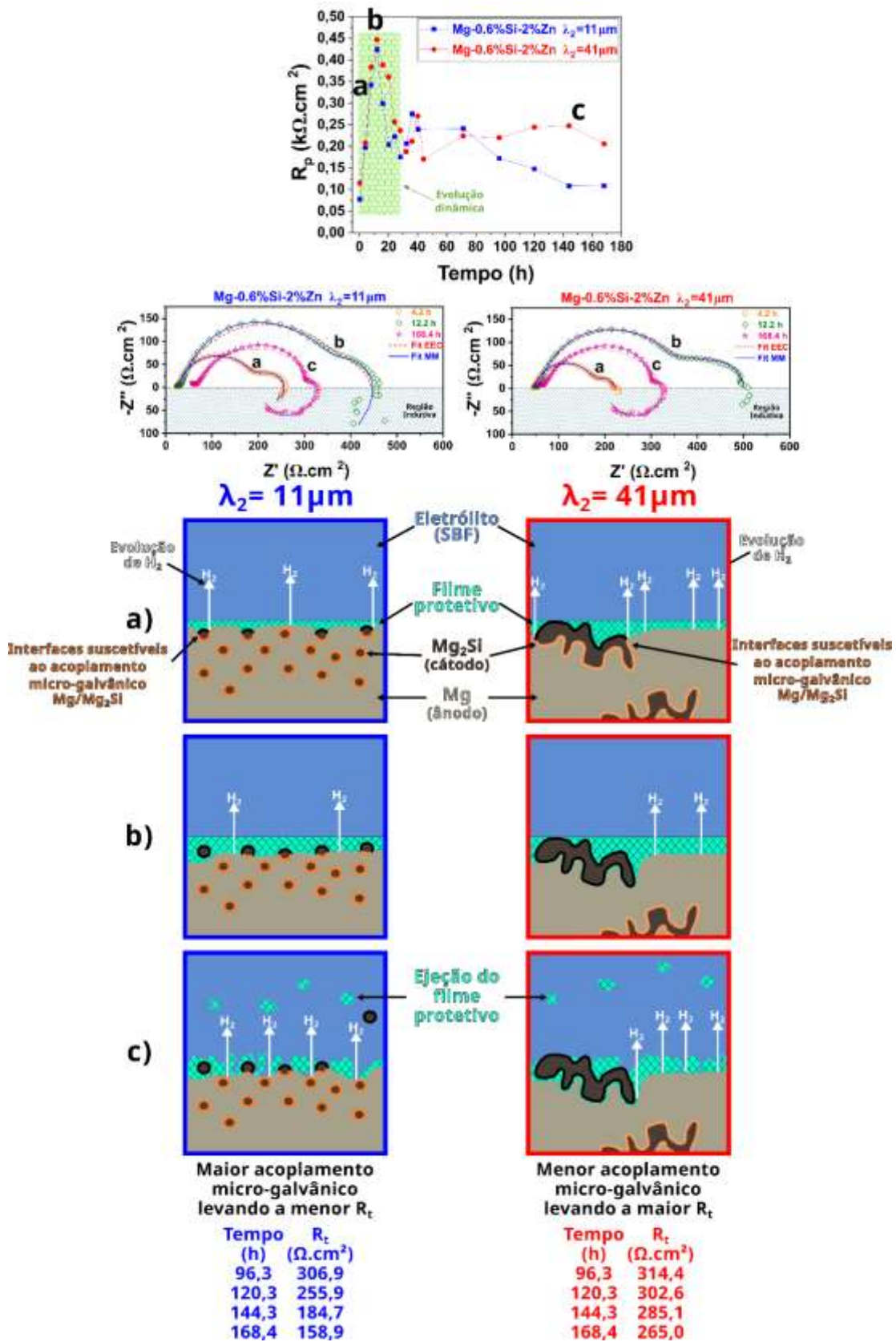


Figura 4-57 - Relação entre evolução de corrosão com o tempo de imersão e morfologia da fase Mg_2Si nas amostras da liga Mg-0,6%Si-2%Zn.

5 CONCLUSÕES

Relacionadas aos aspectos microestruturais:

- Foi observada a formação de microestruturas compostas por dendritas ricas em Mg e microconstituente eutético Mg+Mg₂Si nas ligas Mg-0,6%Si, Mg-0,6%Si-2%Zn e Mg-0,6%Si-3%Zn.
- Nas ligas ternárias foram caracterizadas também estruturas compostas pelo microconstituente eutético Mg+MgZn em amostras solidificadas com baixas taxas de resfriamento (inferiores à 0,48°C/s para a liga com 2%Zn e 0,44°C/s para a liga com 3%Zn), a partir das quais foram desenvolvidas formas de avaliação de suas microestruturas complexas com auxílio da técnica de microtomografia de raios-X.
- De modo mais específico, foi observado a perda de complexidade morfológica e diminuição do tamanho máximo das partículas ricas em MgZn com o aumento da taxa de resfriamento e diminuição do teor de Zn.
- A liga Mg-1,3%Si apresentou microestrutura composta por células do microconstituente eutético Mg+Mg₂Si, com variação expressiva do espaçamento celular em função da taxa e da velocidade de solidificação. A liga Mg-1,7%Si apresentou microestrutura típica das ligas hipereutética à base de Mg, a saber, partículas eutéticas primárias de Mg₂Si, dendritas ricas em Mg sub-primário e microconstituente eutético Mg+Mg₂Si.

Em relação às propriedades mecânicas de tração:

- A análise das propriedades de tração mostrou que a variação dos espaçamentos dendríticos não modificou as propriedades de tração das ligas binárias com microestrutura predominantemente dendríticas. Dentre as ligas binárias, observou-se que a liga Mg-0,6%Si apresentou o melhor desempenho mecânico, enquanto a liga Mg-1,3%Si apresentou o pior.

- No caso das ligas ternárias foi verificado uma relação direta entre o aumento da porcentagem de Zn (de 2% para 3%) com a melhoria das propriedades de tração.

Em relação à corrosão:

- A análise do comportamento em corrosão da liga Mg-0,6%Si-2%Zn com microestruturas distintas, caracterizadas pelos espaçamentos dendríticos iguais a 11 e 41 μm , possibilitaram a visualização pormenorizada da variação das características eletroquímicas desde sua introdução em meio agressivo para as ligas à base de Mg, SBF, até a sua aparente estabilização.
- A partir desses resultados também foi proposto o mecanismo que a liga sofre ao longo da exposição em meio agressivo como o SBF, a saber: i) formação de produtos de corrosão de caráter protetor sobre a superfície, ii) fissura e destacamento parcial da camada causado pelo Pilling-Bedworth do MgO e Mg(OH)₂ em relação ao Mg e a evolução de H₂, iii) aparente estado estacionário entre taxa de formação e crescimento de produtos de corrosão e a taxa de sua ejeção da superfície da liga.
- Os resultados obtidos indicam que a resposta eletroquímica é pouco influenciada pelo espaçamento dendrítico secundário

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesse Doutorado, sugere-se:

- investigar qual é a adição mínima de terras raras tais como Nd e Y para estabilizar a camada formada e assim ter maior controle do comportamento em corrosão das ligas Mg-Si-Zn;
- investigar outras composições de ligas absorvíveis à base de Mg utilizando a metodologia desenvolvida neste Doutorado;
- Investigar os impactos no comportamento em corrosão do uso de revestimentos cerâmicos e poliméricos sobre as ligas absorvíveis à base de Mg.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DING, Y. et al. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review. **Journal of Materials Chemistry B**, 2, 14, 1912–1933, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c3tb21746a>>.
- [2] BIGHAM-SADEGH, A.; ORYAN, A. Basic concepts regarding fracture healing and the current options and future directions in managing bone fractures. **International Wound Journal**, 12, 3, 238–247, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/iwj.12231>>.
- [3] MERSON, D. et al. The Functional Properties of Mg–Zn–X Biodegradable Magnesium Alloys. **Materials**, 13, 3, 544, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma13030544>>.
- [4] HERMAWAN, H. Updates on the research and development of absorbable metals for biomedical applications. **Progress in Biomaterials**, 7, 2, 93–110, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40204-018-0091-4>>.
- [5] ZHENG, Y.F.; GU, X.N.; WITTE, F. Biodegradable metals. **Materials Science and Engineering R: Reports**, 77, 1–34, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001>>.
- [6] RIAZ, U.; SHABIB, I.; HAIDER, W. The current trends of Mg alloys in biomedical applications—A review. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, 107, 6, 1970–1996, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.34290>>.
- [7] CHEN, Y. et al. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. **Acta Biomaterialia**, 10, 11, 4561–4573, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2014.07.005>>.
- [8] VORMANN, J. Magnesium: nutrition and metabolism. **Molecular Aspects of Medicine**, 24, 1–3, 27–37, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0098-2997\(02\)00089-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0098-2997(02)00089-4)>.
- [9] WANG, W. et al. Microstructures, Corrosion and Mechanical Properties of Mg – Si Alloys as Biodegradable Implant Materials. In: JOSHI, V. V. et al.

- (Org.). **Magnesium Technology 2019**. Springer US, 2019. p. 151–157. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-05789-3_23>.
- [10] BURLINGAME, B. What is a nutrient? **Journal of Food Composition and Analysis**, 14, 1, 1, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1006/jfca.2001.0978>>.
- [11] KANNAN, M.B.; RAMAN, R.K.S. In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid. **Biomaterials**, 29, 15, 2306–2314, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.02.003>>.
- [12] SONG, G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. **Corrosion Science**, 49, 4, 1696–1701, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.001>>.
- [13] SUN, Y. et al. Translational status of biomedical Mg devices in China. **Bioactive Materials**, 4, October, 358–365, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.11.001>>.
- [14] ASTM INTERNATIONAL. F3160-16 Standard Guide for Metallurgical Characterization of Absorbable Metallic Materials for Medical Implants. West Conshohocken, 9, 2016.
- [15] ASTM INTERNATIONAL. F3268-18a Standard Guide for in vitro Degradation Testing of Absorbable Metals. West Conshohocken, 13, 2018.
- [16] WITTE, F. The history of biodegradable magnesium implants: A review. **Acta Biomaterialia**, 6, 5, 1680–1692, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.028>>.
- [17] HUSE, E.C. A new ligature. **Chicago Med J Exam**, 37, 117–172, 1878.
- [18] RATNA SUNIL, B. et al. In vitro and in vivo studies of biodegradable fine grained AZ31 magnesium alloy produced by equal channel angular pressing. **Materials Science and Engineering C**, 59, 356–367, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.028>>.
- [19] GRIEBEL, A.J. et al. An in vitro and in vivo characterization of fine WE43B magnesium wire with varied thermomechanical processing conditions. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, 106, 5, 1987–1997, 2018. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.34008>>.
- [20] ZARTNER, P. et al. First successful implantation of a biodegradable metal stent into the left pulmonary artery of a preterm baby. **Catheterization and Cardiovascular Interventions**, 66, 4, 590–594, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ccd.20520>>.
- [21] PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**. 1^a ed. New York: McGraw-Hill, 2002.
- [22] ASTM INTERNATIONAL. E659-15 Standard Test Method for Autoignition Temperature of Chemicals. West Conshohocken, 7, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1520/E0659-15>>.
- [23] FASSEL, W.M. et al. Ignition temperature of magnesium and magnesium alloys. **Journal of Metals**, 3, 7, 522–528, 1951.
- [24] CHUNMIAO, Y. et al. Ignition behavior of magnesium powder layers on a plate heated at constant temperature. **Journal of Hazardous Materials**, 246–247, 283–290, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.038>>.
- [25] CZERWINSKI, F. Controlling the ignition and flammability of magnesium for aerospace applications. **Corrosion Science**, 86, 1–16, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.047>>.
- [26] **Magnesium Technology**. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/3-540-30812-1>>.
- [27] CINGI, C. **MOLD-METAL REACTIONS IN MAGNESIUM INVESTMENT CASTINGS**. Helsinki University of Technology, 2006.
- [28] GASKELL, D.R.; LAUGHLIN, D.E. **Introduction to the Thermodynamics of Materials**. 6th ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- [29] MIŠKUFOVÁ, A.; KUFFA, T. Problems and perspectives in preparation of CaO refractory. **Metalurgija**, 41, 4, 323–326, 2002.
- [30] NAYEB-HASHEMI, A.A.; CLARK, J.B.; SWARTZENDRUBER, L.J. The Fe-Mg (Iron-Magnesium) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, 6, 3, 235–238, 1985. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02880405>>.
- [31] PIERRE, D. et al. Chemical interaction between mild steel and liquid Mg-Si alloys. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials**

- for **Advanced Technology**, 94, 2–3, 186–195, 2002. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00071-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00071-5)>.
- [32] CZERWINSKI, F. Corrosion of Materials in Liquid Magnesium Alloys and Its Prevention. **Magnesium Alloys - Properties in Solid and Liquid States**, 131–170, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/59181>>.
- [33] HORT, N. et al. Magnesium melt protection. **Materials Science Forum**, 828–829, 78–81, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.828-829.78>>.
- [34] EMLEY, E.F. **Principles of magnesium technology**. 1st ed. Oxford: Pergamon Press, 1966.
- [35] ASM. **ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys**. Materials Park: ASM International, 1999.
- [36] CASHION, S.P. **The use of sulphur hexafluoride (SF₆) for protecting molten magnesium**. . The University of Queensland, 1999. Disponível em: <<https://espace.library.uq.edu.au/view/UQ:260813>>.
- [37] EUROPEAN UNION. on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006. Bruxelas, 36, 2014.
- [38] BECK, A. **The Technology of Magnesium and its Alloys**. 1st ed. London: F.A. Hughes Ltd, 1940.
- [39] LEE, D.B. High temperature oxidation of AZ31+0.3wt.%Ca and AZ31+0.3wt.%CaO magnesium alloys. **Corrosion Science**, 70, 243–251, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.036>>.
- [40] DIQING, W. et al. High damping properties of Mg-Si binary hypoeutectic alloys. **Materials Letters**, 63, 3–4, 391–393, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.10.056>>.
- [41] GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e aplicações**. 2^a ed. Unicamp: Editora da Unicamp, 2011.
- [42] BILONI, H.; BOETTINGER, W.J. **Physical Metallurgy**. 4th ed. Amsterdam: North Holland, 1996.
- [43] STEFANESCU, D.M. **Science and Engineering of Casting Solidification**. 3^a ed. Cham: Springer International Publishing, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-15693-4>>.

- [44] KURZ, W.; FISHER, D.J. **Fundamentals of Solidification**. 3rd ed. Trans Tech Publications Ltd, 1992.
- [45] CAMPBELL, J. **Castings - The New Metallurgy of Cast Metals**. 2.^{ed} ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003. Disponível em: <<https://www.elsevier.com/books/castings/campbell/978-0-7506-4790-8>>.
- [46] HE, L.Y. et al. Effect of magnesium ion on human osteoblast activity. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, 49, 7, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1414-431x20165257>>.
- [47] GARTNER, L.P. **Textbook of Histology**. 4th ed. Philadelphia: Elsevier, 2017.
- [48] JIANG, W. et al. In vitro evaluation of MgSr and MgCaSr alloys via direct culture with bone marrow derived mesenchymal stem cells. **Acta Biomaterialia**, 72, 407–423, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2018.03.049>>.
- [49] PALIWAL, M.; JUNG, I.H. Microstructural evolution in Mg-Zn alloys during solidification: An experimental and simulation study. **Journal of Crystal Growth**, 394, 28–38, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2014.02.010>>.
- [50] STAIGER, M.P. et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. **Biomaterials**, 27, 9, 1728–1734, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>>.
- [51] **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. 10th ed. Materials Park: ASM International, 1990. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.31399/asm.hb.v02.9781627081627>>.
- [52] ESMAILY, M. et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. **Progress in Materials Science**, 89, 92–193, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>>.
- [53] KIRKLAND, N.T. et al. A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys. **Corrosion Science**, 52, 2, 287–291, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.033>>.
- [54] XU, C.; GAO, W. Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys. **Materials Research Innovations**, 3, 4, 231–235, 2000. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.1007/s100190050008>>.
- [55] MARTELL, A.E.; SMITH, R.M. **Critical Stability Constants**. Boston, MA: Springer US, 1982. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-6761-5>>.
- [56] THOMAS, S. et al. Corrosion mechanism and hydrogen evolution on Mg. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 19, 2, 85–94, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2014.09.005>>.
- [57] MALTSEVA, A. et al. Effect of pH on Mg(OH)₂ film evolution on corroding Mg by in situ kinetic Raman mapping (KRM). **Corrosion Science**, 153, 272–282, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.024>>.
- [58] NORDLIEN, J.H. et al. A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium. **Corrosion Science**, 39, 8, 1397–1414, 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00037-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00037-1)>.
- [59] LOPES, D. **RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM SOLUÇÃO DE HANK DE LIGAS E COMPÓSITOS DE MAGNÉSIO SUBMETIDOS À DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA POR TORÇÃO SOB ALTA PRESSÃO**. . UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2020.
- [60] BARIL, G. et al. An Impedance Investigation of the Mechanism of Pure Magnesium Corrosion in Sodium Sulfate Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, 154, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1149/1.2401056i>>.
- [61] CAIN, T. et al. A Compilation of Corrosion Potentials for Magnesium Alloys. **CORROSION**, 70, 10, 1043–1051, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5006/1257>>.
- [62] GOMES, M.P. et al. On the corrosion mechanism of Mg investigated by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, 306, 61–70, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.080>>.
- [63] ZHANG, S. et al. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. **Acta Biomaterialia**, 6, 2, 626–640, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.028>>.

- [64] TAPIERO, H.; TEW, K.D. Trace elements in human physiology and pathology: Zinc and metallothioneins. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, 57, 9, 399–411, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0753-3322\(03\)00081-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0753-3322(03)00081-7)>.
- [65] ILICH, J.Z.; KERSTETTER, J.E. Nutrition in Bone Health Revisited: A Story Beyond Calcium. **Journal of the American College of Nutrition**, 19, 6, 715–737, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/07315724.2000.10718070>>.
- [66] WITTE, F. et al. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 12, 5–6, 63–72, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2009.04.001>>.
- [67] POGORIELOV, M. et al. Magnesium-based biodegradable alloys: Degradation, application, and alloying elements. **Interventional Medicine and Applied Science**, 9, 1, 27–38, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1556/1646.9.2017.1.04>>.
- [68] MEZBAHUL-ISLAM, M.; MOSTAFA, A.O.; MEDRAJ, M. Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data. **Journal of Materials**, 2014, 1–33, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2014/704283>>.
- [69] ZHANG, B. P.; WANG, Y.; GENG, L. Research on Mg-Zn-Ca Alloy as Degradable Biomaterial. In:_____. **Biomaterials - Physics and Chemistry**. InTech, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/23929>>.
- [70] CAI, S. et al. Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Zn alloys. **Materials Science and Engineering C**, 32, 8, 2570–2577, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.042>>.
- [71] CARLISLE, E. M. Silicon. In:_____. **Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements**. Boston, MA: Springer US, 1984. p. 257–291. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4684-4775-0_11>.
- [72] HENSTOCK, J.R.; CANHAM, L.T.; ANDERSON, S.I. Silicon: The evolution of its use in biomaterials. **Acta Biomaterialia**, 11, 1, 17–26, 2015.

- Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2014.09.025>>.
- [73] CARLISLE, E.M. The Nutritional Essentiality of Silicon. **Nutrition Reviews**, 40, 7, 193–198, 1982. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1753-4887.1982.tb05307.x>>.
- [74] NIELSEN, F.H. Update on the possible nutritional importance of silicon. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, 28, 4, 379–382, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.06.024>>.
- [75] MARTIN, K. R. Silicon: The Health Benefits of a Metalloid. In:_____. **Metal ions in life sciences**. 2013. p. 451–473. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-7500-8_14>.
- [76] KUBOUCHI, M.; HAYASHI, K.; MIYAZAKI, Y. Quantitative analysis of interstitial Mg in Mg₂Si studied by single crystal X-ray diffraction. **Journal of Alloys and Compounds**, 617, 389–392, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.137>>.
- [77] YAN, X.-Y.; CHANG, Y.A.; ZHANG, F. A thermodynamic analysis of the Mg-Si system. **Journal of Phase Equilibria**, 21, 4, 379–384, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1361/105497100770339914>>.
- [78] KEVORKOV, D.; SCHMID-FETZER, R.; ZHANG, F. Phase Equilibria and Thermodynamics of the Mg-Si-Li System and Remodeling of the Mg-Si System. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, 25, 2, 140–151, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1361/15477030418569>>.
- [79] TECHNOLOGY, N.I. of S. and. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 90 th (int^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [80] YUAN, X. et al. Thermodynamic modeling of the Mg-Si system with the Kaptay equation for the excess Gibbs energy of the liquid phase. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, 33, 4, 673–678, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2009.08.004>>.
- [81] KAPTAY, G. A new equation for the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solution phases. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, 28, 2, 115–124, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2004.08.005>>.

- [82] ARROYAVE, R.; LIU, Z.K. Thermodynamic modelling of the Zn-Zr system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, 30, 1, 1–13, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2005.12.006>>.
- [83] RAN, H. et al. Thermodynamic modeling of the Ru-Zr system. **Journal of Alloys and Compounds**, 464, 1–2, 127–132, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.105>>.
- [84] GAO, Y. et al. Thermodynamic modeling of the Ru-Ti system. **Journal of Alloys and Compounds**, 479, 1–2, 148–151, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.059>>.
- [85] LI, M. et al. A thermodynamic description of the Cr-Ge system. **Journal of Alloys and Compounds**, 481, 1–2, 283–290, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.113>>.
- [86] SCHICK, M. et al. Combined ab initio, experimental, and CALPHAD approach for an improved thermodynamic evaluation of the Mg-Si system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, 37, 77–86, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2012.02.001>>.
- [87] PAN, Y.; LIU, X.; YANG, H. Microstructural formation in a hypereutectic Mg-Si alloy. **Materials Characterization**, 55, 3, 241–247, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2005.07.009>>.
- [88] ZHANG, E. et al. Effect of Zn on the microstructure and mechanical properties of Mg – Si alloy. **Materials Science & Engineering A**, 527, 13–14, 3195–3199, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.074>>.
- [89] MILEKHINE, V.; SOLBERG, J.K.; SKALAND, T. Mechanical properties of FeSi (ϵ), FeSi₂ ($\zeta\alpha$) and Mg₂Si. 10, 743–750, 2002.
- [90] MABUCHI, M.; KUBOTA, K.; HIGASHI, K. Tensile strength, ductility and fracture of magnesium-silicon alloys. **Journal of Materials Science**, 31, 1529–1535, 1996.
- [91] AJITH KUMAR, K.K. et al. Microstructure and Mechanical Property Correlation of Mg-Si Alloys. **Silicon**, 14, 15, 9499–9515, 2022. Disponível em:

em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12633-021-01521-6>>.

- [92] GU, X. et al. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. **Biomaterials**, 30, 4, 484–498, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.10.021>>.
- [93] ANDERSEN, S.J. et al. The crystal structure of the β'' phase in Al-Mg-Si Alloys. **Acta Materialia**, 46, 9, 3283–3298, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00493-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00493-X)>.
- [94] HU, X.S. et al. Low frequency damping capacities and mechanical properties of Mg-Si alloys. **Materials Science and Engineering A**, 452–453, 374–379, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.099>>.
- [95] JAMALPOUR, M.; ALIZADEH, R. Experimental insights toward understanding how the morphology of Mg₂Si particles affects degradation behavior of the biodegradable as-cast Mg–Si alloys. **Intermetallics**, 165, June 2023, 108133, 2024. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2023.108133>>.
- [96] BEN-HAMU, G.; ELIEZER, D.; SHIN, K.S. The role of Si and Ca on new wrought Mg–Zn–Mn based alloy. **Materials Science and Engineering: A**, 447, 1–2, 35–43, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.059>>.
- [97] WANG, C. et al. Effects of minor RE (Y, La) on microstructure and corrosion behavior of TX31 alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, 14, 69–80, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.06.050>>.
- [98] JIANG, W.; YU, W. Corrosion Behavior and Osteogenic Activity of a Biodegradable Orthopedic Implant Mg–Si Alloy with a Gradient Structure. **Metals**, 11, 5, 781, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/met11050781>>.
- [99] BRITO, C. et al. Cellular/dendritic arrays and intermetallic phases affecting corrosion and mechanical resistances of an Al–Mg–Si alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 673, 220–230, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.161>>.

- [100] CHEN, S. et al. Corrosion resistance and in vitro bioactivity of Si-containing coating prepared on a biodegradable Mg-Zn-Ca bulk metallic glass by micro-arc oxidation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 456, 125–131, 2017. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.011>>.
- [101] BEN-HAMU, G.; ELIEZER, D.; SHIN, K.S. The role of Mg₂Si on the corrosion behavior of wrought Mg–Zn–Mn alloy. **Intermetallics**, 16, 7, 860–867, 2008. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2008.03.003>>.
- [102] ZHANG, E. et al. Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg-Si(-Ca, Zn) alloy for biomedical application. **Acta Biomaterialia**, 6, 5, 1756–1762, 2010. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.024>>.
- [103] MALEKI, N. et al. The effect of Zinc on the morphology and wear resistance of Mg₂Si-reinforced magnesium matrix composites. **8 TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS**.
- [104] JIANG, Q.C. et al. Modification of Mg₂Si in Mg–Si alloys with yttrium. **Materials Science and Engineering: A**, 392, 1–2, 130–135, 2005. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2004.09.007>>.
- [105] SAMUELS, L.E. **Metallographic Polishing by Mechanical Methods**. 4th^a ed. Materials Park: ASM International, 2003.
- [106] GÜNDÜZ, M.; ÇADIRLI, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. **Materials Science and Engineering A**, 327, 2, 167–185, 2002. Disponible em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01649-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01649-5)>.
- [107] HAN, Q. et al. Superior strength-ductility synergy of wire-arc directed energy deposited Mg-Al-Si alloys mediated by sub-rapid solidification. **Journal of Magnesium and Alloys**, xxxx, 2023. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jma.2023.09.009>>.
- [108] AZGHANDI, S.H.M. et al. A rationale for the influence of grain size on failure of magnesium alloy AZ31: An in situ X-ray microtomography study. **Acta Materialia**, 200, 619–631, 2020. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.016>>.

- [109] WANG, Y. et al. Revealing the Diversity of Dendritic Morphology Evolution During Solidification of Magnesium Alloys using Synchrotron X-ray Imaging: A Review. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, 35, 2, 177–200, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40195-021-01319-w>>.
- [110] NIST. **X-Ray Mass Attenuation Coefficients - NIST Standard Reference Database** 126. Disponível em: <<http://dx.doi.org/https://dx.doi.org/10.18434/T4D01F>>. Acesso em: Jul. 25, 2022.
- [111] ASTM INTERNATIONAL. ASTM E8/E8M-21 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. West Conshohocken, 30, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1520/E0008_E0008M-21>.
- [112] XIN, Y.; HU, T.; CHU, P.K. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. **Acta Biomaterialia**, 7, 4, 1452–1459, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2010.12.004>>.
- [113] ISO 23317:2014 Implants for surgery — In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials. Vernier, 13, 2014.
- [114] FELIU, S. Electrochemical impedance spectroscopy for the measurement of the corrosion rate of magnesium alloys: Brief review and challenges. **Metals**, 10, 6, 1–23, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/met10060775>>.
- [115] ORAZEM, M.E. Measurement model for analysis of electrochemical impedance data. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 0123456789, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10008-023-05755-9>>.
- [116] CÓRDOBA-TORRES, P.; MESQUITA, T.J.; NOGUEIRA, R.P. Relationship between the Origin of Constant-Phase Element Behavior in Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrode Surface Structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, 119, 8, 4136–4147, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp512063f>>.
- [117] LIAO, H. et al. Physical properties obtained from measurement model analysis of impedance measurements. **Electrochimica Acta**, 354,

- 136747, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136747>>.
- [118] CARVALHO, D.B. et al. Characterization of the Al-3wt.%Si alloy in unsteady-state horizontal directional solidification. **Materials Research**, 16, 4, 874–883, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000072>>.
- [119] WANG, M.Y. et al. Growth orientations and morphologies of α -Mg dendrites in Mg-Zn alloys. **Scripta Materialia**, 67, 7–8, 629–632, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.07.031>>.
- [120] GUO, E. et al. Dendritic evolution during coarsening of Mg-Zn alloys via 4D synchrotron tomography. **Acta Materialia**, 123, 373–382, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.10.022>>.
- [121] TAGHIABADI, R.; MOHARAMI, A. Mechanical properties enhancement of Mg-4Si in-situ composites by friction stir processing. **Materials Science and Technology**, 37, 1, 66–77, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/02670836.2020.1866848>>.
- [122] TILLER, W.A. **Liquid Metals and Solidification**. Cleveland: ASM, 1958. Disponível em: <<https://catalog.loc.gov/vwebv/holdingsInfo?searchId=13751&recCount=25&recPointer=0&bibId=276977>>.
- [123] DREVET, B. et al. Microstructure of the Sn-Cu₆Sn₅ fibrous eutectic and its modification by segregation. **Acta Materialia**, 44, 10, 4071–4084, 1996. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00060-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00060-2)>.
- [124] VENTURA, T. et al. Effects of solidification kinetics on microstructure formation in binary Sn-Cu solder alloys. **Acta Materialia**, 59, 4, 1651–1658, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.032>>.
- [125] KAKITANI, R. et al. Thermal analysis during solidification of an Al-Cu eutectic alloy: interrelation of thermal parameters, microstructure and hardness. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 137, 3, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-018-07992-x>>.
- [126] DE GOUVEIA, G.L.; GARCIA, A.; SPINELLI, J.E. Towards a morphological control of Mg₂Si and superior tensile properties of high-Zn Mg-0.6Si (-Zn)

- alloys. **Materials Letters**, 299, 130084, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130084>>.
- [127] DENG, C.J. et al. Formation of MgO and Mg-Zn intermetallics in an Mg-based composite by in situ reactions. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 36, 5, 551–557, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.09.001>>.
- [128] VERISSIMO, N.C. et al. The effects of Zn segregation and microstructure length scale on the corrosion behavior of a directionally solidified Mg-25 wt.%Zn alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 723, 649–660, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.199>>.
- [129] PARK, R.S. et al. Corrosion behavior and cytotoxicity of Mg-35Zn-3Ca alloy for surface modified biodegradable implant material. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, 100 B, 4, 911–923, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.32652>>.
- [130] JI, J.-H. et al. Influence of Heat Treatment on Biocorrosion and Hemocompatibility of Biodegradable Mg-35Zn-3Ca Alloy. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2015, 1–10, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2015/318696>>.
- [131] ZHANG, Y. et al. Effect of the microstructure parameters on the corrosion characteristics of Mg-Zn-Ca alloy with columnar structure. **Journal of Magnesium and Alloys**, 11, 5, 1709–1720, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jma.2021.12.017>>.
- [132] ROCHE, V. et al. Degradation of biodegradable implants: The influence of microstructure and composition of Mg-Zn-Ca alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 774, 168–181, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.346>>.
- [133] PEREIRA, G.S. et al. Corrosion resistance of WE43 Mg alloy in sodium chloride solution. **Materials Chemistry and Physics**, 272, January, 124930, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124930>>.
- [134] ASCENCIO, M.; PEKGULERYUZ, M.; OMANOVIC, S. An investigation of

- the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time. **Corrosion Science**, 87, 489–503, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.015>>.
- [135] MINÁRIK, P.; KRÁL, R.; JANEČEK, M. Effect of ECAP processing on corrosion resistance of AE21 and AE42 magnesium alloys. **Applied Surface Science**, 281, 44–48, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.096>>.
- [136] MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. 4^a ed. New York: Springer, 2010.
- [137] FELTEN, M. et al. The effect of time dependent native oxide surface conditions on the electrochemical corrosion resistance of Mg and Mg-Al-Ca alloys. **Corrosion Science**, 212, October 2022, 110925, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110925>>.
- [138] LIU, X. et al. Influence of yttrium element on the corrosion behaviors of Mg–Y binary magnesium alloy. **Journal of Magnesium and Alloys**, 5, 1, 26–34, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jma.2016.12.002>>.
- [139] KIRKLAND, N.T.; BIRBILIS, N.; STAIGER, M.P. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations. **Acta Biomaterialia**, 8, 3, 925–936, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.014>>.
- [140] MAN, C. et al. Long-term corrosion kinetics and mechanism of magnesium alloy AZ31 exposed to a dry tropical desert environment. **Corrosion Science**, 163, June 2019, 108274, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108274>>.
- [141] HOU, R.-Q. et al. Corrosion inhibition of pre-formed mussel adhesive protein (Mefp-1) film to magnesium alloy. **Corrosion Science**, 164, October 2019, 108309, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108309>>.
- [142] JIANG, P. et al. Microstructural influence on corrosion behavior of MgZnGe alloy in NaCl solution. **Journal of Alloys and Compounds**, 783, 179–192, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.296>>.

- [143] LI, Z.; SONG, G.-L.; SONG, S. Effect of bicarbonate on biodegradation behaviour of pure magnesium in a simulated body fluid. **Electrochimica Acta**, 115, 56–65, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.131>>.
- [144] SONG, G.-L.; XU, Z. Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg. **Corrosion Science**, 63, 100–112, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.019>>.
- [145] CUI, L.-Y. et al. Corrosion resistance of a self-healing micro-arc oxidation/polymethyltrimethoxysilane composite coating on magnesium alloy AZ31. **Corrosion Science**, 118, 84–95, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.01.025>>.
- [146] DELGADO, M.C. et al. Influence of aluminium enrichment in the near-surface region of commercial twin-roll cast AZ31 alloys on their corrosion behaviour. **Corrosion Science**, 123, May, 182–196, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.027>>.
- [147] QU, Q. et al. Adsorption and corrosion behaviour of *Trichoderma harzianum* for AZ31B magnesium alloy in artificial seawater. **Corrosion Science**, 118, 12–23, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.01.005>>.
- [148] QU, Q. et al. Effect of the fungus, *Aspergillus niger*, on the corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy in artificial seawater. **Corrosion Science**, 98, 249–259, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.038>>.
- [149] BRETT, C.M.A. et al. Characterisation by EIS of ternary Mg alloys synthesised by mechanical alloying. **Electrochimica Acta**, 51, 8–9, 1752–1760, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.124>>.
- [150] COY, A.E. et al. Effect of excimer laser surface melting on the microstructure and corrosion performance of the die cast AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**, 52, 2, 387–397, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.025>>.
- [151] KING, A.D.; BIRBILIS, N.; SCULLY, J.R. Accurate electrochemical

- measurement of magnesium corrosion rates; A combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study. **Electrochimica Acta**, 121, 394–406, 2014. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.124>>.
- [152] JAMESH, M.; KUMAR, S.; SANKARA NARAYANAN, T.S.N. Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer's solution - Long term evaluation by EIS. **Corrosion Science**, 53, 2, 645–654, 2011. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.011>>.
- [153] ZENG, R.-C. et al. Corrosion and characterisation of dual phase Mg–Li–Ca alloy in Hank's solution: The influence of microstructural features. **Corrosion Science**, 79, 69–82, 2014. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.028>>.
- [154] LIAO, J.; HOTTA, M. Atmospheric corrosion behavior of field-exposed magnesium alloys: Influences of chemical composition and microstructure. **Corrosion Science**, 100, 353–364, 2015. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.021>>.
- [155] WATSON, W.; ORAZEM, M.E. EIS: Measurement Model Program. 2020. Disponible em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1149/osf.io/kze9x>>.
- [156] AGARWAL, P.; ORAZEM, M.E.; GARCIA-RUBIO, L.H. Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy: I . Demonstration of Applicability. **Journal of The Electrochemical Society**, 139, 7, 1917–1927, 1992. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1149/1.2069522>>.
- [157] AGARWAL, P. et al. Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy: II . Determination of the Stochastic Contribution to the Error Structure. **Journal of The Electrochemical Society**, 142, 12, 4149–4158, 1995. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1149/1.2048478>>.
- [158] AGARWAL, P.; ORAZEM, M.E.; GARCIA-RUBIO, L.H. Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy: III . Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations. **Journal of The Electrochemical Society**, 142, 12, 4159–4168, 1995. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1149/1.2048479>>.
- [159] BARROUX, A. et al. Electrochemical impedance spectroscopy study of the

- passive film for laser-beam-melted 17-4PH stainless steel. **Corrosion Science**, 191, August, 109750, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109750>>.
- [160] SCHULTZE, J.W.; LOHRENGEL, M.M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, 45, 15–16, 2499–2513, 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00347-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00347-9)>.
- [161] DAMAK, N.; KALLEL, A.; FAKHFAKH, Z. Space charge characterization of MgO by coupling cavity resonator and mirror method. **Annales de Chimie Science des Matériaux**, 23, 1–2, 255–258, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0151-9107\(98\)80068-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0151-9107(98)80068-8)>.
- [162] GOMES, M.P. et al. On the corrosion mechanism of Mg investigated by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, 306, 61–70, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.080>>.
- [163] YAO, H.; LI, Y.; WEE, A.T.. An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg. **Applied Surface Science**, 158, 1–2, 112–119, 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00593-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00593-0)>.
- [164] WANG, L.; ZHANG, B.-P.; SHINOHARA, T. Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions. **Materials & Design**, 31, 2, 857–863, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2009.07.049>>.