

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

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS A BASE DE
MAGNÉSIO PARA USO COMO IMPLANTES BIOABSORVÍVEIS

Gabriel Hitoshi Asato

São Carlos

2015

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

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS A BASE DE
MAGNÉSIO PARA USO COMO IMPLANTES BIOABSORVÍVEIS

Gabriel Hitoshi Asato

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

Orientador: Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A798p Asato, Gabriel Hitoshi
Processamento e caracterização de ligas a base de
magnésio para uso como implantes bioabsorvíveis /
Gabriel Hitoshi Asato. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
105 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2015.

1. Ligas de magnésio. 2. Bioabsorvíveis. 3.
Implantes. 4. Amorfo. I. Título.

DEDICATÓRIA

À minha família, Hitoshi, Aparecida e Leonardo.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2012)

**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

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gabriel Hitoshi Asato, realizada em 23/02/2015:

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
UFSCar

Prof. Dr. Walter José Botta Filho
UFSCar

Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo
USP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini pela orientação e pelas oportunidades me dadas durante toda minha formação.

À Dr^a. Telma Blanco Matias, pelo auxílio em todo processo de desenvolvimento teórico e experimental desta dissertação.

Aos técnicos Beto, Cândido, Rover e Leomar e amigos Guilherme Zepon, Eric Mazzer, Witor Wolf, Francisco Coury, César Aliaga pelo auxílio no desenvolvimento da parte experimental do trabalho.

Ao PPGCEM, DEMa e CCDM pelo suporte necessário para a realização deste trabalho de mestrado.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Ligas de magnésio têm despertado grande interesse para uso em implantes ortopédicos temporários em substituição aos materiais existentes no mercado, devido a combinação de propriedades físicas, mecânicas e corrosivas. Uma liga de magnésio com zinco e cálcio foi proposta e estudada devido a sua biocompatibilidade e taxa de corrosão menor que do elemento puro. O zinco melhora as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão, aumentando o potencial de corrosão. O cálcio favorece o refinamento do grão na solidificação e aumenta a resistência e a tenacidade com a precipitação de segunda fase. Materiais amorfos, por sua vez, apresentam maior homogeneidade resultando em melhores propriedades de resistência à corrosão e mecânicas devido à natureza de sua estrutura. Trabalhos recentes realizados no DEMa-UFSCar mostraram que teores próximos de 5%at. apresentaram maior tendência a formação de amorfo. Este trabalho visa o estudo da influência do teor de cálcio em relação às propriedades mecânicas e corrosivas. A metodologia de processamento também é avaliada, tomando como parâmetros a proximidade da composição com os valores teóricos e pelo teor de oxigênio na composição das ligas finais. Os materiais foram caracterizados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise química por espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e espectrômetro de absorção de radiação infravermelha, ensaio mecânico de compressão convencional e ensaio de polarização potenciodinâmico. Os resultados mostraram que o aumento do teor de cálcio favorece positivamente tanto a resistência mecânica à compressão quanto a resistência à corrosão.

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF MAGNESIUM BASED ALLOYS FOR USE AS BIOABSORBABLE IMPLANTS

ABSTRACT

Magnesium alloys have attracted great interest for use in temporary orthopedic implants to replace existing materials, due to the combination of physical, mechanical and corrosive properties. A magnesium based alloy containing zinc and calcium have been proposed and studied due to its biocompatibility and lower corrosion rate than the pure element. Zinc improves the mechanical properties and corrosion resistance, increasing the potential for corrosion. Calcium promotes grain refinement during solidification and increases the strength and toughness with a second phase precipitation. Amorphous materials have greater homogeneity of composition resulting in improved corrosion resistance and mechanical properties due to the nature of its structure. Recent research at DEMa-UFSCar showed that levels close to 5% at. were more likely to the formation of amorphous phase. This work aims to study the influence of calcium content in relation to mechanical and corrosive properties. The processing method is also evaluated, taking as parameters the proximity of the composition with the theoretical values and the oxygen content in the composition of the final alloy. The materials were characterized through scanning electron microscopy techniques (SEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), chemical analysis by optical emission spectrometer with inductively coupled plasma (ICP-OES) and spectrometer absorption of infrared radiation, conventional compression test and potentiodynamic polarization test. The results show that the increase of calcium content favors both compressive strength and corrosion resistance.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos completos publicados em anais de congresso:

- 1 **Asato, G.H.**, Matias, T.B., Bolfarini, C., Botta, W.J., Kiminami, C.S. *Processamento e caracterização da liga $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$ para aplicação como implante bioabsorvível.* In: 1° Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais de São Carlos: Energia, Sustentabilidade e Inovação, 2013, São Carlos-SP.
- 2 **Asato, G.H.**, Matias, T.B., Bolfarini, C., Botta, W.J., Kiminami, C.S. *Caracterização mecânica e estrutural de uma liga $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$ para uso como implante bioabsorvível.* In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá-MT.
- 3 **Asato, G.H.**, Matias, T.B., Bolfarini, C., Botta, W.J., Kiminami, C.S. *Processamento e caracterização estrutural e mecânica da liga $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$ para aplicação como implante bioabsorvível.* In: 2° Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais de São Carlos: Transporte, Sustentabilidade e Inovação, 2014, São Carlos-SP.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Ligas metálicas para aplicação médica.....	5
3.2 Outras ligas/ligas comerciais.....	8
3.3 Aço inoxidável.....	8
3.3.1 Ligas de cobalto.....	9
3.3.2 Ligas de titânio.....	10
3.3.3 Ligas de magnésio.....	11
3.4 Stress shielding.....	13
3.5 Biocompatibilidade, biodegradabilidade, toxicidade.....	14
3.6 Formação de amorfo.....	17
3.6.1 O que é um vidro metálico/metal amorfo?.....	17
3.6.2 Obtenção do amorfo.....	18
3.6.3 TFA em MgZnCa.....	21
3.7 Processamento das ligas de magnésio.....	23
3.8 Propriedades.....	23
3.8.1 Mecânicas.....	23
3.8.2 Corrosivas.....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Seleção da composição das ligas.....	37
4.2 Procedimento Experimental.....	38

4.3 Caracterizações	44
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)	45
4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	45
4.3.4 Espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	46
4.3.5 Absorção de radiação infravermelha.....	46
4.3.6 Ensaio mecânico de compressão convencional.....	46
4.3.7 Ensaio de corrosão: Polarização potenciodinâmica	47
4.4 Fluxogramas de caracterização.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Processamento das pré-ligas eutéticas ($Mg_{72}Zn_{28}$ e $Mg_{89,5}Ca_{10,5}$) e das ligas ternárias ($Mg_{72-x}Zn_{28}Ca_x$)	51
5.2 Análise Estrutural.....	53
5.2.1 $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$	54
5.2.2 $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$	58
5.2.3 $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$	63
5.2.4 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$	66
5.3 Ensaio mecânico e análise de fratura.....	72
5.3.1 $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$	72
5.3.2 $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$	73
5.3.3 $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$	74
5.3.4 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$	75
5.4 Análise de Fratura.....	75
5.5 Ensaio de Corrosão	86
5.5.1 Parâmetros de Corrosão	87
5.5.2 $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$	88
5.5.3 $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$	89
5.5.4 $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$	90
5.5.5 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$	91
6 CONCLUSÕES.....	97
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação dos materiais para uso biomédico.[1].....	7
Tabela 3.2. Composição do aço 316L.[4].....	9
Tabela 3.3. Propriedades do aço inoxidável austenítico 316L.[4].....	9
Tabela 3.4. Propriedades das ligas de cobalto.[4].....	10
Tabela 3.5. Propriedades da liga de titânio.[4].....	11
Tabela 3.6. Limite de toxicidade de elementos relevantes para ligas de magnésio. ...	16
Tabela 3.7. Calor de mistura para cada liga binária.[1]	22
Tabela 4.1. Composição química teórica das ligas de MgZnCa.	38
Tabela 4.2. Valores teóricos de fração de massa de cada elemento nas pré-ligas, massa molar de cada elemento.....	40
Tabela 4.3. Solução fisiológica de Ringer	47
Tabela 5.1. Análise química quantitativa* das pré-ligas processadas (a) Mg ₇₂ Zn ₂₈ e (b) Mg _{89,5} Ca _{10,5}	51
Tabela 5.2. Análise química das ligas ternárias/final.	52
Tabela 5.3. Dados referentes à análise estrutural das composições.	72
Tabela 5.4. Dados referentes ao ensaio mecânico e a análise de falhas.....	86
Tabela 5.5. Valores experimentais dos potenciais de corrosão e da densidade de corrente e seu valor médio.	89
Tabela 5.6. Valores experimentais dos potenciais de corrosão e da densidade de corrente e seu valor médio.	90
Tabela 5.7. Valores experimentais dos potenciais de corrosão e da densidade de corrente e seu valor médio.	91
Tabela 5.8. Valores experimentais dos potenciais de corrosão e da densidade de corrente e seu valor médio.	92
Tabela 5.9. Valores do potencial de corrosão e da densidade de corrente para CP-Mg e para a liga de magnésio ZM21, segundo Jamesh[51].	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Histórico de materiais metálicos, plásticos e cerâmicos para aplicações biomédicas. [2].....	5
Figura 3.2. Módulo elástico de ligas de aço inoxidável, liga de cobalto e liga de titânio para aplicações biomédicas.[2].....	8
Figura 3.3. Histograma do número de publicações em cada ano na pesquisa de ligas de magnésio e aço inoxidável como biomateriais.....	12
Figura 3.4. Módulo elástico de materiais para aplicações como implantes.[24].....	14
Figura 3.5. Configuração de átomos em estrutura cristalina e em estrutura amorfa. ...	17
Figura 3.6. Variação do volume específico (V/m) pela temperatura.[35].....	18
Figura 3.7. Fluxograma do processo de solidificação rápida.[34].....	19
Figura 3.8. Relação entre R_c e ΔT_x para BMGs.[23].....	20
Figura 3.9. Propagação das bandas de cisalhamento em um ensaio de compressão. (a)surgimento de um concentrador de tensão, (b) propagação da trinca com velocidade de ordem de $10^3\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, (c) trinca atinge o fim e (d) formação das bandas de cisalhamento.[33].....	24
Figura 3.10. Curva tensão x deformação da liga Mg-4.0wt.%Zn-0.5wt.%Ca.	25
Figura 3.11. Curvas de tensão x deformação de um ensaio de compressão de 25 amostras de (a) $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$ e (b) $\text{Mg}_{71}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_4$, ambos BMGs[40].	26
Figura 3.12. Tensão de escoamento compressivo e módulo elástico (escala logarítmica).	26
Figura 3.13. Tensão de escoamento compressivo e módulo elástico escala linear.	27
Figura 3.14. $\sigma_{y,c}^2$ em função de módulo de Young.	27
Figura 3.15. Morfologia da fratura causada por bandas de cisalhamento.	29
Figura 3.16. Curva de polarização potenciodinâmico de duas ligas MgZnCa e Mg puro.	32
Figura 3.17. Diagrama de fase de uma liga binária (a) Mg-Zn e (b) Ca-Mg.	32
Figura 3.18. Ilustração do mecanismo de corrosão da liga em meio fisiológico.	34
Figura 3.19. Potencioestato com os eletrodos de trabalho, referência e o contra-eletrodo em solução de Ringer.	35
Figura 4.1. Fluxograma do procedimento experimental.....	39
Figura 4.2. a) Forno de indução centrífuga da <i>Linn High Therm</i> , modelo <i>Titancast 700 VAC</i> ; (b) Câmara do forno, com indicação do molde de cobre e do cadinho de aço [1].	41

Figura 4.3. Coquilha de cobre utilizado [1].	41
Figura 4.4. Equipamento <i>melt spinning</i> .	42
Figura 4.5. Coquilha de cobre para amostras de ensaio mecânico e corrosivo.	43
Figura 4.6. Gabarito de aço carbono.	43
Figura 4.7. Fluxograma de caracterizações da cunha.	48
Figura 4.8. Fluxograma de caracterizações da fita amorfa.	49
Figura 4.9. Fluxograma de caracterizações da amostra cilíndrica.	49
Figura 5.1. (a) Termogramas da amostra $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$ em temperaturas elevadas e (b) eventos térmicos, transição vítrea e de cristalização.	54
Figura 5.2. (a) Difratograma da fita, (b) micrografia da fita, com aumento de 25000x e (c) difratograma da cunha da liga $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$.	55
Figura 5.3. Micrografias da cunha em espessura de, aproximadamente, 1mm em magnitudes de (a)80x, (b)500x e (c)10000x.	56
Figura 5.4. Micrografias da cunha em espessura de, aproximadamente, 1,3mm em magnitude de (a)80x, (b)5000x e (c)10000x.	57
Figura 5.5. Vista da extremidade radial da amostra cilíndrica.	58
Figura 5.6. (a) Micrografia do centro da amostra cilíndrica, com magnitude de 500x e (b) próxima à borda, com magnitude de 4000x.	58
Figura 5.7. (a)Termogramas da amostra $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$ em temperaturas elevadas e (b) Eventos térmicos, transição vítrea e de cristalização.	59
Figura 5.8. (a) Difratograma da fita e (b) micrografia da fita, com aumento de 10000x e (c) difratograma da cunha da liga $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$.	60
Figura 5.9. Micrografia da cunha em espessura de, aproximadamente, 1,7mm em magnitudes de (a)100x e (b)5000x.	61
Figura 5.10. Vista da extremidade radial da amostra cilíndrica.	62
Figura 5.11. (a) Micrografia do centro da amostra cilíndrica, com magnitude de 400x, (b) próxima à borda, com magnitude de 3000x, (c) outra região da borda, com magnitude de 1600x e (d) na mesma região, com magnitude de 3000x.	62
Figura 5.12. (a) Termogramas da amostra $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ em temperaturas elevadas e (b) Eventos térmicos, transição vítrea e de cristalização.	63
Figura 5.13. (a) Difratograma da fita e (b) micrografia da fita, com aumento de 10000x e (c)difratograma da cunha da liga $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$.	64
Figura 5.14. Micrografia da cunha em espessura de, aproximadamente, 2,7mm em magnitudes de (a)100x e (b)1000x.	65
Figura 5.15. Vista da extremidade radial da amostra cilíndrica.	65

Figura 5.16. (a) Micrografia do centro da amostra cilíndrica, com magnitude de 1000x e (b) próxima à borda, com magnitude de 16000x.	66
Figura 5.17. (a) Termogramas da amostra $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ em temperaturas elevadas e (b) Eventos térmicos, transição vítrea e de cristalização.	66
Figura 5.18. (a) Difrátograma da fita e (b) micrografia da fita, com aumento de 10000x e (c) difratograma da cunha da liga $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$	68
Figura 5.19. Micrografia da cunha em espessura de, aproximadamente, 2,7mm em magnitudes de (a)100x e (b)500x.	68
Figura 5.20. Micrografia da cunha em espessura de, aproximadamente, 3,0mm em magnitudes de (a) 80x e (b) 1000x.	69
Figura 5.21. Vista da extremidade radial da amostra cilíndrica da liga $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$. ..	70
Figura 5.22. (a) Micrografia do centro da amostra cilíndrica, com magnitude de 2000x e (b) próxima à borda, com magnitude de 2000x.	70
Figura 5.23. Ensaio mecânico de compressão convencional.	72
Figura 5.24. Ensaio mecânico de compressão convencional da liga $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$	73
Figura 5.25. Ensaio mecânico de compressão convencional da liga $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$	74
Figura 5.26. Ensaio mecânico de compressão convencional da liga $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$	75
Figura 5.27. Vista geral da amostra fraturada $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$	76
Figura 5.28. Facetas de clivagem da amostra de $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$	76
Figura 5.29. Amostra fraturada de $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$	77
Figura 5.30. Regiões fraturas por clivagem.	78
Figura 5.31. Corpos de prova fraturadas da liga $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$	79
Figura 5.32. Referentes à figura 5.31(a). (a) e (b) Clivagem. (c) Clivagem e trinca. (d) Formação de poro.	80
Figura 5.33. Referentes à figura 5.31(b). (a) Clivagem e trinca na região inferior à direita. (b) Clivagem.	80
Figura 5.34. Corpos de prova fraturadas da liga $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$	81
Figura 5.35. Região de <i>smooth patterns</i>	82
Figura 5.36. Região de <i>vein patterns</i> (padrão venoso).	83
Figura 5.37. Corpo de prova fraturada a liga $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$	84
Figura 5.38. Região de <i>smooth patterns</i>	84
Figura 5.39. Poros no centro do corpo de prova.	85
Figura 5.40. Amostras dos ensaios de corrosão a partir da amostra cilíndrica de diâmetro de 3mm.	87
Figura 5.41. Ensaios realizados na amostra $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$	88

Figura 5.42. Ensaio realizado na amostra $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$	90
Figura 5.43. Ensaio realizado na amostra $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$	91
Figura 5.44. Ensaio realizado na amostra $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$	92
Figura 5.45. Curvas de polarização potenciodinâmica do CP-Mg e da liga de magnésio ZM21, feita imediatamente após a imersão em solução de Ringer e após 48 horas....	88
Figura 5.46. (a) Comparações entre os resultados das ligas $Mg_{72-x}Zn_{28}Ca_x$ e do artigo de Jamesh [51] e (b) entre os valores de densidade de corrente entre Ca4 e Ca5, deste trabalho.....	90

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%at.- Porcentagem atômica

%wt., %m/m – porcentagem em massa

°C – graus Celsius

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ - densidade de corrente

μm – micrometro

AZ- Alumínio Zinco

BMG – Bulk metallic glass

cm^2 - centímetro quadrado

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

E – Módulo de Young

ER – Terra rara

FEG – Field Emission Gun

g – gramas

g/cm^3 - gramas por centímetro cúbico

GPa – Giga pascal

H – Dureza

HBSS – Solução salina saturada de Hank

Hz – Hertz

ICP-OES – Espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente

K/s , $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ - Kelvin por segundo

kg – quilograma

kJ/mol – quilo joule por mol

L – litro

$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, m/s – metro por segundo

mbar – milibar

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

mg- miligrama

ml – mililitro

mm – milímetro

MPa- Mega pascal

mV – milivolt

pH – potencial hidrogeniônico

ppm – parte por milhão

RBC – Rede Brasileira de Calibração

Rc – Taxa crítica de resfriamento

SBF – Fluido corporal simulado

SE – Elétrons secundários

STZ – *Shear transformation zone* ou zona de transformação por cisalhamento

TFA – Tendência à formação de amorfo

T_g – temperatura de transição vítrea

T_x – temperatura de cristalização

V – Volts

α - alfa

β – beta

ΔE – Critério de diferença média de eletronegatividade

ΔT – intervalo de fusão

ΔT_x – Intervalo de super-resfriamento

ε' – taxa de deformação

η – diferença de potencial

λ_{mín} – Critério de Instabilidade mínima

σ – Tensão

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O uso de implantes envolve diversos fatores, que determinam o tipo do material, as dimensões da prótese, qual parte do corpo será substituída e por quanto tempo permanecerá no paciente. No caso dos implantes ortopédicos, geralmente posicionados sobre tecidos ósseos, existem diversos materiais aptos para cada região do corpo.

A maioria destes materiais é altamente resistente à corrosão, a qual mantém sua integridade estrutural e mecânica por um tempo maior que a recuperação do tecido. Isso acarreta, no caso de fraturas, a necessidade de uma segunda cirurgia para a retirada do implante, causando custos ao sistema de saúde e riscos ao paciente. Além disso, é comum a não ocorrência desta cirurgia, o que pode causar problemas de *stress shielding* e, se a permanência for por longos períodos, o material se degrada e possivelmente causará efeitos adversos no corpo do paciente.

Apesar das existentes no mercado, novos materiais estão sendo alvos de estudo por apresentarem características que as diferenciam das ligas comerciais.

Ligas de magnésio têm despertado grande interesse para uso em implantes temporários em substituição a alguns materiais existentes no mercado. Estas ligas possuem baixa densidade, alta resistência mecânica e boa rigidez. Possui módulo elástico baixo, muito próximo ao osso humano, comparados às ligas comerciais, o que reduz efeitos de *stress shielding*.

Em um trabalho anterior, Danez [1] avaliou a tendência de formação de amorfo (TFA) da liga de MgZnCa em composições diferentes considerando três características: elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$, proximidade ao eutético e teor de cálcio 5%at. na qual este último apresentou estrutura de fase amorfa e alto teor de oxigênio.

Visando melhorar o processo, produzindo materiais com baixo teor de oxigênio e avaliar a influência do teor de cálcio, em baixas quantidades, em relação às propriedades mecânicas e corrosivas, este trabalho propõe nova metodologia de processamento e utilizar o ensaio mecânico de compressão

convencional e o ensaio de polarização potenciodinâmico para avaliação das propriedades.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto é avaliar o comportamento mecânico e corrosivo das ligas ternárias de $Mg_{(72-x)}Zn_{28}Ca_x$ ($x = 2 - 5$ at.%) em relação ao teor de cálcio. Estas ligas foram desenvolvidas através do processamento de pré-ligas de $Mg_{72}Zn_{28}$ e $Mg_{89,5}Ca_{10,5}$, na qual estas foram processadas a partir dos elementos puros. Ambos foram desenvolvidos por fundição centrífuga e por *melt spinning*, com aquecimento indutivo.

O objetivo secundário é identificar e caracterizar as estruturas e as fases nessas composições, através dos métodos de caracterização e por análise de falhas, identificando os mecanismos de fratura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico serão discutidos os temas de interesse para a elaboração deste trabalho. Primeiramente será levantado o histórico das próteses comerciais e comparando com as próteses metálicas. Em seguida, serão descritas as propriedades físicas, mecânicas e biocorrosivas das ligas de magnésio assim como seus elementos de liga. Serão ressaltadas as vantagens e desvantagens de uma estrutura amorfa e como é importante essa estrutura para o uso como implantes.

3.1 Ligas metálicas para aplicação médica

Biomateriais metálicos possuem um histórico maior entre os vários tipos de materiais. Aço inoxidável foi o primeiro a ser usado como implante. Esse sucesso foi acompanhado quando a assepsia foi estabelecida na cirurgia. Em seguida, ligas a base de cobalto (Vitallium) foram colocadas em uso. Ligas de titânio foram os mais recentes devido as suas propriedades mais adequadas e continuam a ser as mais populares entre os implantes no mercado[2]. A figura 3.1 mostra o histórico das ligas metálicas e também de materiais plásticos e cerâmicos.

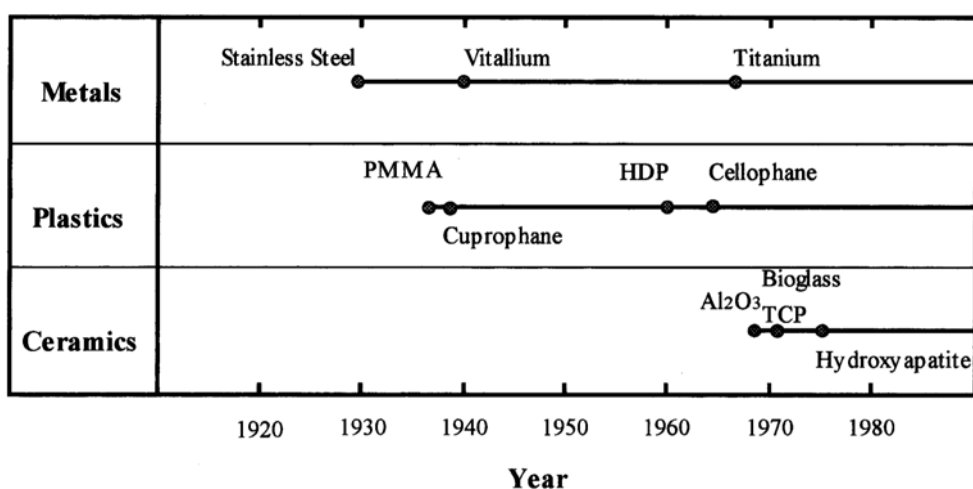


Figura 3.1. Histórico de materiais metálicos, plásticos e cerâmicos para aplicações biomédicas. [2]

O primeiro uso de implantes de magnésio biodegradável surgiu no início do século XX. Em 1900, o médico austro-alemão Erwin Payr utilizou o magnésio para juntas ortopédicas para recuperação e preservação do movimento das juntas. A fratura foi fixada com arame e pinos intramedulares. Após a operação realizada por Payr, outras tentativas de uso do magnésio foram investigadas. Folhas finas de magnésio também foram utilizadas para restaurar separações ósseas, no entanto, houve rápida degradação do material. Alguns anos depois, Lambotte, na França, investigou o uso de implantes em crianças que sofreram pseudoartrose, fraturas supracondilares e transdiáfise do úmero e informou que todas as fraturas foram curadas sem complicações, exceto pelo fato da formação de gases em torno do implante. Mesmo que não tivesse nenhum relatório que indicasse que o gás oferecesse efeitos clínicos contraditórios, a falta de controle da taxa de degradação *in vivo*, o uso destes implantes foi abandonado. A comunidade médica preferiu o uso de materiais com maior resistência a corrosão, como os aços inoxidáveis.[3]

Cada classe de materiais citados na Figura 3.1 possui vantagens e desvantagens para a utilização biomédica. O que determinará o seu uso depende de um conjunto de fatores, como, por exemplo, em qual parte do corpo será implantado, as condições de saúde do paciente, e desvantagem mínima para o tipo da aplicação [1]. Na tabela 3.1 segue uma classificação dos materiais com suas vantagens e desvantagens e algumas aplicações mais usuais.

Tabela 3.1. Classificação dos materiais para uso biomédico.[1]

Materiais	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Metais (ligas de Ti, Co, Aço inoxidável)	Resistente Tenaz Dúctil	Passível de corrosão Processamento difícil Alta densidade	Placas e parafusos Raiz dentária Implantes ortopédicos
Polímeros (nylon, silicone, poliéster)	Resiliente Fácil processamento	Não resistente Deforma com o tempo Degradação	Suturas Vasos sangüíneos
Cerâmicos (óxido de alumínio, hidroxiapatita)	Biocompatível Inerte Resistente à compressão	Frágil Não resiliente Processamento difícil	Dentes, fêmur, quadril, implantes ortopédicos
Compósitos	Resistente Feito sob medida	Processamento difícil Alto preço	Articulações Válvulas do coração

Hoje, as ligas metálicas são utilizadas como materiais biomédicos devido a sua elevada resistência mecânica. No entanto, ainda há dúvidas quanto à sua utilização devido à possibilidade da ocorrência de produtos de corrosão tóxicos, alta rigidez quando comparada ao do osso causando carregamento mecânico baixo no mesmo (o implante absorve a maior parte do carregamento) e perda óssea, fenômeno chamado de *stress shielding*, elevada densidade, possibilidade de fratura por fadiga, afinidade inadequada com células e tecidos e blindagem de raios-X que dificulta a execução de exames.

3.2 Outras ligas/ligas comerciais

Dentre os materiais para implantes citados a seguir, as ligas metálicas possuem uma característica em comum por apresentarem valores de módulo elástico relativamente altos comparados com o osso e implantes poliméricos, como pode ser visto na figura 3.2.

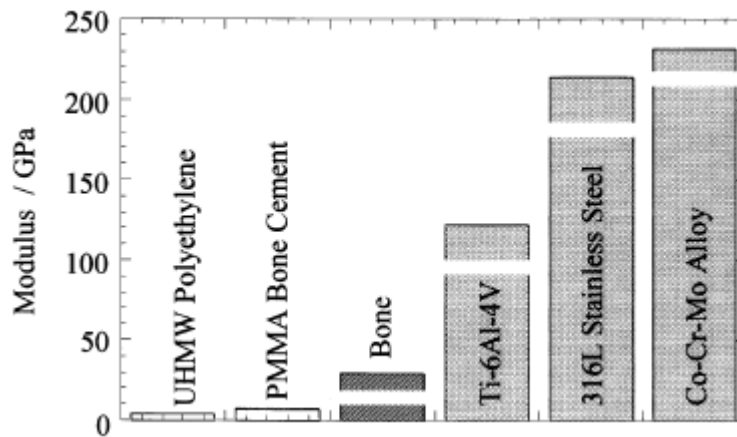


Figura 3.2. Módulo elástico de ligas de aço inoxidável, liga de cobalto e liga de titânio para aplicações biomédicas.[2]

3.3 Aço inoxidável

Primeira liga metálica eficientemente utilizada no campo cirúrgico, possui alta resistência à corrosão devido à formação de uma camada passiva na superfície. Os aços mais utilizados eram os inoxidáveis austeníticos, que não são magnéticos e são, basicamente, ligas de Fe-Cr-Ni. As composições mais usadas foram a 316 e 316L. Estas apresentam maior resistência à corrosão sob tensão e, principalmente, resistência por corrosão por pites devido à maior resistência em ambientes que contém cloretos. A presença de molibdênio favorece essa maior resistência.

No entanto, a presença de níquel na liga inoxidável (níquel é um elemento estabilizador de austenita) causa reações alérgicas em boa parte da população e estudos para minimizar o teor de níquel estão sendo realizados.[1]

Tabela 3.2. Composição do aço 316L.[4]

Elemento	Composição (%)
Carbono	0,03 máx.
Manganês	2,00 máx.
Fósforo	0,03 máx.
Enxofre	0,03 máx.
Silício	0,75 máx.
Cromo	17 – 20
Níquel	12 – 14
Molibdênio	2 – 4

Tabela 3.3. Propriedades do aço inoxidável austenítico 316L.[4]

Condição	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Dureza Rockwell
Recozido	485	172	40	95 HRB
Trabalho a frio	860	690	12	-

3.3.1 Ligas de cobalto

Ligas de Co-Cr forjadas e fundidas são as principais ligas de cobalto para aplicações em implantes. Possuem resistência ao desgaste maior que as ligas inoxidáveis e ligas de titânio e são mais utilizadas em próteses de cabeça de quadril. Assim como as ligas de aço inoxidáveis, as ligas de cobalto forjadas possuem em sua composição química teores de níquel para melhorar a trabalhabilidade.

Possuem elevada resistência a corrosão sob tensão em ambiente salino. O trabalho a frio aumenta a resistência mecânica. São as mais utilizadas para

aplicações com longo tempo de serviço. No entanto, a degradação da prótese pode gerar cobalto particulado que é tóxico. [1]

Tabela 3.4. Propriedades das ligas de cobalto.[4]

Condição	Limite de resistência à tração (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Redução de área (%)
Co-Cr-Mo fundido	655	450	8	8
Co-Ni-Cr-Mo trabalhada e recozida	793 - 1000	240 - 655	50	65
Co-Ni-Cr-Mo trabalhada a frio e envelhecida	1793 mín.	1585	8	35

3.3.2 Ligas de titânio

São as ligas mais recentes, pois combinam de maneira eficiente as propriedades necessárias, como: baixa densidade, elevada resistência mecânica, ótima resistência a corrosão, biocompatibilidade e baixo módulo elástico quando comparado ao aço inoxidável e ligas de cobalto. Do ponto de vista de problemas de alergia, ligas de titânio possuem grandes vantagens para aplicações biomédicas.

O titânio pode ser utilizado puro ou na forma de ligas, sendo que duas formas alotrópicas, α e β , podem ser encontradas. Dentre as formas citadas, o módulo elástico das ligas β é menor. Para aplicações biomédicas, deve-se ter cuidado quanto o elemento vanádio está presente (usado para estabilizar a fase

β) por ser tóxico. Outros elementos estabilizantes, como nióbio e ferro, são substituintes do vanádio.[1]

Tabela 3.5. Propriedades da liga de titânio.[4]

Condição	Limite de resistência a tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Redução de área (%)
Ti ₆ Al ₄ V	860	795	10	35
Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr	1030	900	15	45

3.3.3 Ligas de magnésio

Ligas de magnésio têm excelente resistência específica e rigidez, ótima estabilidade dimensional, alta capacidade de amortecimento, elevada reciclabilidade [5], baixa densidade (1,74 – 2,00 g/cm³) [6]–[11], baixo módulo elástico, biocompatibilidade e biocorrosão que não produzem efeitos adversos [6], [11], [12]. Baseados nessas propriedades superiores, combinados com exigências cada vez maiores para uso de materiais de baixa densidade, a pesquisa e desenvolvimento de ligas de magnésio para aplicações em escala industrial aumentou desde alguns anos atrás. De fato, a procura em periódicos como *Web of Science* utilizando termos como “magnesium” e “stainless steel” na categoria de “biomaterials” mostra que o número de publicações para o magnésio como implante aumentou exponencialmente de 2003 a 2012 comparados com as ligas de aço inoxidável para a mesma aplicação, conforme figura 3.3.[3]

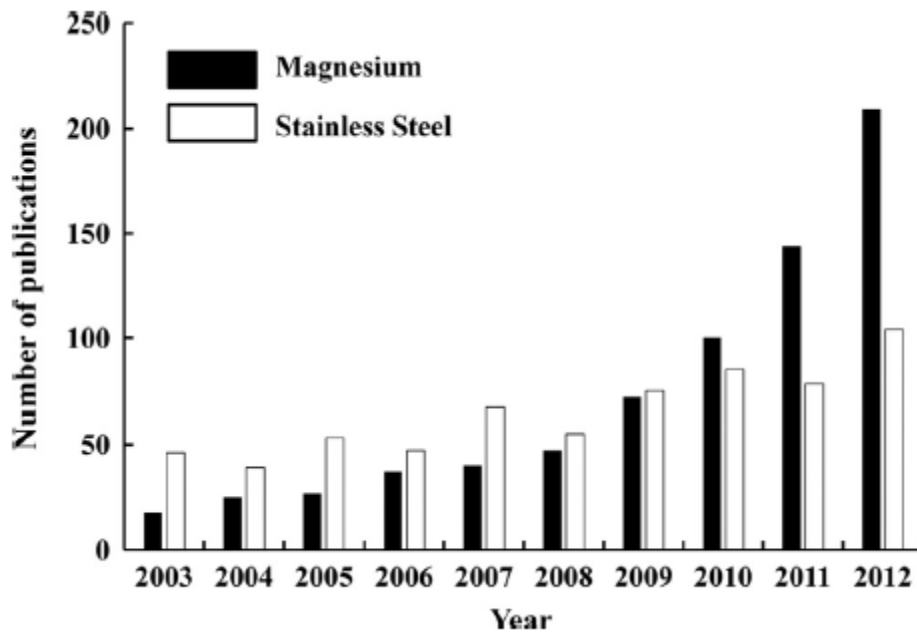


Figura 3.3. Histograma do número de publicações em cada ano na pesquisa de ligas de magnésio e aço inoxidável como biomateriais.

No entanto, algumas desvantagens tem sido o foco de vários estudos e devem ser contornados antes de serem utilizados como biomateriais. Tais inconvenientes são a baixa resistência à corrosão em ambiente salino/fisiológico e o caráter frágil do magnésio, devido à estrutura hexagonal compacta.

A literatura mostra diversas maneiras de processar ligas de magnésio com a finalidade de melhorar suas propriedades mecânicas e corrosivas, através da adição de elementos de liga, de modificações na estrutura do material, recobrimentos de alta resistência à corrosão. [13]

Os elementos de liga são utilizados para melhorar tanto as propriedades mecânicas como a resistência a corrosão. Muitos desses elementos satisfazem as necessidades industriais, mas não são biocompatíveis.

Algumas ligas comerciais apresentam alumínio. Recentemente, ligas da série AZ (Mg-Al-Zn) foram estudadas para uso como componentes estruturais em automóveis, aviões, computadores devido a sua alta resistência específica e boa capacidade de fusão. No entanto, o alumínio é um elemento relacionado à

demência e o mal de Alzheimer, sendo seu uso em ligas para implante vetado. Terras Raras (ER) estão relacionadas a intoxicações do fígado. O excesso de íons ítrio causa mudanças genéticas em testes realizados *in vivo* [14], no entanto, pequenos teores de terras raras de baixa toxicidade são toleradas. [15]

Para finalidades biomédicas, ligas de MgZnCa são as mais aceitas pela literatura como um potencial implante bioabsorvível devido à falta de efeitos adversos que comprometam a saúde do paciente. O zinco e o cálcio são elementos necessários para várias funções no corpo humano.[9]–[11], [16]–[20][9]–[11], [16]–[20][9]–[11], [16]–[20][9]–[11], [16]–[20][9]–[11], [16]–[20][9]–[11], [16]–[20][9]–[11], [16]–[20][9]–[11], [16]–[20][9]–[11], [16]–[20].

O zinco é comumente utilizado para propósitos clínicos. Sua adição resulta em melhoria nas propriedades mecânicas através do refinamento de grãos, apresentando uma menor taxa de corrosão quando comparado com o magnésio puro em solução de Hank e reduzindo, conseqüentemente, a emissão de gás hidrogênio [21]. Zberg et al. reportaram que ligas amorfas com baixo teor de zinco apresentam maior evolução de gás hidrogênio que em ligas com teores de zinco mais altos [22]. Além disso, a adição de zinco estimula a cicatrização da fratura, reduz a perda óssea e melhora a mineração do osso.[19]

O cálcio é um dos elementos de liga mais promissores e biocompatíveis para o magnésio. É o mineral mais abundante do corpo humano e tem papel fundamental na formação do osso [21]. Aumenta a tendência de formação de amorfo (TFA) nas ligas binárias, seguindo as regras empíricas de Inoue [23] e também melhora o refinamento dos grãos [24]. O fato de o magnésio favorecer a incorporação do cálcio no osso, espera-se que os íons liberados no meio fisiológico sejam benéficos para a consolidação do osso. [19]

3.4 Stress shielding

Stress shielding, ou blindagem de tensão, é um efeito causado pela diferença de módulo elástico entre o osso e o implante, que reduz estímulos para

a formação e crescimento de tecido ósseo, pois a maior parcela do carregamento é absorvida pelo implante. Implantes comerciais têm problemas com *stress shielding*, pois os materiais com que são fabricados têm valores muito altos em comparação com o osso, como pode ser visto na figura 3.4.[24]

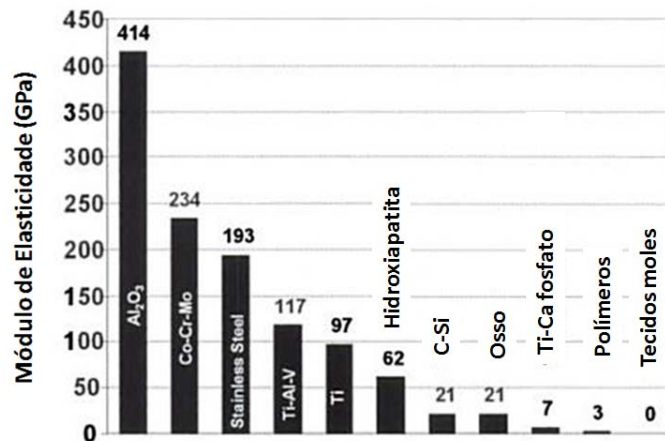


Figura 3.4. Módulo elástico de materiais para aplicações como implantes.[24]

Baseado na lei de Wolff [25], [26], o osso desenvolve a estrutura mais adequada para resistir às tensões atuantes. Áreas sobre carga reduzida respondem com diminuição da massa óssea. Essa redução em massa de osso é conhecida como reabsorção óssea, e pode afetar a estabilidade da prótese.

Como o módulo elástico das ligas de magnésio é muito próximo ao do osso, em comparação com outros biomateriais, a ocorrência de *stress shielding* é menor e, também, menor a perda de massa óssea.

3.5 Biocompatibilidade, biodegradabilidade, toxicidade

O campo de biomateriais é multidisciplinar, e a concepção requer interação sinérgica de ciência dos materiais, biologia, química, mecânica e medicina. Geralmente, todos os biomateriais são desenvolvidos para manter um

balanço entre propriedades mecânicas dos tecidos substituídos e os efeitos bioquímicos do material em contato com o meio.

Na maioria, senão todos, sistemas biológicos, um conjunto de propriedades é requerida. Portanto, uma necessidade clínica só pode ser cumprida se o material exibe uma combinação de algumas propriedades.

Biomateriais podem ser definidos como materiais sintéticos ou biológicos que são designados a induzir alguma atividade biológica específica. Possuem a habilidade de se manter em um ambiente biológico sem causar danos ao hospedeiro e sem serem danificados durante o processo. [24], [27]

Materiais biodegradáveis devem obedecer a vários requerimentos: (i) boa biocompatibilidade e não toxicidade dos produtos da degradação; (ii) propriedades mecânicas adequadas e (iii) taxa de degradação moderada adaptada para com o processo de recuperação da fratura. [6], [11], [12], [28]

Biocompatibilidade é uma propriedade essencial que deve ser criticamente estudada antes da utilização comercial de um material para implante. Isto garante que uma liga não tóxica ou carcinogênica seja tolerável para o corpo humano sem causar efeitos adversos [8]. Altos teores de magnésio são toleráveis no corpo humano sem causar efeitos nocivos e já foi mostrado que o magnésio aumenta a resposta à osteogênese [29]. O excesso é excretado pelos rins.

Segundo Kirkland et al., o teor de magnésio e os elementos de liga que devem ser consumidos diariamente está de acordo com a tabela 3.6 [21]. Para um adulto, é recomendado a dose diária de 1000 mg de cálcio, 420 mg de magnésio e 10 mg de zinco [30]. Outras literaturas citam valores ideais em 15 mg.dia^{-1} [18], [31] e um limite superior de 40 mg.dia^{-1} [18].

Tabela 3.6. Limite de toxicidade de elementos relevantes para ligas de magnésio.

Elemento	Dose diária máxima (mg)
Al	14
Be	0,01
Ca	1400
Cu	6
Fe	40
Mg	400
Ni	0,6
RE	4,2
Sn	3,5
Sr	5
Ti	0,8
Zn	15

O conceito de implantes biodegradáveis não é novo. Parafusos e pinos de fixação poliméricos são biomateriais mais recentes a serem utilizados. As ligas de magnésio apresentam melhor resistência mecânica, quando comparadas com os polímeros. Essa afirmação foi feita por Pellicer et al.[16], uma vez que as ligas de magnésio estudadas por eles apresentam duas vezes a resistência dos polímeros biodegradáveis. [8]

Como descrito anteriormente, o magnésio degrada formando produtos não tóxicos que são prontamente excretados pela urina. A habilidade do magnésio em se biodegradar foi observado com *stents* coronários com degradação bem sucedida e com o mínimo de impacto nos tecidos ao redor do implante. Estas ligas mostraram degradação sem dano tanto em estudos *in vitro* [29], [32] quanto em estudos *in vivo*. [8]

Para operações ortopédicas, ligas de magnésio são usados como fixadores e enxertos. Fixadores incluem placas e parafusos usados para prender a fratura enquanto os enxertos são estruturas temporárias que são substituídas

pelo osso, à medida que este se forma. A implantação de uma liga comercial de magnésio AZ91D no fêmur de um coelho demonstrou que o implante degradou após três meses e foi substituído por um osso novo.[8]

3.6 Formação de amorfo

3.6.1 O que é um vidro metálico/metal amorfo?

Um metal amorfo ou vidro metálico é um sólido obtido a partir de solidificação rápida do fundido em altas taxas de resfriamento sem a ocorrência de cristalização e interações por ligações metálicas. A estrutura é caracterizada por ausência de ordem a longo alcance, ou seja, os átomos nos vidros não são coordenados de forma periódica como em cristais, nos quais a posição de equilíbrio é previsível, vide figura 3.5. No entanto, não significa que a estrutura amorfa é completamente aleatória, ordens de pequeno e médio alcance foram observadas em muitos vidros.[33]

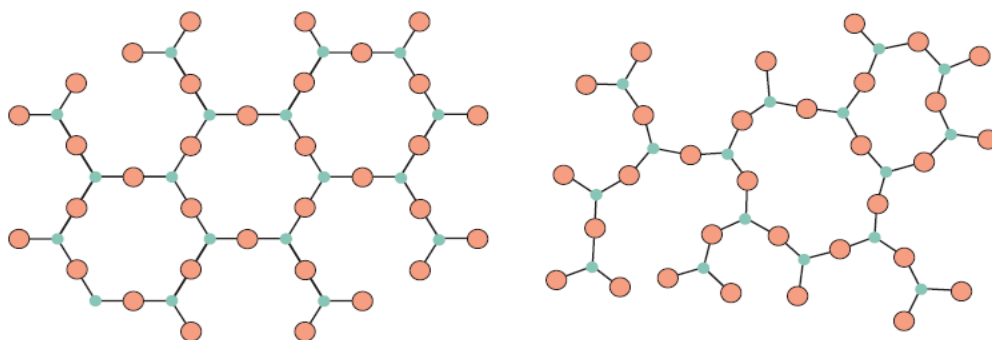


Figura 3.5. Configuração de átomos em estrutura cristalina e em estrutura amorfa.

Vidros metálicos combinam propriedades tanto de metais cristalinos como de vidros tradicionais. Possuem estrutura desordenada, porém os átomos são

densamente empacotados via ligação metálica coesiva como nas estruturas cristalinas. Essa combinação leva a propriedades únicas e aplicáveis para os biomateriais.[33]

3.6.2 Obtenção do amorfo

Vidros metálicos podem ser considerados um estado metadinâmico e sua obtenção só ocorre em situações específicas de processamento com taxas de resfriamento de ordem de 10^2 a 10^6 K.s⁻¹ ou pela imposição de altos níveis de super-resfriamento através da minimização ou eliminação de agentes nucleantes [34]. A formação do amorfo ocorre devido à introdução de uma variável cinética que dificulta a formação das possíveis fases cristalinas, pois o super-resfriamento (ΔT_x) conduz a uma elevação na energia de ativação necessária para a formação de um núcleo. Com a diminuição da temperatura há uma diminuição no volume específico e um aumento da viscosidade até valores próximos de sólidos. A temperatura em que esse fenômeno ocorre é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g) [1], [23]. A figura 3.6 demonstra a variação de volume específico em função da temperatura.

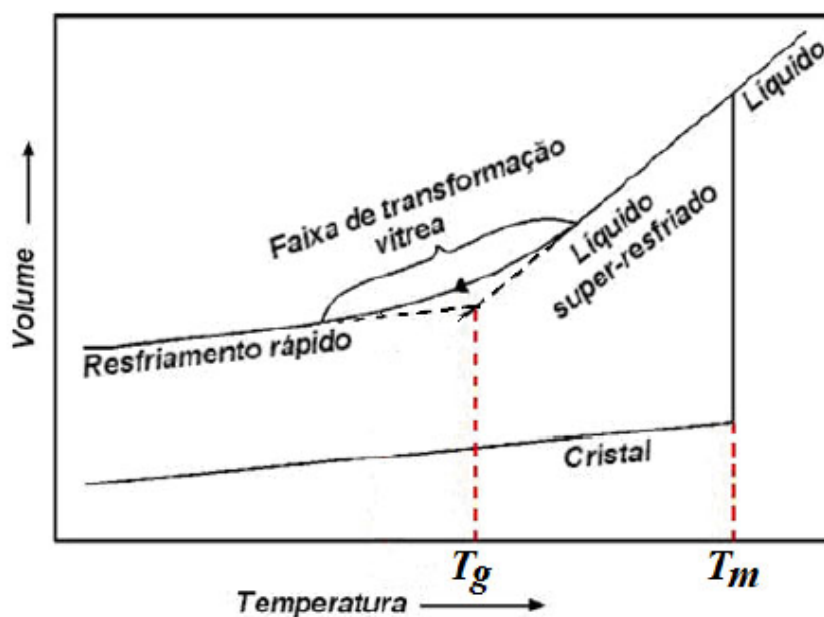


Figura 3.6. Variação do volume específico (V/m) pela temperatura.[35]

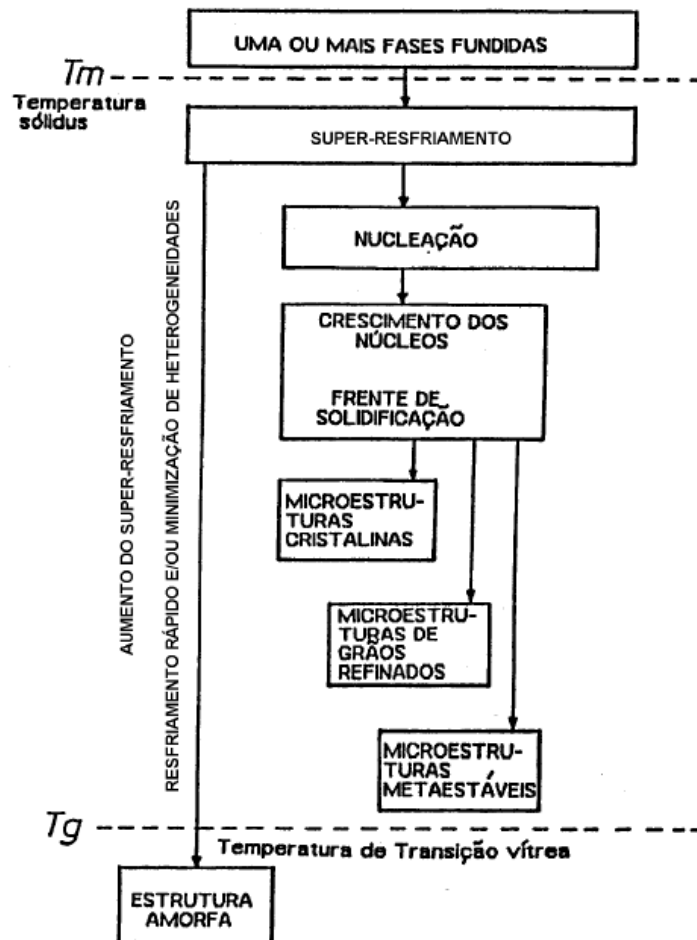


Figura 3.7. Fluxograma do processo de solidificação rápida.[34]

A figura 3.7 mostra resumidamente a consequência microestrutural da solidificação rápida que pode levar a vários estados metaestáveis, desde o refino de grão extremo em metais e ligas, redução de microsegregação em ligas, formação de fases cristalinas metaestáveis e retenção da liga fundida em condições de líquido super-resfriado ou vítreo.

Entender a formação do amorfo a partir do metal líquido e os parâmetros em que se formam é de suma importância para aperfeiçoar sua produção a custos baixos e encontrar sistemas com alta TFA. Quanto maior for a TFA, menor é a taxa crítica de resfriamento (R_c) e maior a profundidade de amorfo obtida em sólidos de grande espessura.

De acordo com Inoue [23], existe uma relação linear entre taxa de resfriamento (R_c) e intervalo de temperatura de líquido superresfriado (ΔT_x), descrita na figura 3.8.

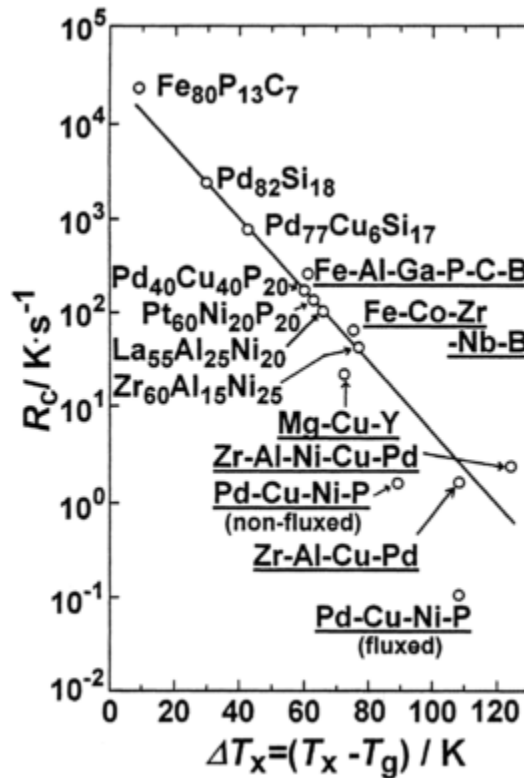


Figura 3.8. Relação entre R_c e ΔT_x para BMGs.[23]

A partir de todas os sistemas de ligas amorfas publicadas entre 1988 e 1999, Inoue definiu e propôs três critérios empíricos para prever os sistemas com maiores TFA:

1. Sistemas multicomponentes que consistem de mais de três elementos;
2. Diferença significativa da razão do tamanho atômico, acima de 12% entre os três principais constituintes;
3. Calor de mistura negativo entre os três principais constituintes.

Ligas que seguem os critérios descritos apresentam alta energia de interface entre sólido e líquido, impedindo a nucleação de fases cristalinas,

possuem também dificuldade no rearranjo atômico, baixa difusividade e alta viscosidade devido à alta taxa de resfriamento.[23]

Além disso, a proximidade das composições ao eutético favorece a formação de fase amorfa. A estabilização da fase amorfa com o aumento na eficiência de empacotamento atômico e da desestabilização da solução sólida é correlacionado com uma diminuição na temperatura de fusão[36], isto é, em temperaturas mais baixas, o líquido (fase amorfa) é mais estável.

3.6.3 TFA em MgZnCa

Analisando as ligas de MgZnCa segundo os critérios de Inoue, podemos observar que o primeiro critério é parcialmente respeitado, pois apesar de ser multicomponente, possui apenas três elementos na sua composição. O segundo critério estabelece que a diferença entre os tamanhos atômicos dos elementos de liga seja acima de 12%. No entanto, para as ligas MgZnCa, esse critério é parcialmente obedecido, uma vez que a razão Mg/Zn está próximo do limite mínimo visto nas equações 3.1 e 3.2.

$$|R_{Ca/Mg}| = \frac{(r_{Ca} - r_{Mg})}{r_{Ca}} * 100 = \frac{(0,18 - 0,15)}{0,18} * 100 = 16,67\% \quad (3.1)$$

$$|R_{Zn/Mg}| = \frac{(r_{Zn} - r_{Mg})}{r_{Zn}} * 100 = \frac{(0,135 - 0,15)}{0,135} * 100 = 11,11\% \quad (3.2)$$

$$|R_{Ca/Zn}| = \left(\frac{r_{Ca} - r_{Zn}}{r_{Ca}} \right) * 100 = \frac{(0,18 - 0,135)}{0,18} * 100 = 25\% \quad (3.3)$$

O terceiro critério é totalmente respeitado, já que os calores de mistura entre os componentes são negativos.

Tabela 3.7. Calor de mistura para cada liga binária.[1]

Liga	Calor de mistura
MgCa	-6,0 kJ/mol
MgZn	-4,0 kJ/mol
CaZn	-22,0 kJ/mol

O cálcio é citado como grande influenciador de TFA nessas ligas. Sua presença melhora a TFA das ligas de Mg-Zn [37].

Segundo a análise feita por Wang [10], a morfologia da superfície de uma fita de $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ processada por *melt spinning* e recozidas a diferentes temperaturas tiveram o comportamento corrosivo determinado por suas estruturas. Amostras totalmente amorfas, isto é, que não sofreram tratamento térmico posterior, apresentam maior sensibilidade a corrosão por pites do que as amostras parcialmente e totalmente cristalinas. Com o aumento da temperatura, a corrosão aumenta inicialmente e, então, decresce rapidamente. A maior resistência a corrosão foi observada em uma fita com estrutura cristalina metaestável $Mg_{102.08}Zn_{39.6}$ em matriz amorfa. Após imersão em SBF, uma camada passiva com alto teor de Zn foi detectada, indicando que o processo de corrosão foi, principalmente, causado pela perda de Mg e Ca, que causa o aumento do teor de Zn na superfície e, conseqüentemente, melhorando a resistência a corrosão.

No entanto, ligas totalmente cristalinas possuem maiores taxas de corrosão devido à formação de pares galvânicos entre a matriz e as segundas fases, liberando íons e gás hidrogênio no meio em altas quantidades. Estudos realizados por Pellicer et al.[16], demonstraram que ligas de MgZnCa com adição de Pd possuem menor TFA e estrutura praticamente cristalina. Em meio de (HBSS), após 22 horas imersa, a concentração de íons magnésio foi seis vezes maior do que em uma liga $Mg_{72}Zn_{23}Ca_5$ quase totalmente amorfa.

3.7 Processamento das ligas de magnésio

O magnésio e suas ligas são muito susceptíveis a oxidação, perda da massa durante a fusão devido à alta pressão de vapor tanto do magnésio quanto do zinco. A camada de óxido de magnésio é extremamente frágil e não protege o banho, sendo necessária proteção durante a fusão das ligas.[38]

Foi desenvolvida uma técnica de proteção sem fluxo que utiliza atmosferas protetoras. Argônio e CO_2+SF_6 são comumente usados para proteger o banho. O argônio, por ser inerte e mais denso que o ar, impede a reação do oxigênio com a liga. O SF_6 reage com o magnésio gerando uma camada de MgF_6 que protege a superfície. Por ser cinco vezes mais denso que o ar, a proteção é eficiente e requer pouco volume de gás. Outros gases também são usados, como o N_2 . [38]

3.8 Propriedades

3.8.1 Mecânicas

A combinação de composição química da liga, estrutura amorfa e processamento conferem propriedades mecânicas excelentes ao material. O comportamento mecânico de estruturas amorfas é diferente das estruturas cristalinas. Enquanto este último é determinado pela concentração de linhas de discordâncias e sua mobilidade, nas ligas amorfas, existem bandas de cisalhamento que se propagam rapidamente e falham repentinamente. Bandas de cisalhamento são uma forma de instabilidade plástica localizadas nas regiões nas quais existem grandes deformações por cisalhamento em uma banda fina, quando o material se deforma [33]. O mecanismo de fratura das bandas de cisalhamento é visto na figura 3.9.

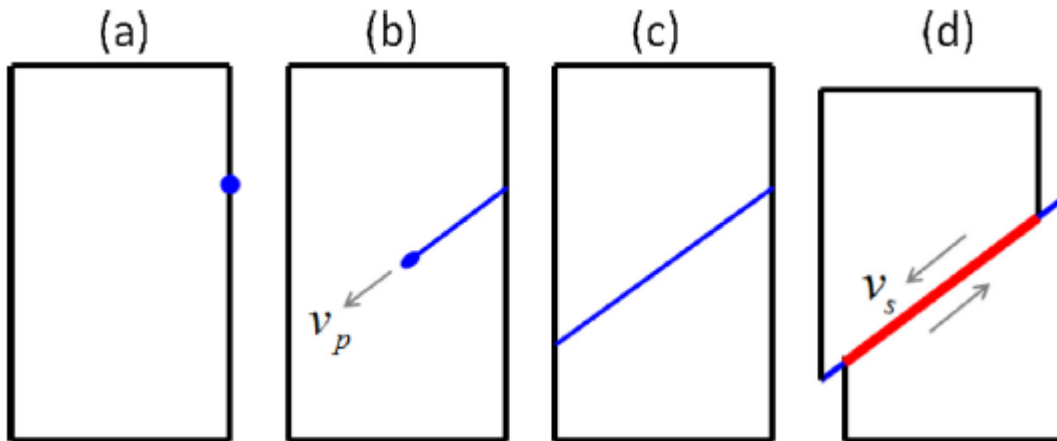


Figura 3.9. Propagação das bandas de cisalhamento em um ensaio de compressão. (a) surgimento de um concentrador de tensão, (b) propagação da trinca com velocidade de ordem de 10^3m.s^{-1} , (c) trinca atinge o fim e (d) formação das bandas de cisalhamento.[33]

Apesar do caráter frágil, metais amorfos têm elevada resistência mecânica comparada com seus respectivos cristalinos e baixa ductilidade devido a não ocorrência de encruamento, visto que não existem defeitos. No entanto, quando submetidos à compressão, se comportam diferentemente. Apresentam aumento na plasticidade, sendo a diferença de comportamento explicada pelo modo como as bandas de cisalhamento nucleiam e se propagam.

A ligas cristalina Mg-4.0wt.%Zn-0.5wt.%Ca (ou $\text{Mg}_{98,2}\text{Zn}_{1,5}\text{Ca}_{0,3}$, em porcentagem atômica) estudada por Geng et al. [39] foi apresentada com limite de resistência a tração de 211MPa e alongamento de 17% no estado como fundida e 273MPa de limite de resistência a tração e 34% quando extrudada, vide figura 3.10.

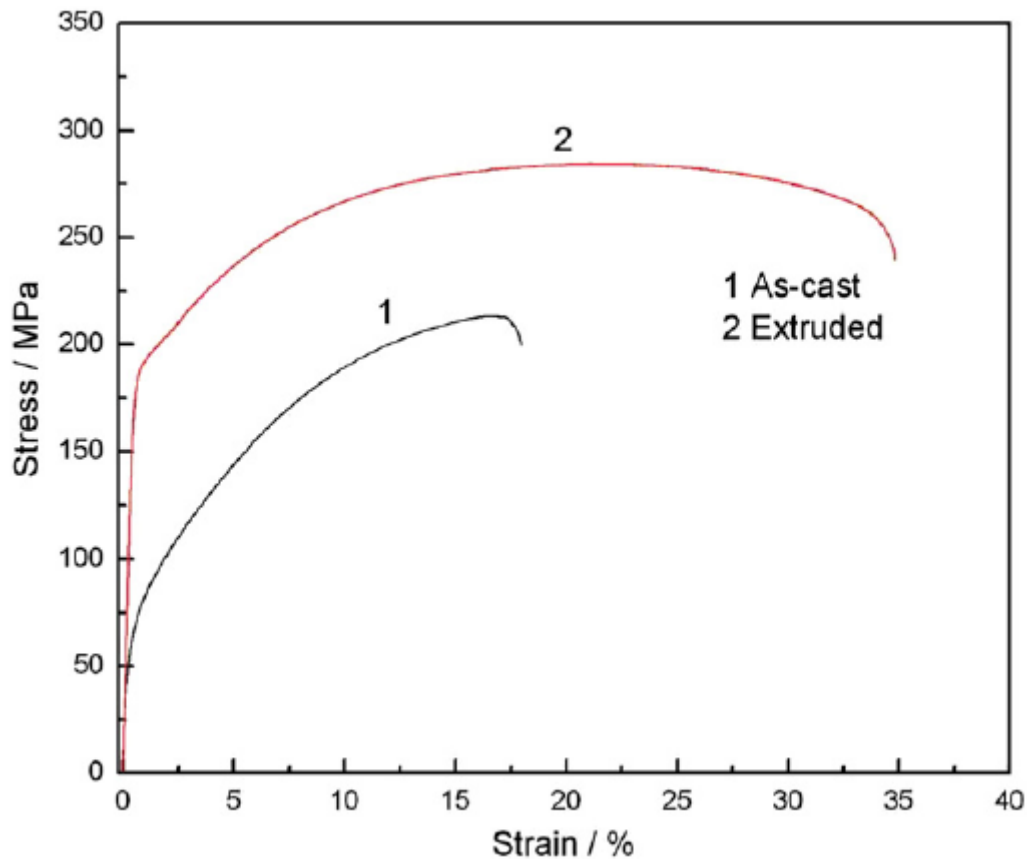


Figura 3.10. Curva tensão x deformação da liga Mg-4.0wt.%Zn-0.5wt.%Ca.

Com as ligas amorfas, o resultado é diferente. Segundo Zhao et al.[40], ligas $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ possuem limite de escoamento em 930MPa e tensão de fratura aparente de 716MPa a 854MPa com variação de 10% sobre seu valor médio. Para liga amorfa de $Mg_{71}Zn_{25}Ca_4$, mais rica em teor de magnésio, o limite de escoamento é de 830MPa e a tensão de fratura aparente entre 672MPa a 752MPa com variação de 6% sobre a média. Isto indica que o aumento do teor de magnésio (e diminuição do teor de elementos de liga) reduz o limite de escoamento e a tensão aparente de fratura, vide Figura 3.11.

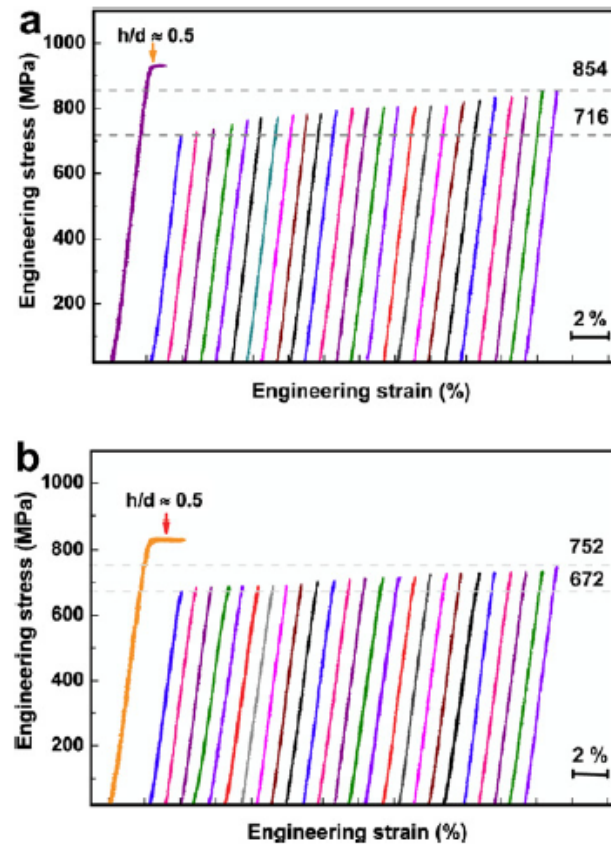


Figura 3.11. Curvas de tensão x deformação de um ensaio de compressão de 25 amostras de (a) $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ e (b) $Mg_{71}Zn_{25}Ca_4$, ambos BMGs[40].

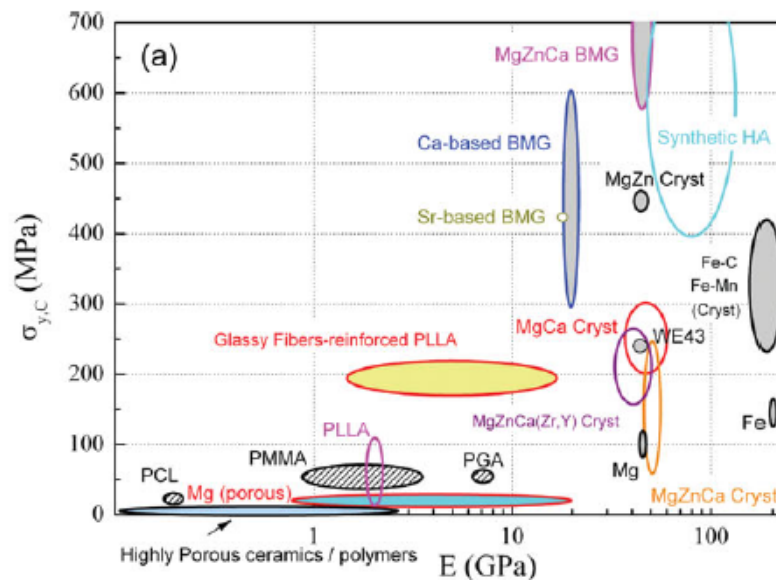


Figura 3.12. Tensão de escoamento compressivo e módulo elástico (escala logarítmica).

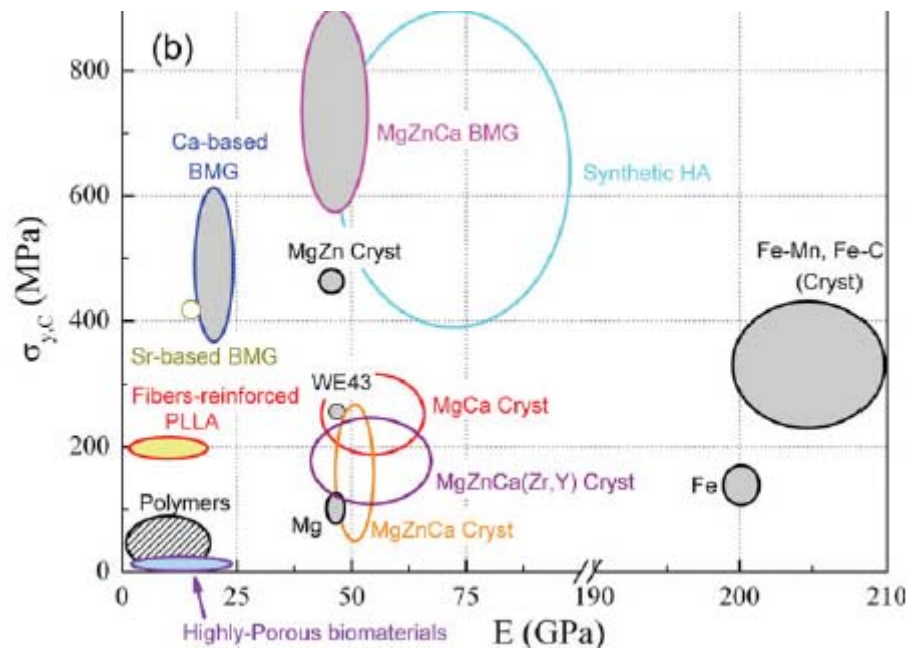


Figura 3.13. Tensão de escoamento compressivo e módulo elástico escala linear.

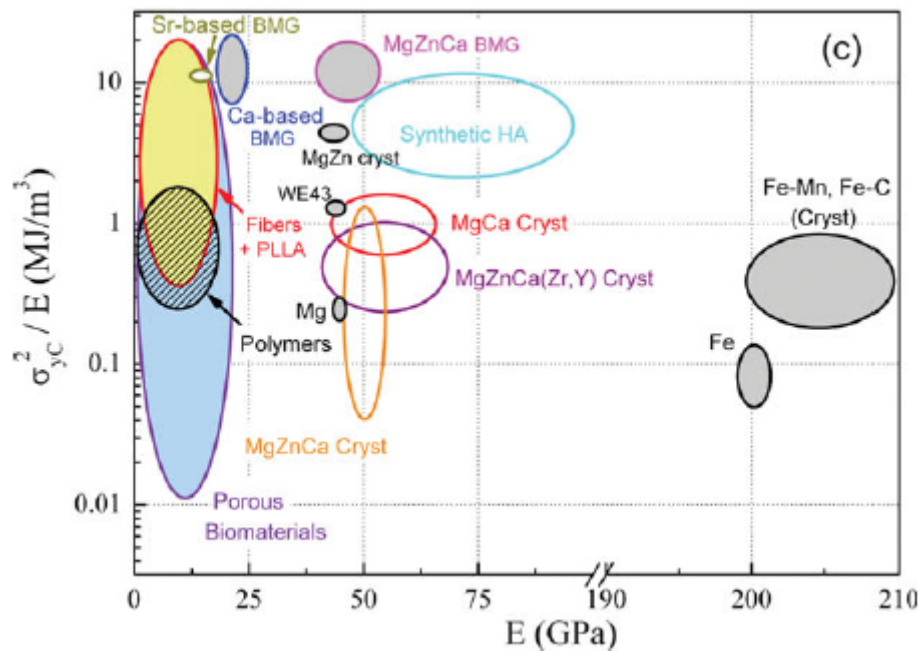


Figura 3.14. $\sigma_{y,c}^2$ em função de módulo de Young.

As figuras 3.12, 3.13, 3.14 comparam as propriedades mecânicas, como o limite de escoamento compressivo, $\sigma_{y,c}$, módulo de Young, E , e resiliência, proporcional à $\sigma_{y,c}^2/E$, de diferentes famílias de materiais adequadas a implantes

bioabsorvíveis, incluindo polímeros e materiais cerâmicos. Dureza é diretamente proporcional à $\sigma_{y,c}$ ($H \approx C^* \sigma_{y,c}$, onde C é uma constante e é normalmente 3 para ligas metálicas cristalinas e um pouco maior para ligas amorfas). A figura 3.12 revela que a liga vítrea de MgZnCa exibe altos valores de $\sigma_{y,c}$, sugerindo que estas ligas estão entre os materiais biodegradáveis mais duros relatados. Possui também o módulo de Young mais próximo ao osso humano do que hidroxiapatita sintética ou ligas cristalinas de magnésio. Além disso, são mais duras que ligas biodegradáveis a base de ferro, que possuem ainda a desvantagem de serem ferromagnéticos à temperatura ambiente, impedindo o uso de técnicas de ressonância magnética. Após um longo tempo imerso em HBSS, o módulo de Young da liga $Mg_{72}Zn_{23}Ca_5$ se aproxima dos vidros metálicos a base de cálcio e estrôncio e, dos materiais poliméricos reforçados com fibra de vidro.[16]

Resiliência é outro parâmetro importante para implantes. Essa propriedade se refere à habilidade do material em absorver energia quando deformado elasticamente e liberar esta mesma energia quando a carga é retirada e isto é determinado como a razão de $\sigma_{y,c}^2/2E$. A figura 3.14 revela que a liga MgZnCa amorfa tem altos valores de resiliência, similares às ligas amorfas a base de cálcio ou alguns polímeros biodegradáveis, particularmente os reforçados com fibra de vidro. As ligas amorfas de MgZnCa apresentam maiores resiliências que suas homólogas cristalinas[16].

3.8.1.1 Análise de Falhas

O propósito dos métodos de análise de falhas é a determinação da causa raiz da falha, verificação das propriedades esperadas do material, identificação da estrutura. Para este material, considerado frágil e que formem estruturas amorfas, bandas de cisalhamento são esperadas. No entanto, pode ocorrer a formação de estruturas cristalinas no centro do “bulk” metálico, onde a taxa de resfriamento é menor.

A natureza da deformação plástica em vidros metálicos foi estabelecida por Leamy et al., tendo sido reportado que as falhas ocorreram no plano de cisalhamento máximo, a 45° em relação ao eixo no qual foi aplicado a tensão. A superfície de fratura possuem duas regiões, correspondentes a figura 3.15 [41]. O deslocamento inicial oferece uma superfície cisalhada suave e pode ser seguido por empescoçamento localizado de um padrão venoso que revela uma superfície espelhando as faces das fraturas opostas.

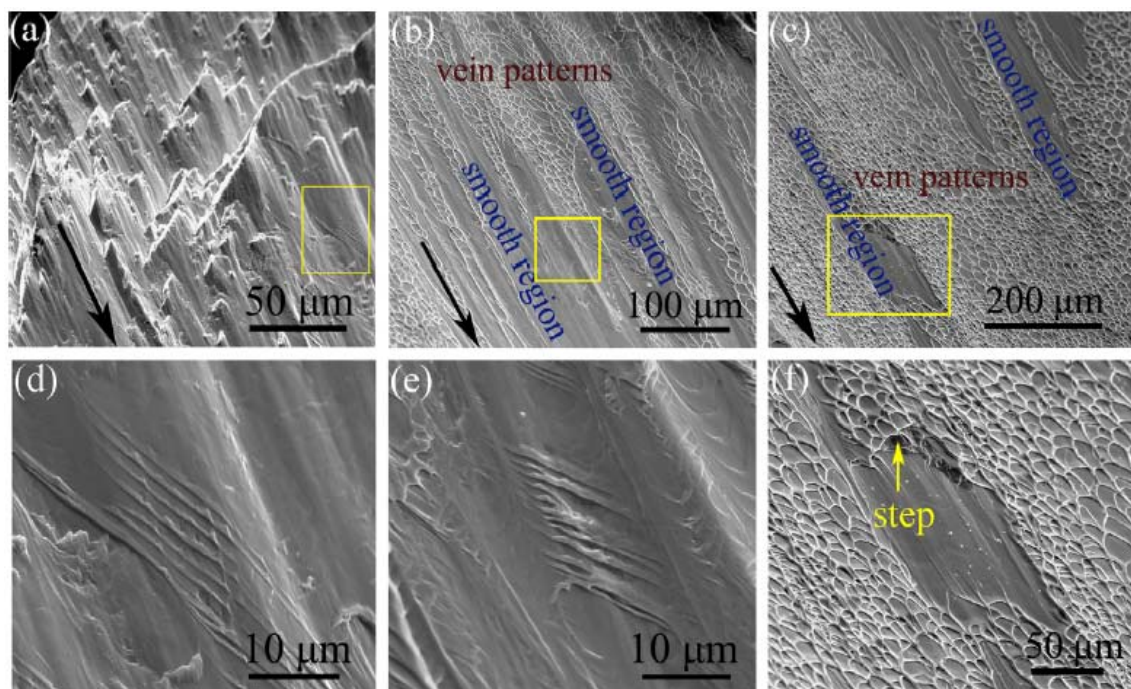


Figura 3.15. Morfologia da fratura causada por bandas de cisalhamento.

Primeiramente, para entender o processo de deformação plástica de um vidro metálico é preciso considerar o processo ou o evento que gera deformação por cisalhamento. Em ligas cristalinas, o processo elementar é tipicamente o deslizamento de discordâncias. Como ligas amorfas não possuem defeitos bem definidos em sua estrutura e, ainda sim, é capaz de fluxo plástico, é importante identificar o evento que se aplica ao caso. Foi proposto o conceito de transformação de cisalhamento [33], um arranjo de um grupo de átomos que ultrapassam a barreira energética. Esse aglomerado é usado para analisar fluxo plástico é inelástico, e impondo cisalhamento sobre ele, libera energia

armazenada durante o carregamento elástico. Essa transformação de cisalhamento envolve um grupo de átomos que afetam a matriz em volta. Essa região é denominada zona de transformação de cisalhamento (*shear transformation zone*, ou STZ). O STZ é uma resposta a estímulos exteriores (tensão imposta ao material).

Existem vários cenários possíveis para a formação de bandas de cisalhamento. Uma delas considera a formação por dois estágios consecutivos. O primeiro estágio é a criação de uma banda viável para cisalhamento por rejuvenescimento estrutural, ou seja, ativação de STZ ao longo da banda para que a estrutura interna esteja desordenada, com o material amaciado e os átomos mobilizados. O processo de rejuvenescimento propaga-se a partir de um concentrador de tensão e atravessa a amostra em alta velocidade, na ordem de 10^3 m/s. Ao atingir a outra extremidade as deformações nas bandas e o deslocamento provocado pelo cisalhamento são pequenos e a banda está fria. Em seguida, a banda inteira desliza simultaneamente. Dependendo do tamanho da amostra e das condições de carregamento, o cisalhamento pode ser estável ou instável, a banda pode permanecer fria ou se tornar quente, e a velocidade de cisalhamento pode variar.

Com o deslizamento da maioria das bandas de cisalhamento e o aumento do deslocamento, a temperatura na região interna da amostra pode aumentar até que o material começa a fundir. Na superfície de fratura é esperado primeiramente uma região suave (*smooth region*) que corresponde aos estágios iniciais do deslizamento quando a temperatura não aumentou o suficiente, seguido de padrões de veias (*vein pattern*), quando a energia armazenada durante o carregamento elástico é liberada, causando aumento de temperatura localizada.

3.8.2 Corrosivas

Recentemente, um grande número de estudos foram conduzidos para investigar o comportamento corrosivo das ligas de magnésio em fluidos fisiológicos artificiais.[11]–[13], [16], [21], [25], [28], [42]–[48]

Espera-se que os implantes de ligas de magnésio não se degradem até que a cicatrização esteja completa e o crescimento do tecido ósseo ocorra. No entanto, o magnésio e suas ligas degradam rapidamente no pH de 7,2 a 7,4, assim como em meio fisiológico que contém altas concentrações de íons altamente reativos, levando a perda de integridade mecânica antes que o tecido recupere completamente [12], alta alcalinização localizada, e liberação rápida de gás hidrogênio e partículas grandes do implante. Isto pode causar efeitos adversos no tecido em volta [10]. Apesar dos elementos de liga em solução sólida influenciarem a taxa de degradação, tanto pela formação de pares galvânicos [16] como pela formação de uma camada passiva sobre a superfície. Segundo Zberg et al., o teor de zinco necessário deve estar acima de 28at.% [22] para proporcionar a formação de uma camada passiva rica em zinco e oxigênio. A figura 3.16 mostra três curvas de polarização potenciodinâmico, demonstrando que teores mais altos de zinco favorecem a resistência a corrosão, diminuindo a evolução de hidrogênio no ambiente. A densidade de corrente do $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$, $Mg_{70}Zn_{25}Ca_5$ e magnésio puro são $3,53\mu A/cm^2$, $11,2\mu A/cm^2$ e $36,8\mu A/cm^2$. [46]

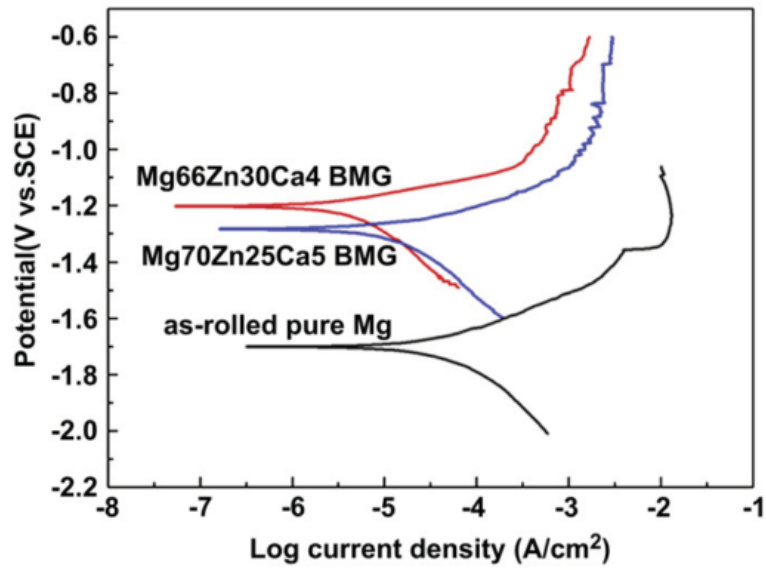


Figura 3.16. Curva de polarização potenciodinâmica de duas ligas MgZnCa e Mg puro.

No entanto, a solubilidade do zinco e do cálcio são extremamente baixas na estrutura cristalina, como se pode ver nas figuras 3.17(a) e 3.17(b).

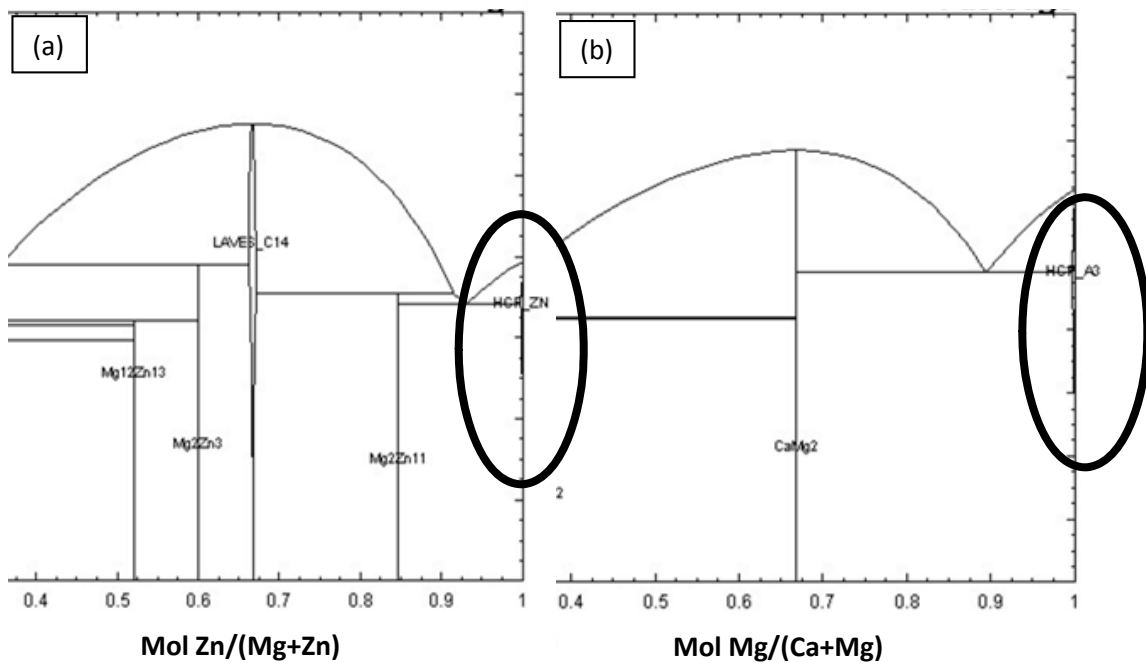
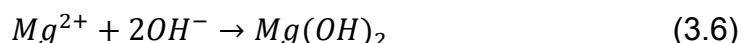
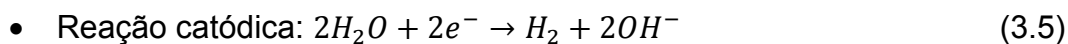
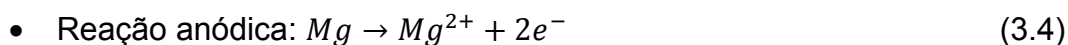


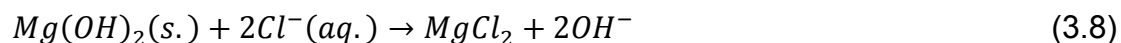
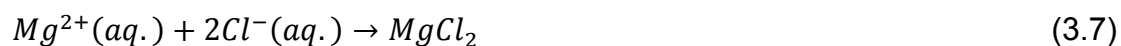
Figura 3.17. Diagrama de fase de uma liga binária (a) Mg-Zn e (b) Ca-Mg.

Mecanismos de corrosão podem ser modificados, neste caso, por alteração da estrutura do material. Estruturas amorfas permitem a solubilização de quantidades de elementos de liga muito maiores que em estrutura cristalina, aumentando a resistência à corrosão.

Em geral, pode-se dizer que os vidros metálicos se encontram num estado de alta energia, com isso seria esperado que apresentassem elevadas taxas de corrosão, mas quando comparadas com os equivalentes cristalinos, a taxa é menor, provavelmente devido à maior homogeneidade, ausência de defeitos, como contornos de grão, discordâncias, segundas fases, entre outros, que contribuem para formar pares galvânicos e formação de camadas passivas mais uniformes. As reações seguem as equações [32].



A evolução do processo de corrosão pode ser ilustrada esquematicamente na figura 3.18(a), 3.18(b), 3.18(c) [46]. Quando a amostra de MgZnCa está imerso em fluido corporal, ocorre a reação de formação de $Mg(OH)_2$ na superfície da amostra. Os íons cloreto no fluido atacam os pontos mais vulneráveis da superfície enfraquecendo essa camada de hidróxido de magnésio e transformando em cloreto de magnésio solúvel, a reação ocorre segundo a equação 3.6. O substrato metálico é exposto ao meio fisiológico, ocorrendo corrosão e liberando íons Mg^{2+} e Zn^{2+} e reagindo, também, com os íons cloreto, segundo a equação 3.7 e 3.8.



Quando o tempo de exposição é prolongado, a concentração de Zn^{2+} no local aumenta devido à contínua dissolução do zinco. Em seguida, hidróxido de zinco ($Zn(OH)_2$) precipita preferencialmente em locais onde a solubilidade é menor, no caso, o substrato metálico, ao invés da camada de hidróxido de

magnésio. Isso resulta em um melhor efeito de proteção. Como é mostrado na figura 3.18(b), a camada de hidróxido de zinco repara os defeitos de superfície por causa do alto teor de OH^- com a dissolução de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, e forma uma camada contínua e uniforme na superfície da amostra.

A medida que a corrosão procede, a camada de hidróxido aumenta e o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ continua a precipitar por toda a extensão da amostra, mostrada na figura 3.18(c). Enquanto isso a camada de hidróxidos de magnésio e zinco não dissolvidos é considerado pontos favoráveis de precipitação de núcleos de apatita (íons fosfato estão presentes no meio fisiológico). Consequentemente, vários núcleos de apatita se formam na camada de produtos de corrosão e a apatita irá crescer espontaneamente através do consumo de cálcio contido no meio e no implante, e fósforo contido no fluido fisiológico.

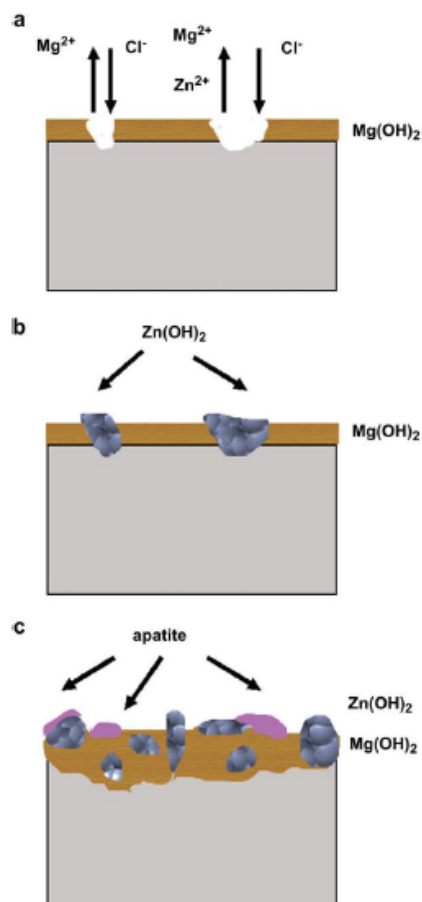


Figura 3.18. Ilustração do mecanismo de corrosão da liga em meio fisiológico.

3.8.2.1 Ensaio de Polarização Potenciodinâmico

O instrumento típico usado neste ensaio é o potenciostato. Ensaios de polarização são executados ao aplicar um potencial à uma amostra metálica, que atua como eletrodo de trabalho (*working electrode*) em relação a um eletrodo de referência normalizado. Um contra eletrodo é usado para completar o circuito e para prover um dissipador de corrente para que o eletrodo de referência não seja afetado pela corrente que flui. A figura 3.19, mostra o potenciostato utilizado neste trabalho.

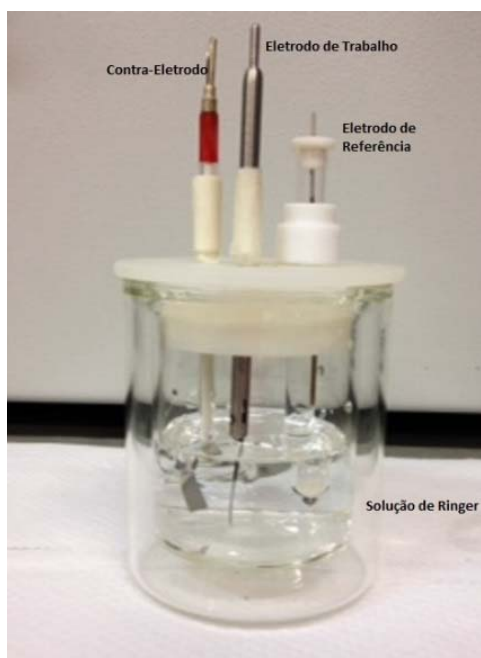


Figura 3.19. Potencioestato com os eletrodos de trabalho, referência e o contra-eletrodo em solução de Ringer.

Em potenciais muito negativos ($\eta < 0$, polarização catódica), ou seja, abaixo do potencial de corrosão do metal na solução, não há força motriz para oxidação do metal que formem íons em solução ou óxidos na superfície do metal. Neste potencial o metal é imune. Por outro lado, em potenciais positivos ($\eta > 0$, polarização anódica) em relação ao potencial de corrosão, o metal tem força motriz para oxidação e corrói ativamente e libera íons na solução. A região onde ocorre formação de óxido é chamada de região ativa, e nela é atingida a máxima

taxa de corrosão antes da formação de camada passiva [49]. A equação 3.18 mostra a relação entre o potencial de corrosão e o tipo de polarização.

$$\eta = E_{ap} - E^* \quad (3.18)$$

A densidade de corrente é considerada um parâmetro da taxa de dissolução do material; quanto maior a densidade de corrente, maior a taxa de corrosão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo trata do desenvolvimento da parte experimental deste projeto. Primeiramente, foram justificadas as escolhas das composições das amostras. Em seguida, foram definidas a metodologia de processamento das ligas e por último, as caracterizações e os ensaios mecânicos e corrosivos.

4.1 Seleção da composição das ligas

Neste trabalho foram estudadas as propriedades mecânica e corrosiva de ligas ternárias de MgZnCa e verificação da influência da adição de diferentes concentrações de cálcio. Foi verificado também, sua influência na obtenção de ligas com estrutura vítrea, pois assim como foi citado na revisão de literatura, favorece a tendência a formação de amorfo.

Tendo como base o trabalho de Zberg et al. [22], a liga tem o teor constante de zinco em 28 at.% e pela literatura que recomenda teores de cálcio próximo a 5 at.%.

Pelo trabalho de Zberg, que foi seguido por diversos autores, a partir do teor de 28at.%, uma camada passiva rica em zinco e oxigênio é formada na superfície da amostra. Estudos *in vivo* mostraram grandes reduções na evolução de hidrogênio além de revelar boa compatibilidade com o tecido em volta do implante.

A escolha de ligas com teores de cálcio de 5at.% baseou-se na literatura que mostra que estas possuem alta tendência a formação de amorfo. Pelo trabalho de Danez [1], um dos grupos de estudo foram ligas com teores de cálcio 5at.%, sendo estas ligas $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$, $Mg_{75}Zn_{20}Ca_5$ e $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$. A autora concluiu que teores entre 5at.% e 6at.% de cálcio são as melhores formadoras de amorfo em estruturas MgZnCa, e com teores de magnésio entre 57at.% e 64at.%. No entanto, as ligas produzidas obtiveram altos teores de oxigênio que

comprometeram a formação de amorfo para a liga com teor de magnésio mais alta. Conforme Xi et al. [20], o oxigênio influencia negativamente a formação de amorfo ao reagir com o magnésio, formando óxidos com estrutura semelhante a fase de Laves, que favorece a nucleação heterogênea, desfavorecendo a formação de amorfo

Para investigar a influência do cálcio, optou-se em quatro composições, $Mg_{72-x}Zn_{28}Ca_x$ ($x = 2,3,4,5$) conforme tabela 4.1. O teor de Ca foi mantido abaixo de 5at% para limitar os custos e as dificuldades de processamento que a adição desse elemento proporciona.

Tabela 4.1. Composição química teórica das ligas de MgZnCa.

Liga	Mg (%m/m ou wt.%)	Zn (%m/m ou wt.%)	Ca (%m/m ou wt.%)
Mg₇₀Zn₂₈Ca₂	47,11	50,67	2,22
Mg₆₉Zn₂₈Ca₃	46,24	50,45	3,31
Mg₆₈Zn₂₈Ca₄	45,37	50,23	4,4
Mg₆₇Zn₂₈Ca₅	44,51	50,02	5,47

4.2 Procedimento Experimental

Como visto na revisão bibliográfica, o processamento da liga amorfa $Mg_{72-x}Zn_{28}Ca_x$ ($x = 2,3,4,5$), a partir de ligas binárias, requer condições controladas, principalmente na manipulação do magnésio e do cálcio, devido à alta reatividade desses elementos, devendo ser processada em ambiente inerte. Além disso, dificuldades adicionais existem pelas diferenças de temperatura de fusão e de pressão de vapor (quando o Ca funde as pressões de vapor do magnésio e do zinco são muito altas. O foco deste trabalho foi obter uma composição química próxima dos valores teóricos, vide tabela 4.1, e que tenha teores de oxigênio muito baixos. A figura 4.1 mostra o fluxograma do procedimento experimental.

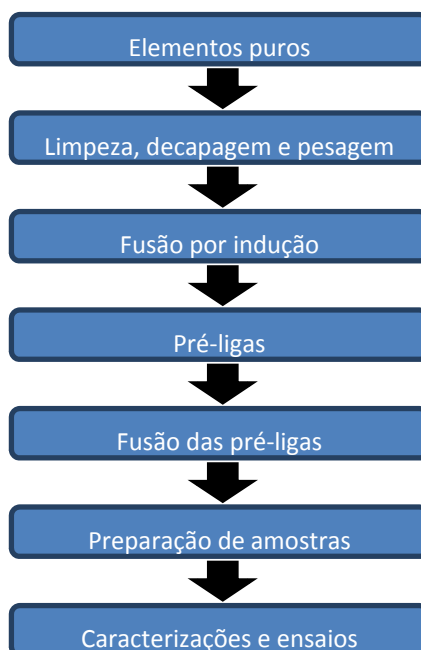


Figura 4.1. Fluxograma do procedimento experimental.

O processo inicia com elementos puros: cálcio *Alfa Aesar* com 99,99% de pureza, zinco *Puratronic* com 99,9999% de pureza e magnésio comercialmente puro com 99,92% de pureza. O magnésio e o zinco foram decapados em solução química e limpos em ultrassom. Foram secos e pesados. A solução para decapagem do Mg foi preparada utilizando 1 ml de HNO_3 + 4 ml de H_2O + 3 ml de CH_3COOH (ácido acético glacial) + 12 ml de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Etanol), enquanto que a solução de decapagem do Zn foi preparada com solução de HCl 1:1.

Os cálculos estequiométricos para obtenção de pré-ligas eutéticas, $\text{Mg}_{89,5}\text{Ca}_{10,5}$ e $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{28}$ foram feitos tomando como ponto de partida o cálcio metálico cuja ampola tem 5 gramas. As massas calculadas de cada elemento para obter a liga final estão resumidas na tabela 4.2.

Tabela 4.2. Valores teóricos de fração de massa de cada elemento nas pré-ligas, massa molar de cada elemento.

Elemento	Teórico Mg₇₂Zn₂₈ (%m/m)	Teórico Mg_{89,5}Ca_{10,5} (%m/m)	Massa Molar (g/mol)
Ca	-	16,20	40,06
Mg	48,88	83,80	24,312
Zn	51,12	-	65,37

A fusão das pré-ligas foi feita em forno centrífuga da *Linn High Therm*, modelo *Titanacast 700 VAC*, que realiza o aquecimento por indução. Os metais serão fundidos e deixados resfriar dentro da câmara.

As pré-ligas foram limpas, decapadas e pesadas para o preparo da liga ternária. A partir do valor de massa de cada pré-liga foi calculada a massa de zinco puro a ser adicionado para obtenção da quantidade estequiométrica necessária para a fusão da liga ternária.

As fusões das ligas binárias e ternárias foram realizadas em forno de indução centrífuga, sendo a carga metálica colocada em um cadinho de aço carbono dentro da câmara na qual é feito vácuo próximo de $1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar seguido de preenchimento de argônio. Essa limpeza repetiu-se mais três vezes e na última o argônio é mantido na câmara e feito o aquecimento.

Antes da fusão das ligas binárias com o zinco puro, uma coquilha de cobre foi posicionada dentro da câmara que, após a fusão completa, a câmara foi rotacionada a uma velocidade suficiente para que o metal líquido preencha o molde por inteiro e forme uma cunha. A alta condutividade térmica do bloco maciço de cobre favorece a formação de amorfo com um resfriamento rápido a altas taxas. A cunha obtida possui diferentes espessuras, a fim de se verificar a profundidade de amorfo obtido no processo. As figuras 4.2(a) e 4.2(b) mostram o equipamento utilizado para a fusão das ligas e a figura 4.3 as dimensões da coquilha de cobre para a obtenção da cunha.

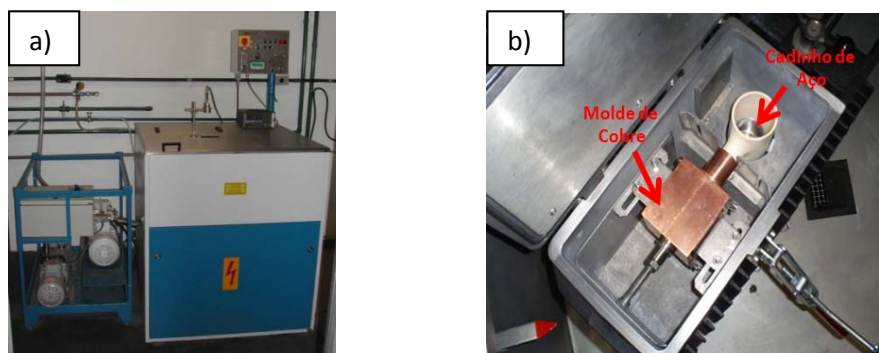


Figura 4.2. a) Forno de indução centrífuga da *Linn High Therm*, modelo *Titancast 700 VAC*; (b) Câmara do forno, com indicação do molde de cobre e do cadinho de aço [1].

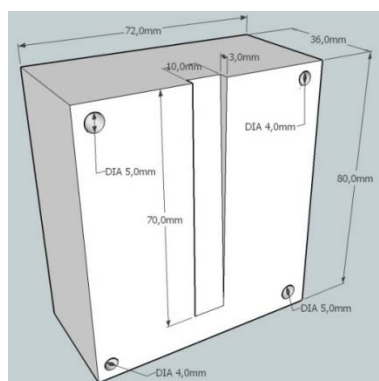


Figura 4.3. Coquilha de cobre utilizado [1].

A segunda amostra que foi feita são as fitas amorfas. O procedimento é utilizar a técnica de *melt-spinning* da *Bühler*, figura 4.4, que também aquece por indução. Uma carga metálica (liga ternária) foi colocada em um cadinho de grafite e este foi inserido em um cadinho de sílica com uma abertura de 1mm de diâmetro. Foi feita uma limpeza com vácuo de 10^{-4} mbar e preenchimento com argônio três vezes antes de iniciar a fusão. Ao atingir o ponto de fusão, entre 300 e 400°C, o metal líquido foi vazado sobre uma roda de cobre a 1mm de distância do cadinho, que se movimenta a uma frequência de 65Hz. As taxas de resfriamento impostas são da ordem de 10^5 e 10^6 K.s⁻¹, que impõe a formação de estrutura amorfa.



Figura 4.4. Equipamento *melt spinning*.

Por último, foram feitas as amostras de ensaio mecânico e corrosivo. Ambas as amostras foram feitas a partir do mesmo molde, mostrado na figura 4.5 em forno *melt spinning*. O cilindro tem diâmetro de 3mm e altura de, aproximadamente, 70mm. Retirou-se a roda de cobre e colocou-se um suporte para posicionar o molde abaixo do cadinho de sílica.

A liga ternária foi colocada dentro de um cadinho de grafite que, por sua vez, foi colocada dentro do cadinho de sílica. O cadinho de grafite impede que a liga reaja com a sílica e contamine a amostra.

O processo seguiu os mesmos parâmetros de processamento das ligas sendo vazadas rapidamente para dentro do molde, que solidificou a liga instantaneamente. Para cada ensaio, a amostra foi preparada diferentemente.



Figura 4.5. Coquilha de cobre para amostras de ensaio mecânico e corrosivo.

Para a amostra de ensaio mecânico, o cilindro foi cortado a uma altura entre 7 e 8mm, com o uso de uma serra de ourives, na qual a perda de material é mínima. Foram cortados, pelo menos, cinco de cada liga. Em seguida, com o uso de um gabarito de aço, visto na figura 4.6, as amostras foram lixadas com a finalidade de deixar as extremidades planas e perpendiculares com o eixo radial do cilindro.



Figura 4.6. Gabarito de aço carbono.

Para a amostra de ensaio de corrosão, o cilindro foi embutido por inteiro em resina polimérica, cortada e lixada nas extremidades.

4.3 Caracterizações

Para avaliar a estrutura da liga MgZnCa em formato de cunha, foi separado uma parte da base (região solidificada do canal de entrada) para análise química e para produzir a fita amorfa pelo *melt spinning*. A cunha foi embutida em resina poliéster e lixada para análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde foi verificado o alcance da estrutura amorfa em relação à espessura do *bulk* metálico. Após a caracterização da estrutura ao longo da cunha foram preparadas amostras que representem as regiões que podem ser totalmente amorfas, parcialmente amorfas e totalmente cristalinas para análise de difração de raios-X (DRX). Em seguida, estas mesmas amostras foram submetidas ao ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para verificação de parâmetros térmicos de cada região citada.

Com a fita amorfa, foi feita primeiramente a análise por DSC para verificar os parâmetros térmicos como as temperaturas *solidus*, *liquidus*, de cristalização e de transição vítrea. A partir destes valores foi possível calcular a estabilidade do vidro formado, que é proporcionalmente ao intervalo de líquido resfriado [23]. Em seguida, a fita amorfa foi aquecida para obter uma estrutura totalmente cristalina e parcialmente amorfa. Foi feita a análise por DRX e MEV para confirmar as estruturas.

Com a amostra cilíndrica, foram feitas as análises por MEV da estrutura na superfície radial para verificação da natureza da estrutura, se amorfa ou cristalina. Em seguida, foram preparadas de acordo com o ensaio a ser realizado, se mecânico ou corrosivo. Após o ensaio mecânico, foram feitas análises de fratura da superfície do corpo de prova para determinar os mecanismos de fratura que ocorreram no material.

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A amostra deve ser previamente preparada. A superfície deve estar isenta de riscos e variações topográficas. Para isso, foi feito embutimento a frio em resina poliéster. Após a cura da resina, a amostra foi lixada a seco e, em seguida, polida com pasta de diamante de 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm . Foi feito recobrimento com ouro para amplificação dos sinais e ligação metálica com tinta prata com o suporte do MEV. Foi utilizado o microscópio eletrônico *Inspect 50, FEI* com 25kV e distância de trabalho de 10mm. Para análise da superfície da amostra cilíndrica, foi utilizado o microscópio eletrônico *FEG* utilizando os mesmos parâmetros.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os ensaios foram realizados em difratômetro da marca *Siemens*, modelo D5005 com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) e varredura de $2^\circ/\text{minuto}$ de 10° até 90° .

4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Foi utilizado um equipamento da marca *Netzsch* modelo DSC 404, com taxa de aquecimento de 40 K/min, atmosfera de argônio ultrapuro com fluxo de 150mL/min e cadinho de alumina.

4.3.4 Espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

Essa análise permitiu determinar, com ótima aproximação, a composição das ligas processadas. A amostra utilizada deve ser pequena para facilitar a solubilização. O equipamento utilizado foi o *VISTA, VARIAN*.

4.3.5 Absorção de radiação infravermelha

Essa análise permitiu verificar o teor de oxigênio das ligas processadas em concentrações relativamente baixas. O equipamento utilizado foi o *LECO TC 436 DR*.

4.3.6 Ensaio mecânico de compressão convencional

Os corpos de prova para o ensaio mecânico foram obtidos a partir da fusão da liga em forno *melt spinning*. O material fundido foi vazado em molde de cobre na forma de um cilindro de 3mm de diâmetro e aproximadamente 70 mm de comprimento, que foi dividido em frações de 6 mm de altura e lixadas nas extremidades para manter o topo e a base paralelos. Foram selecionadas amostras de alturas próximas e feito ensaio de compressão convencional para obter valores de resistência mecânica à compressão, em uma máquina de ensaios *INSTRON 5585H*. Foi utilizada uma célula de carga de 25.000 kg, calibrada RBC (Rede Brasileira de Calibração), com carga apropriada para a geometria do corpo de prova. A taxa de deformação utilizada foi de $\epsilon' = 10^{-4} \cdot s^{-1}$.

Devido ao tamanho das amostras (6mm de altura por 3mm de diâmetro) não foi possível utilizar um extensômetro para medir a deformação com precisão. Neste trabalho serão considerados apenas os valores de tensão à fratura e a

variação de deformação relativa entre as amostras, pois foram utilizados os mesmos parâmetros de ensaios.

4.3.6.1 Análise de falhas

Após os ensaios mecânicos feitos em todas as amostras, foram selecionadas algumas para visualização em SE no MEV. Serão selecionadas as amostras com maior área de visualização de fratura.

4.3.7 Ensaio de corrosão: Polarização potenciodinâmica

Para avaliar as propriedades corrosivas do material foi utilizada uma célula eletroquímica com capacidade de 80ml, figura 3.19. Os eletrodos de trabalho estavam na forma de segmentos de cilindros de 3mm de diâmetro embutidas em resina polimérica. O contra-eletródo constitui de uma chapa de platina de 1cm², e o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl em solução saturada.

A solução utilizada como eletrólito que simula o meio fisiológico foi a solução de Ringer aerada. Para o preparo dessa solução, os sais foram pesados e dissolvidos em água destilada e deionizada (utilizando o equipamento *MILLI-Q plus*), em um balão volumétrico de capacidade de 1 L, resultando em uma solução eletrolítica com pH próximo ao do sangue humano (pH 7,31). Os sais e suas concentrações utilizados na preparação da solução de Ringer encontram-se descritos na tabela 4.3.

Tabela 4.3. Solução fisiológica de Ringer

Substância	Concentração / mol L ⁻¹
NaCl	0,147
CaCl ₂	0,00432
KCl	0,00404

O procedimento de preparo das amostras cilíndricas consiste em polir com lixa de granulação 600 e fixá-lo na célula eletroquímica contendo a solução eletrolítica. A variação no valor do potencial foi acompanhada até sua permanência constante. A varredura de potencial foi feita a 1mV/s de -150mV x OCP para +800mV x OCP utilizando um potenciostato da marca *AUTOLAB*, modelo *PGSTAT 302N*, e os resultados analisados pelo *software NOVA 1.10*. Foram determinados o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão.

As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 demonstram o fluxograma dos procedimentos do processamento de cada amostra.

4.4 Fluxogramas de caracterização

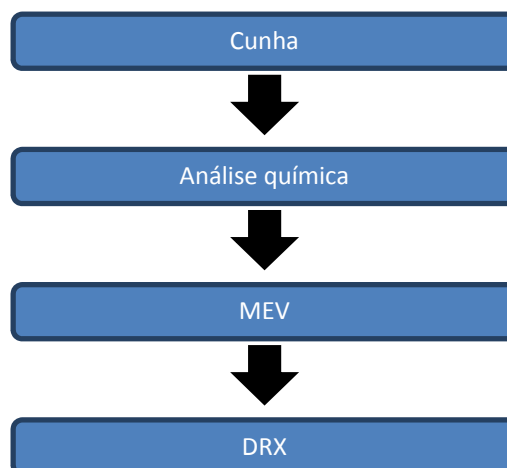


Figura 4.7. Fluxograma de caracterizações da cunha.

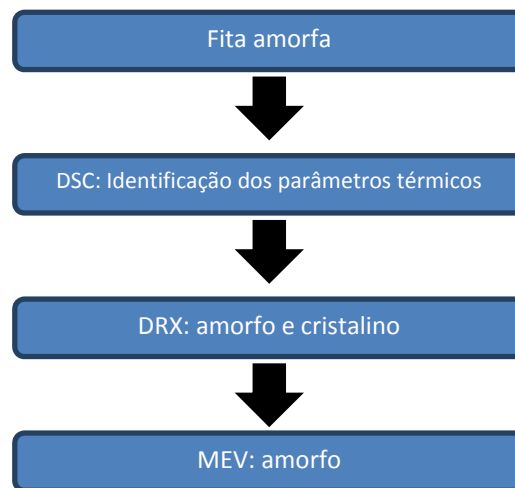


Figura 4.8. Fluxograma de caracterizações da fita amorfa.

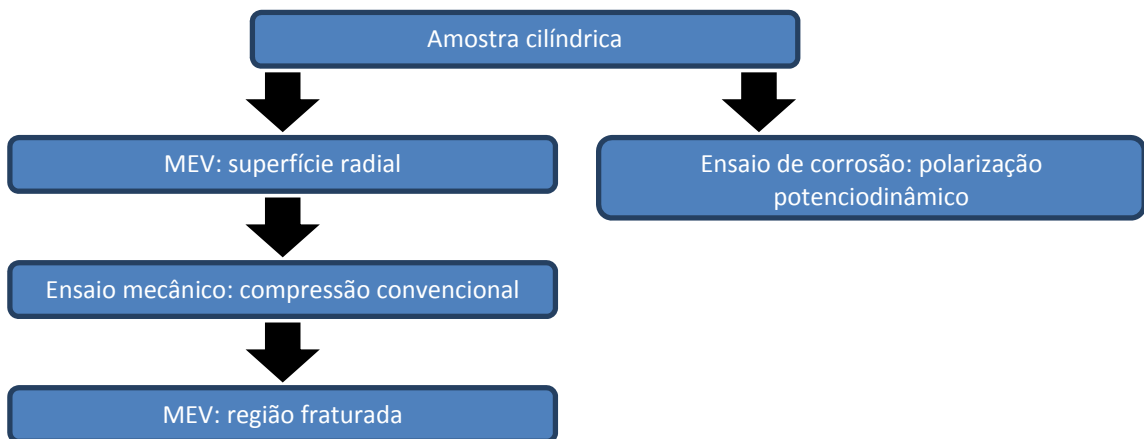


Figura 4.9. Fluxograma de caracterizações da amostra cilíndrica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Processamento das pré-ligas eutéticas ($Mg_{72}Zn_{28}$ e $Mg_{89,5}Ca_{10,5}$) e das ligas ternárias ($Mg_{72-x}Zn_{28}Ca_x$)

Após o processamento das ligas segundo descrito no capítulo de Materiais e Métodos, as amostras foram analisadas quimicamente por ICP-OES. Os resultados estão mostrados na tabela 5.1.

Tabela 5.1. Análise química quantitativa* das pré-ligas processadas (a) $Mg_{72}Zn_{28}$ e (b) $Mg_{89,5}Ca_{10,5}$.

(a) $Mg_{72}Zn_{28}$		Média	Desvio padrão
24/julho	Zn	49,89	1,5
	Mg	50,3	1,6
29/julho	Zn	54,17	0,4
	Mg	53,29	0,32
01/agosto	Zn	49,59	0,84
	Mg	48,48	1,12
Refundido	Zn	49,95	2,14
	Mg	51,07	2,38
Valor teórico	Zn	51,12	
	Mg	48,88	

(b) $Mg_{89,5}Ca_{10,5}$		Média	Desvio padrão
25/julho	Ca	16,21	0,13
	Mg	83,78	0,13
26/julho	Ca	16,2	0,11
	Mg	83,8	0,11
Valor teórico	Ca	16,2	
	Mg	83,8	

*as composições do corpo da tabela são em massas percentuais.

Observa-se que os valores teóricos se encontram dentro da faixa estabelecida (média \pm desvio padrão), o que sugere que o processamento das ligas é eficiente assim como a repetibilidade do processo.

Foi definida uma massa de 50 gramas de cada composição e realizou-se o processamento sob os mesmos parâmetros de processo das pré-ligas.

Após o processamento, foram feitas as análises químicas em ICP-OES e absorção de radiação infravermelha, este para verificação de teores de oxigênio. Os valores se encontram na tabela 5.2.

Tabela 5.2. Análise química das ligas ternárias/final.

	Ca2	Ca3	Ca4	Ca5
Ca=	2,32 \pm 0,04	3,14 \pm 0,03	4,53 \pm 0,03	5,08 \pm 0,21
Mg=	46,36 \pm 0,62	45,55 \pm 0,45	43,74 \pm 0,21	42,72 \pm 0,16
Zn=	50,86 \pm 1,3	52,30 \pm 0,81	50,93 \pm 0,73	50,26 \pm 0,49
Fe=	0,027 \pm 0,001	0,019 \pm 0,001	0,020 \pm 0,002	0,032 \pm 0,008
Mn<	0,001	0,001	0,001	0,001
Ni<	0,005	0,005	0,005	0,005
Cu<	0,001	0,001	0,001	0,001
O=	0,0030 \pm 0,0004	0,0058 \pm 0,0008	0,0038 \pm 0,0010	0,0055 \pm 0,002

É observado que os valores experimentais estão relativamente próximos aos valores teóricos, apesar de estarem pouco deslocados, talvez pela presença de outros elementos. Outro fato que deve ser apresentado é o baixo teor de oxigênio, que ficou abaixo do valor máximo admissível para as ligas a base de magnésio (250ppm ou 0,025%). Comparado com o trabalho de Danez [1], este processo obteve valores de oxigênio extremamente baixos.

De acordo com seu trabalho, os processos II e III envolveram preparo de pré-ligas de modos diferentes.

No processo II, o cadinho de aço com os elementos puros foi colocado em um tubo de aço e este foi fechado em uma glove-box, sob atmosfera de argônio. Em um forno de indução, os elementos foram fundidos dentro do tubo.

No processo III, a pré-liga foi processada em forno melt spinning sob vácuo de 10^{-5} mbar com injeção de gás argônio. Além disso, foi adicionado 10% em massa de magnésio devido a sua alta pressão de vapor. A indução foi feita em baixas potências (de modo lento) para evitar agitação do banho e em tempos de, aproximadamente, 40 minutos.

Não há dados suficientes para sugerir o alto teor de oxigênio encontrado pelo processo II. Já o processo III é possível que a fusão dos elementos puros a um tempo relativamente longo favoreça a oxidação dos mesmos, pois o magnésio e o cálcio, são extremamente reativos a altas temperaturas.

Comparando o processo deste trabalho com o trabalho de Danez[1], conclui-se que o teor de oxigênio é diretamente relacionado com o modo de processamento das pré-ligas, devendo ser processadas em tempos relativamente curtos a fim de evitar a oxidação dos elementos puros altamente reativos.

No caso do processamento das ligas finais, a fusão e a solidificação em cadinhos de aço ou no molde de cobre ocorreram de acordo com o planejado, sendo que o forno de indução centrífuga é ótimo para processar amostras em formatos finais (*near net shape*), além de processar grandes quantidades de elementos comparados com o *melt spinning*.

5.2 Análise Estrutural

Para investigar as estruturas e propriedades que dependem da configuração estrutural, foram feitas para as quatro composições análises de DSC da fita amorfa, difração de raios X da fita e da cunha, MEV da cunha, da fita e da amostra cilíndrica.

5.2.1 $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$

Primeiramente, foram feitos os termogramas da fita cristalina e da fita amorfa, vide figura 5.1.

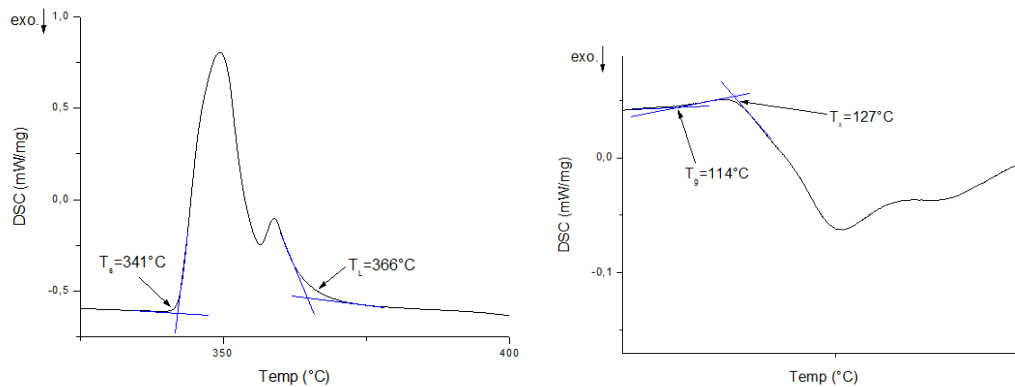


Figura 5.1. (a) Termogramas da amostra $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$ em temperaturas elevadas e (b) eventos térmicos, transição vítrea e de cristalização.

O termograma da figura 5.1(a) apresentou um pico endotérmico da fita cristalina referente à fusão que inicia em $341^\circ C$ e termina em $366^\circ C$, ou seja, com um intervalo de fusão de 25K, indicando uma proximidade com o eutético, correlacionando-se com elevada TFA.

O termograma da figura 5.1(b), referente à fita amorfa, indica que houve a formação de amorfo por apresentarem eventos térmicos, T_g e T_x , temperatura de transição vítrea e cristalização, respectivamente. O termograma apresentou temperatura de transição vítrea de $114^\circ C$ e temperatura de cristalização em $127^\circ C$, com um intervalo de líquido super-resfriado, ΔT_x , de 13K.

A figura 5.2 apresenta o padrão de difração de raios-X da fita e cunha. Observa-se que os padrões indicam características diferentes, sendo que a fita original, na figura 5.2(a) apresenta padrão típico da estrutura amorfa caracterizado de um único pico difuso, a micrografia da figura 5.2(b) revela a fase amorfa da fita. Enquanto que os padrões para a região cristalina da cunha, na

figura 5.2(c), apresenta picos de difração de estrutura cristalina com fases de Mg puro, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_{13}$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ e MgZn_2 .

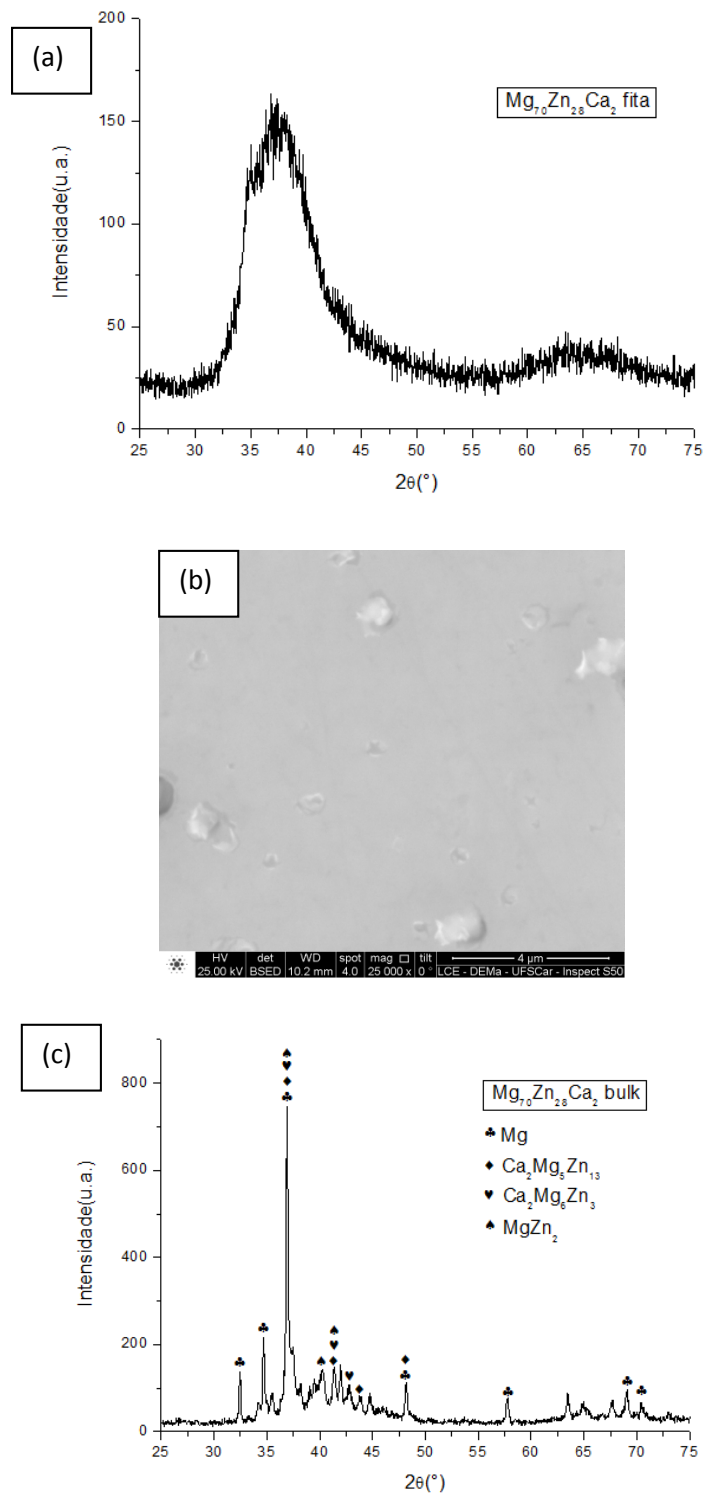


Figura 5.2. (a) Difratoograma da fita, (b) micrografia da fita, com aumento de 25000x e (c) difratoograma da cunha da liga $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_2$.

Pela análise das micrografias, é possível observar que a região menos espessa da cunha apresenta característica de um material tipicamente amorfo até, aproximadamente, 1mm de espessura, conforme figura 5.3, pois este não apresenta nenhum contraste de composição. À medida que se caminha para regiões mais espessas, como na figura 5.4, nas quais a taxa de resfriamento é menor, surge uma estrutura dendrítica equiaxial.

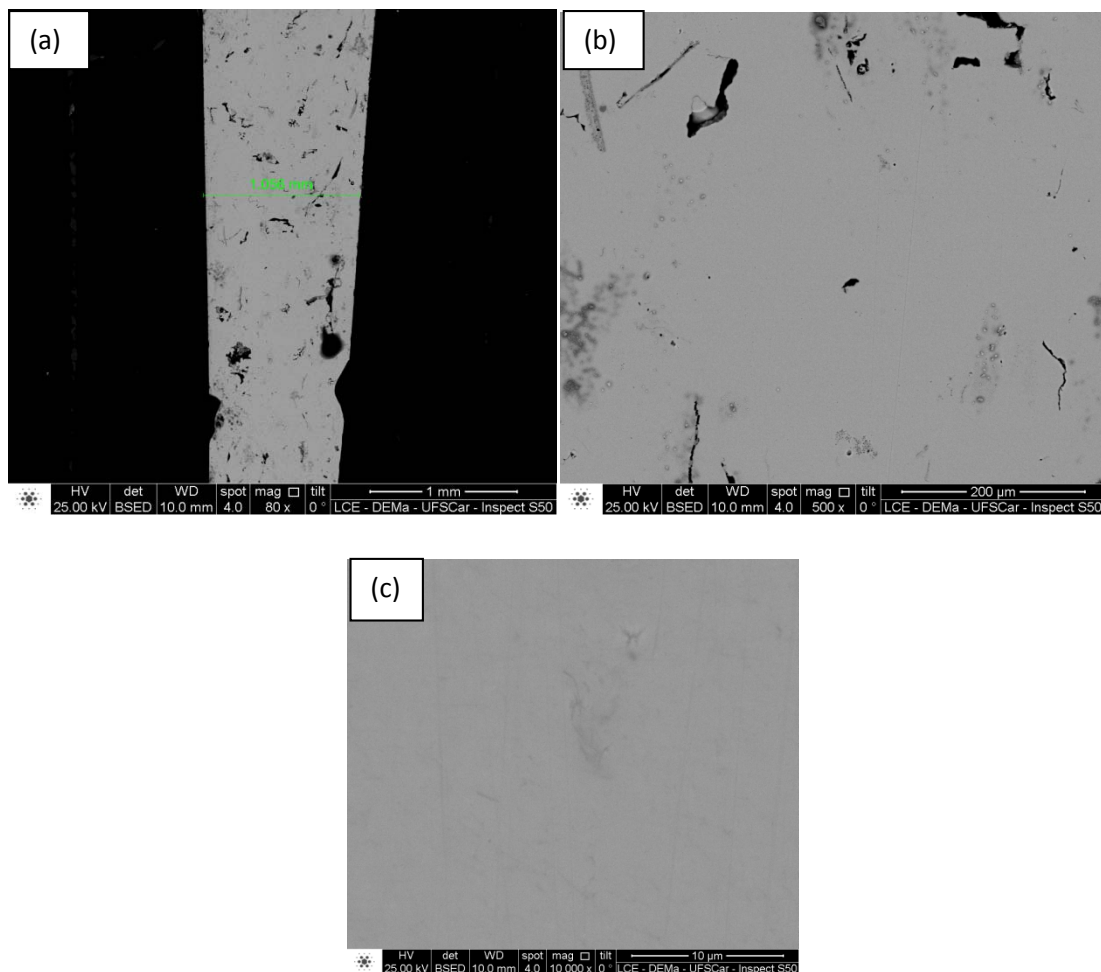


Figura 5.3. Micrografias da cunha em espessura de, aproximadamente, 1mm em magnitudes de (a)80x, (b)500x e (c)10000x.

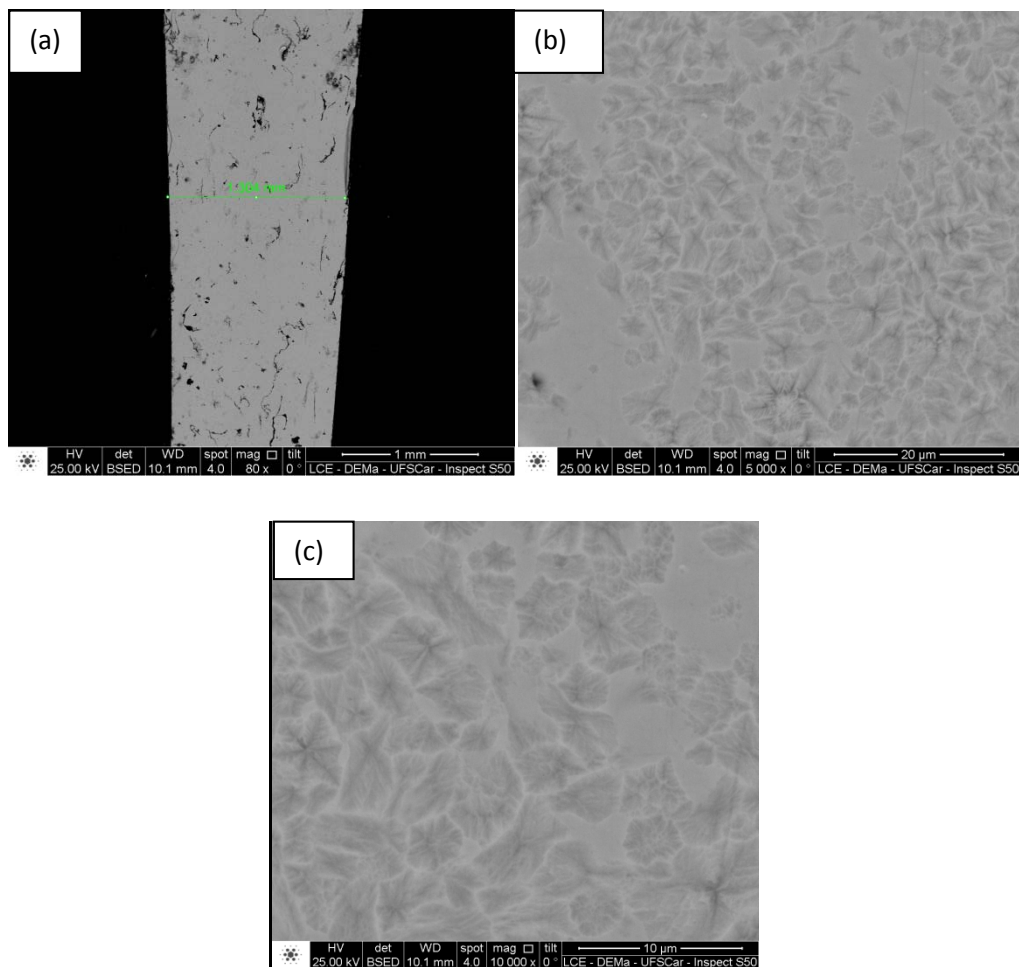


Figura 5.4. Micrografias da cunha em espessura de, aproximadamente, 1,3mm em magnitude de (a)80x, (b)5000x e (c)10000x.

A seguir estão as micrografias feitas nas amostras cilíndricas. Observa-se na figura 5.5 a extremidade radial de 3mm de diâmetro. Nota-se que ao centro a microestrutura encontra-se mais grosseira que nas bordas devido a uma taxa de resfriamento menor, o que favorece o surgimento de uma fase cristalina no centro de estrutura dendrítica equiaxial de tamanho próximo a $50\mu\text{m}$, de acordo com a figura 5.6(a). Nas bordas, observa-se pela figura 5.7(b) uma região que se encontra cristalina mais fina que no centro da peça. Verifica-se que no centro de cada grão a coloração é mais escura, o que sugere que uma fase possa estar atuando como agente nucleante.

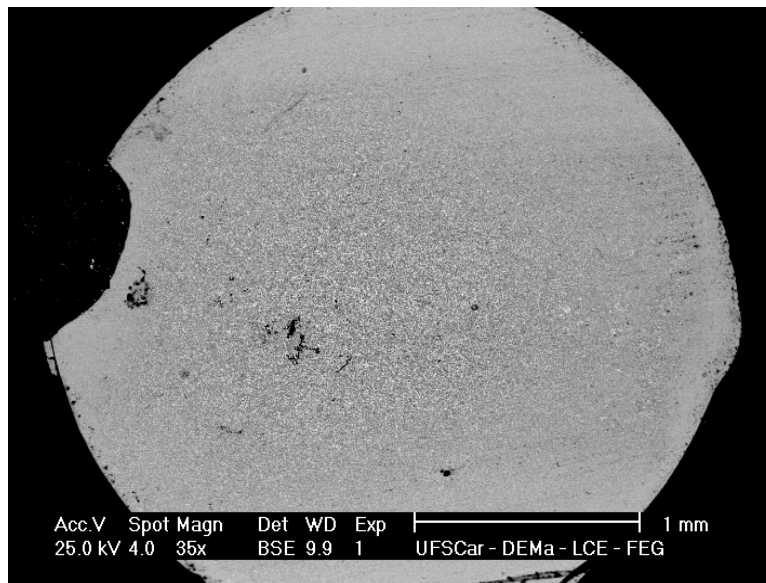


Figura 5.5. Vista da extremidade radial da amostra cilíndrica.

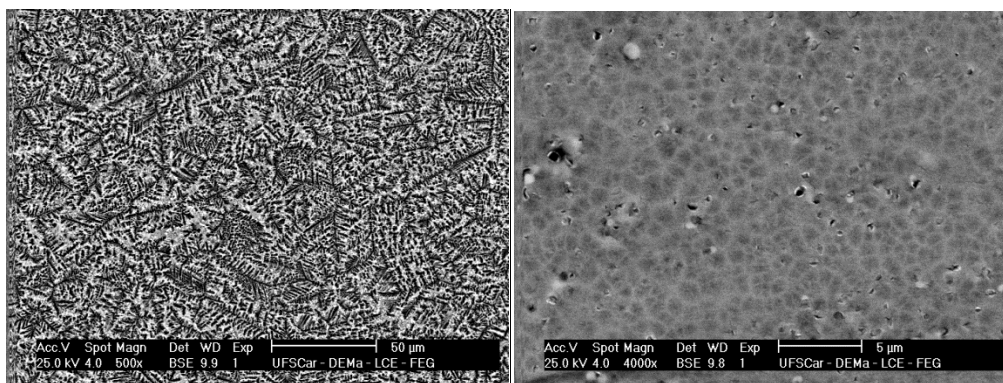


Figura 5.6. (a) Micrografia do centro da amostra cilíndrica, com magnitude de 500x e (b) próxima à borda, com magnitude de 4000x.

Nota-se que a figura 5.6(b) não está amorfa como era esperado. Uma hipótese do surgimento de fases seria a presença de fases intermetálicas com alto ponto de fusão, como $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, que se funde à 477°C [50] que podem estar atuando como substrato para que ocorra nucleação heterogênea.

5.2.2 $\text{Mg}_{69}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_3$

A figura 5.7 mostra os termogramas para a (a) fita cristalina e (b) amorfa.

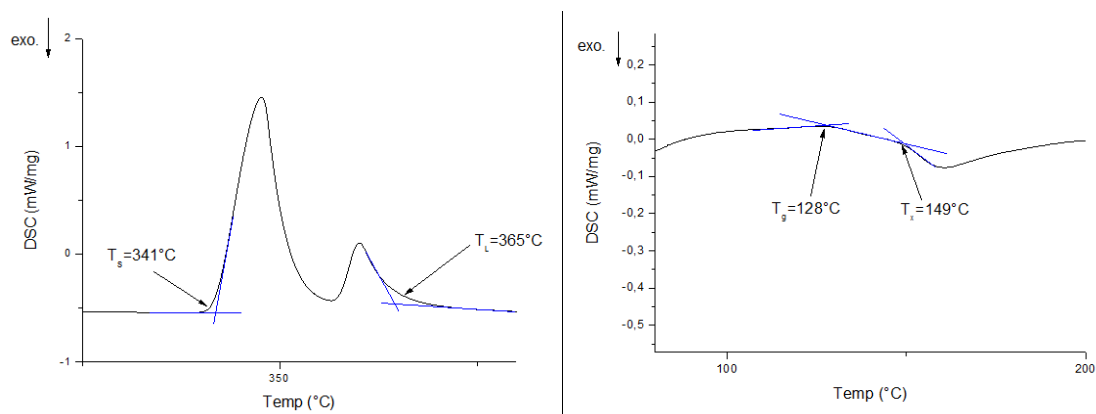


Figura 5.7. (a) Termogramas da amostra $\text{Mg}_{69}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_3$ em temperaturas elevadas e (b) Eventos térmicos, transição vítrea e de cristalização.

O termograma da figura 5.7 (a) apresentou um pico endotérmico da fita cristalina referente à fusão que inicia em 341°C e termina em 365°C , ou seja, com um intervalo de fusão de 24K, indicando proximidade com o eutético.

O termograma 5.7(b) apresentou temperatura de transição vítrea (T_g) de 128°C e temperatura de cristalização em 149°C , com um intervalo de líquido super-resfriado de 21K.

A figura 5.8 apresenta o padrão de difração de raios-X da fita e cunha. A primeira figura (5.8(a)), da fita, confirma a presença de estrutura amorfa através do pico difuso e a micrografia da figura 5.8(b) revela a fase amorfa. A figura 5.8(c) mostra os padrões para a região cristalina da cunha apresenta picos de difração de estrutura cristalina com fases de Mg puro, $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$.

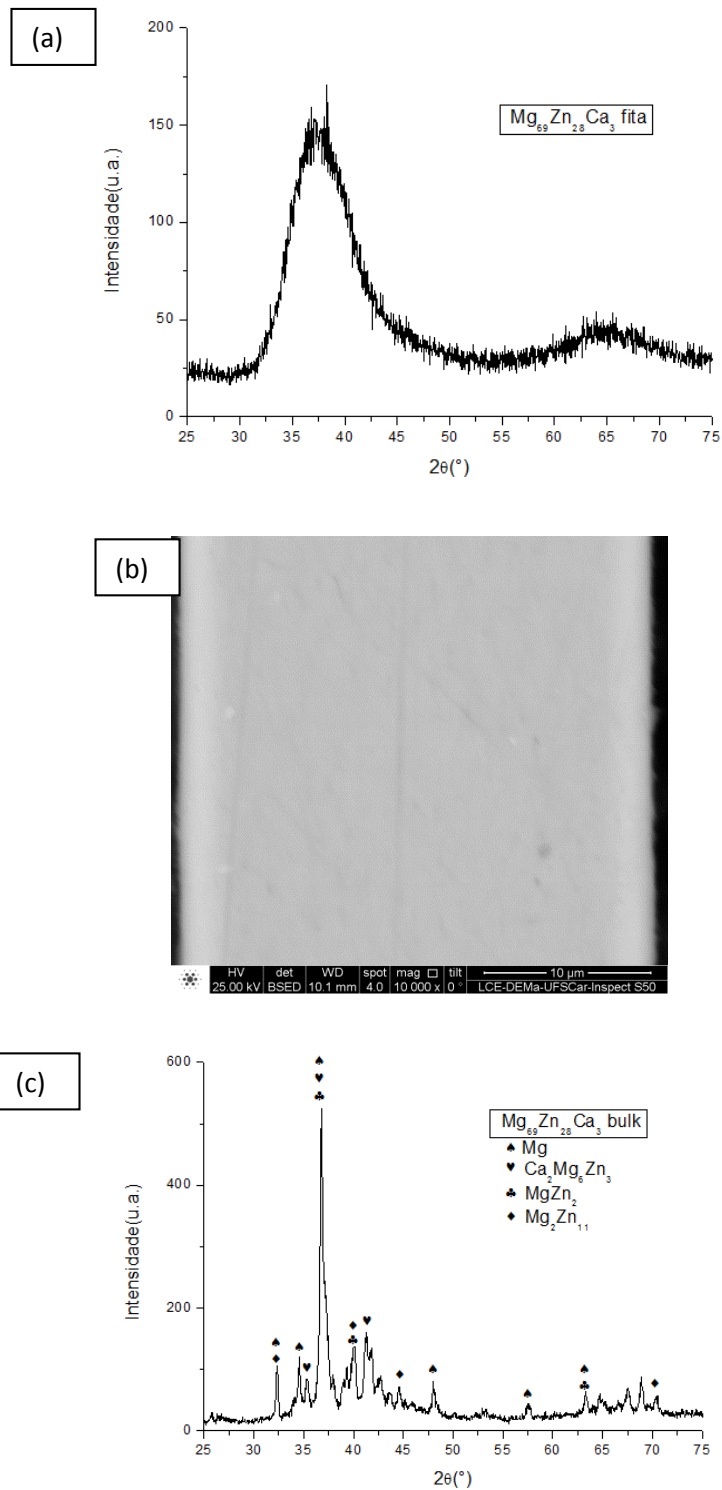


Figura 5.8. (a) Difratoograma da fita e (b) micrografia da fita, com aumento de 10000x e (c) difratoograma da cunha da liga $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$.

Pelas análises das micrografias da figura 5.9, observa-se que na região de espessura próxima a 1,7mm a estrutura está praticamente amorfa, e que começam a surgir algumas dendritas na estrutura.

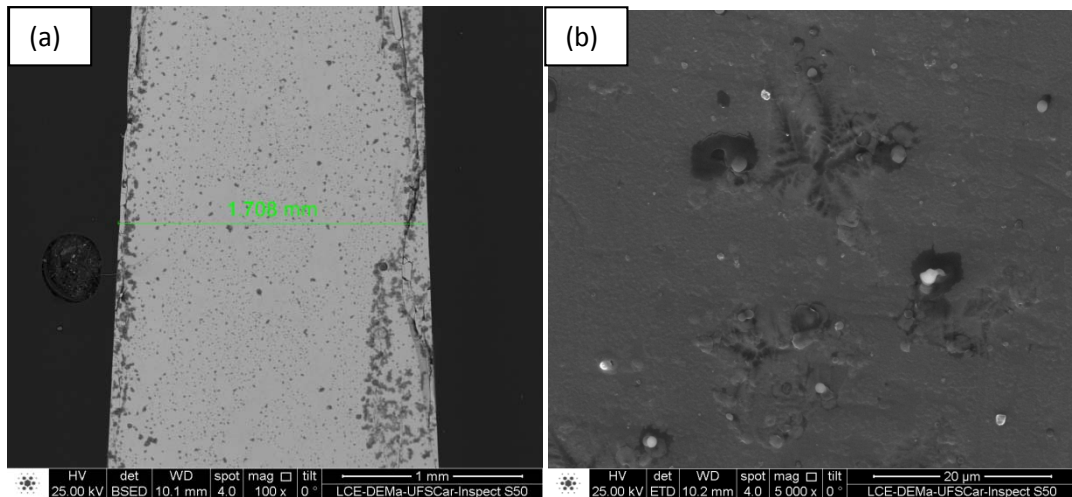


Figura 5.9. Micrografia da cunha em espessura de, aproximadamente, 1,7mm em magnitudes de (a)100x e (b)5000x.

A análise da micrografia da amostra cilíndrica revela que na face radial, da figura 5.10, a microestrutura apresenta regiões menos definidas que a amostra de $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$. Na figura 5.11(a), notam-se algumas dendritas equiaxiais com tamanho médio de $50\mu m$. Seguindo em direção à borda, a microestrutura se torna cada vez mais fina até que se encontra uma fase amorfa, figura 5.11(b).

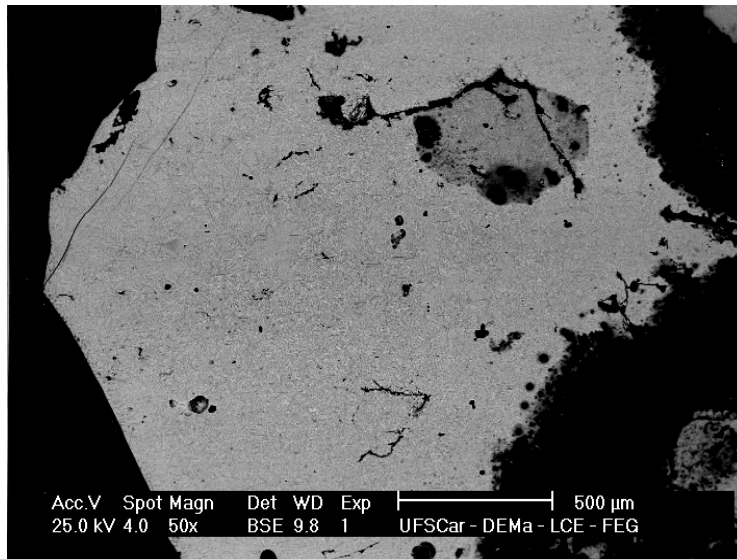


Figura 5.10. Vista da extremidade radial da amostra cilíndrica.

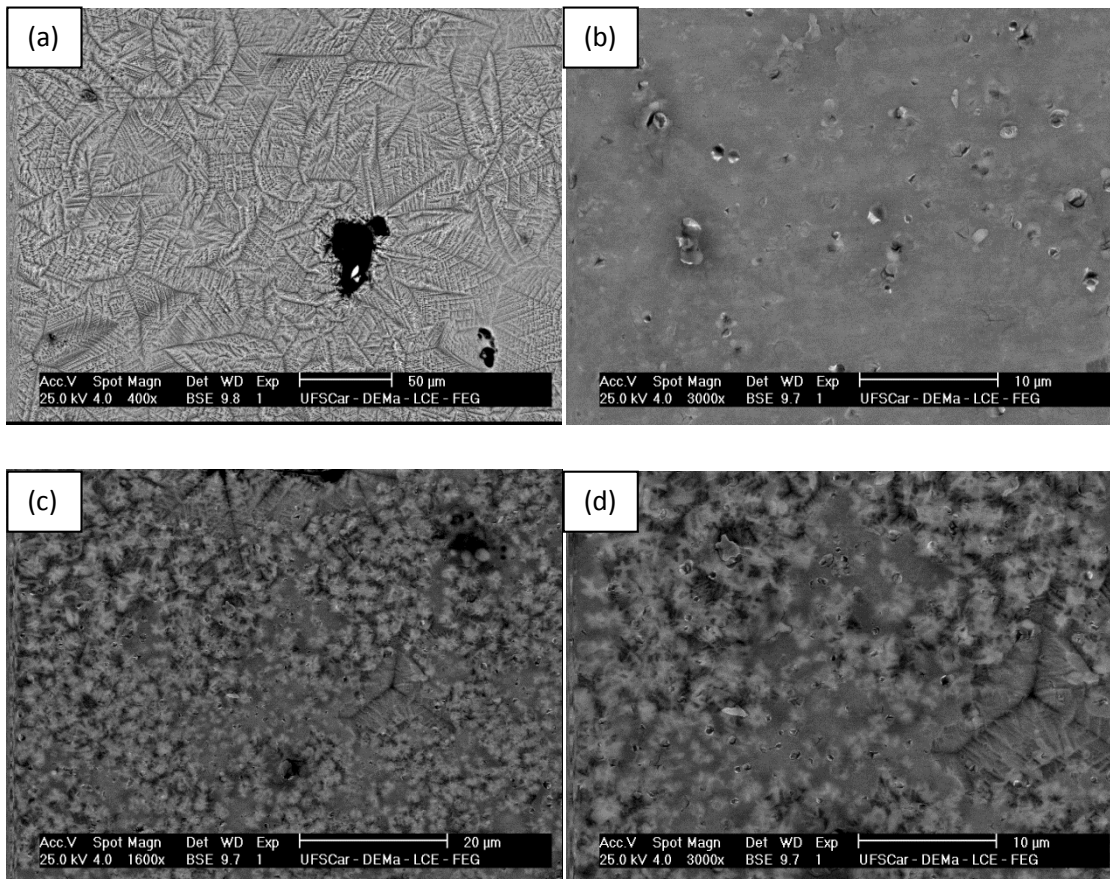


Figura 5.11. (a) Micrografia do centro da amostra cilíndrica, com magnitude de 400x, (b) próxima à borda, com magnitude de 3000x, (c) outra região da borda, com magnitude de 1600x e (d) na mesma região, com magnitude de 3000x.

Houve formação de fase amorfa nos arredores da amostra, como era esperado. No entanto, em outra região da borda foi identificado estruturas cristalinas, figura 5.11(c) e 5.11(d). Assim como ocorreu com a composição de $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$, o DRX indicou a presença da fase intermetálica $Ca_2Mg_6Zn_3$.

5.2.3 $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$

A composição $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ apresenta o termograma da fita cristalina e amorfa de acordo com a figura 5.12.

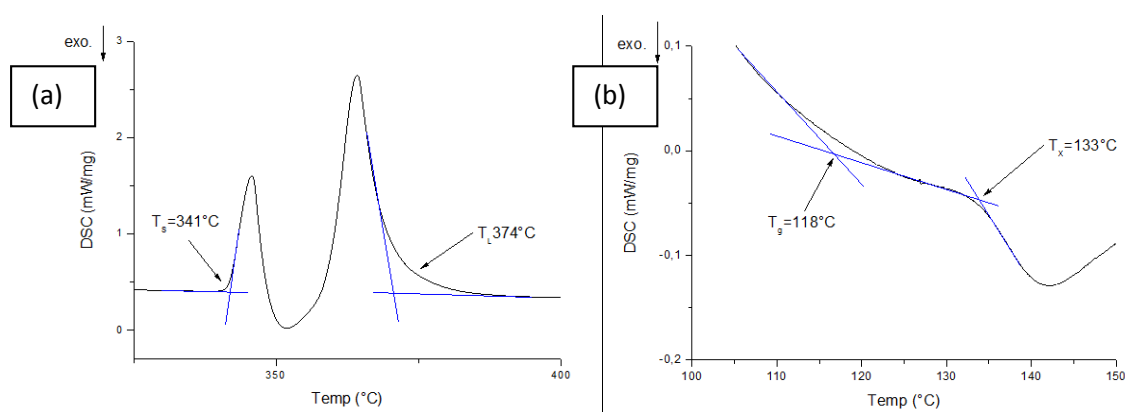


Figura 5.12. (a) Termogramas da amostra $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ em temperaturas elevadas e (b) Eventos térmicos, transição vítrea e de cristalização.

O termograma da figura 5.12(a) apresentou um pico endotérmico que inicia em 341°C e termina em 374°C , com um intervalo de solidificação de 33K. O termograma indica a temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização de 118°C e 133°C , respectivamente, com intervalo de líquido super-resfriado de 15K.

A figura 5.13 apresenta o padrão de difração de raios-X da fita e da cunha. A primeira figura, da fita, confirma a presença de estrutura amorfa através do

pico difuso, confirmada pela micrografia, na figura 5.13(b). A figura 5.13(c) mostra o padrão da região cristalina e apresenta picos de difração de estrutura cristalina referentes às fases Mg puro, MgZn e Mg_2Zn_{11} .

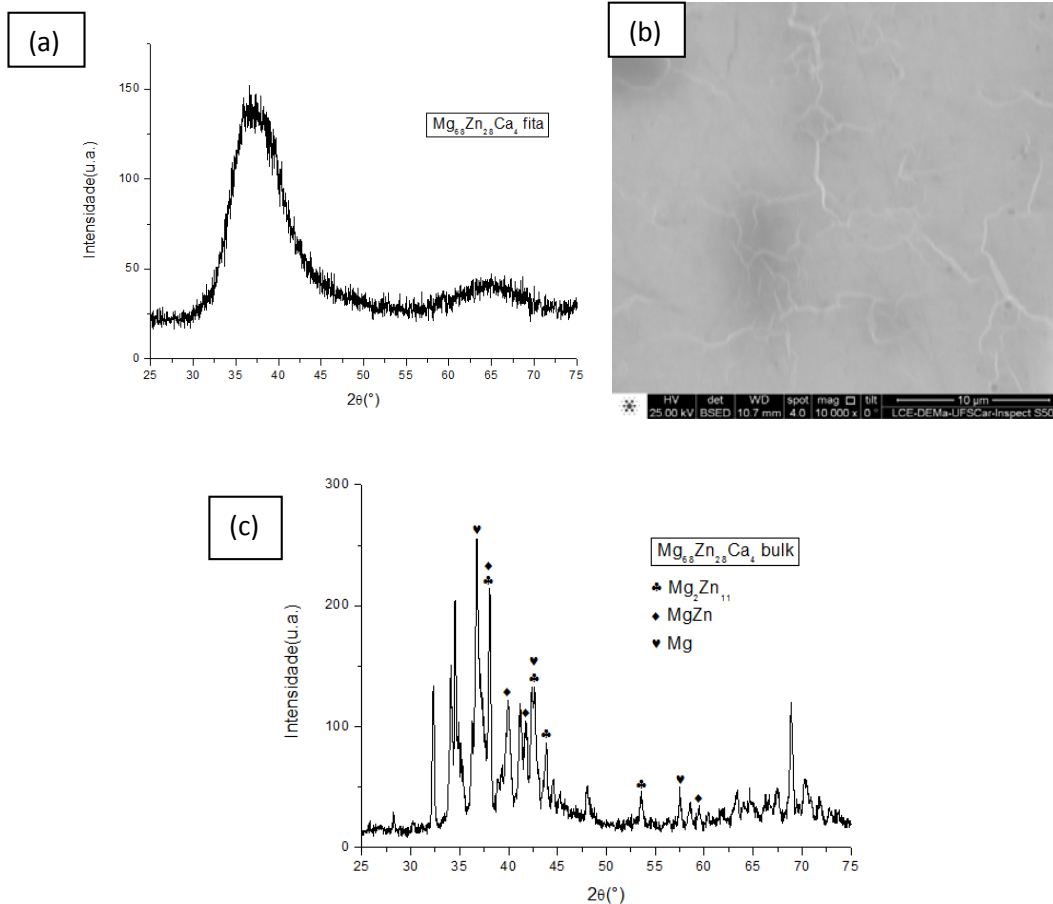


Figura 5.13. (a) Difratoograma da fita e (b) micrografia da fita, com aumento de 10000x e (c) difratoograma da cunha da liga $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$.

Pelas análises das micrografias da figura 5.14, observa-se que na região de espessura próxima a 2,7mm a estrutura está parcialmente amorfa, e que começam a surgir alguns grãos dendríticos na estrutura.

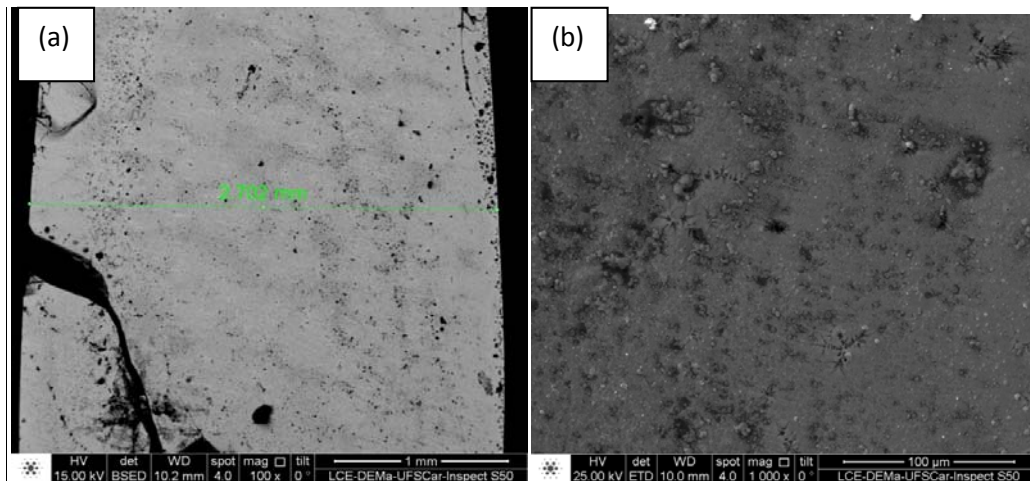


Figura 5.14. Micrografia da cunha em espessura de, aproximadamente, 2,7mm em magnitudes de (a)100x e (b)1000x.

A figura 5.15 mostrou grande homogeneidade da amostra cilíndrica na superfície radial.

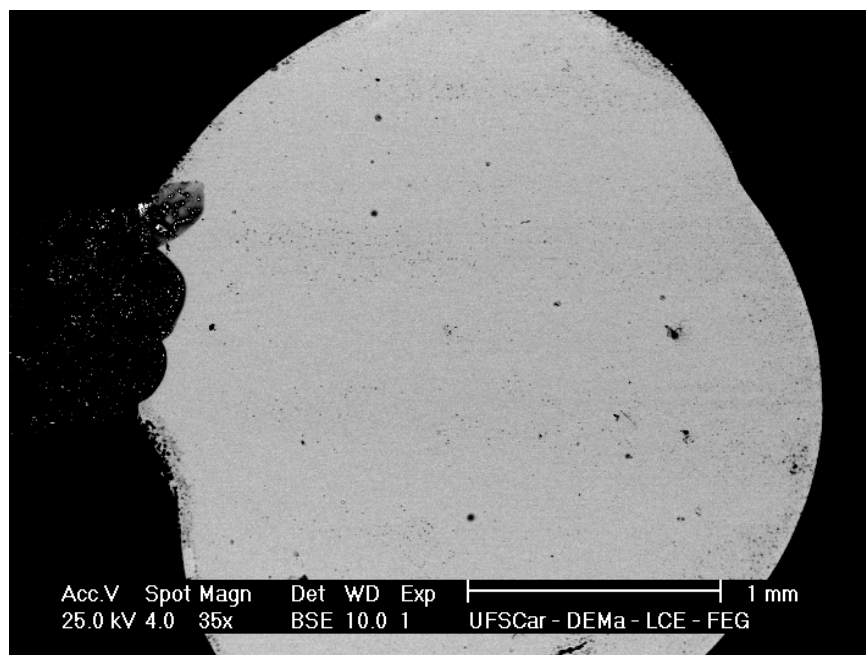


Figura 5.15. Vista da extremidade radial da amostra cilíndrica.

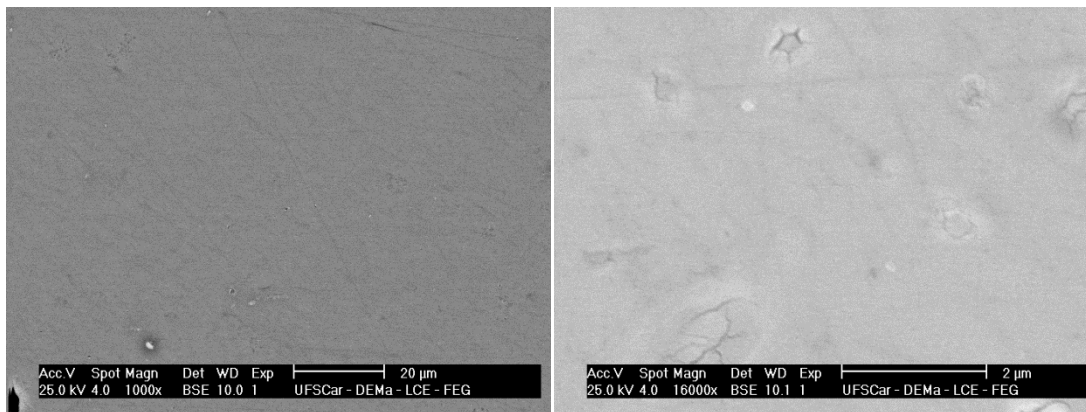


Figura 5.16. (a) Micrografia do centro da amostra cilíndrica, com magnitude de 1000x e (b) próxima à borda, com magnitude de 16000x.

Para esta composição não houve formação de estrutura cristalina, desde o centro (figura 5.16(a)) até a borda da extremidade radial (figura 5.16(b)).

5.2.4 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$

Por último, tem-se a composição $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$. Os termogramas da fita cristalina e amorfa se encontram na figura 5.17.

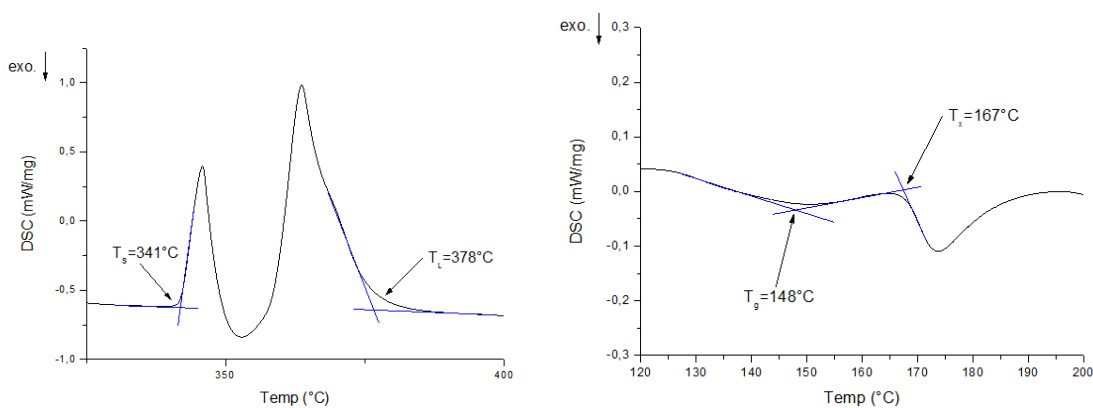
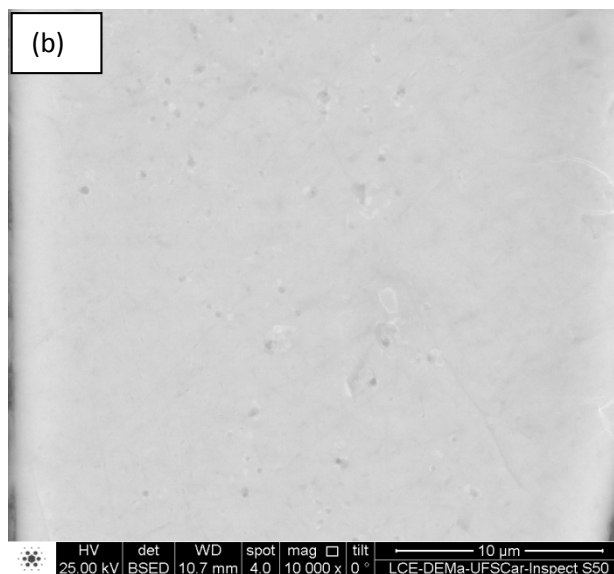
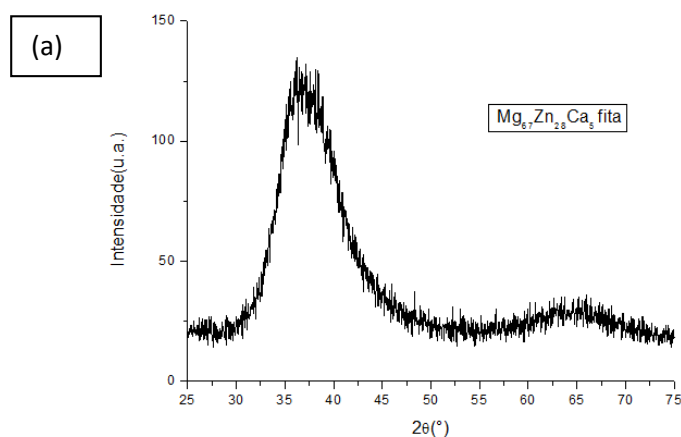


Figura 5.17. (a) Termogramas da amostra $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ em temperaturas elevadas e (b) Eventos térmicos, transição vítrea e de cristalização.

O termograma da figura 5.17(a) apresentou um pico endotérmico que inicia em 341°C e termina em 378°C, com um intervalo de solidificação de 37K. O termograma indica a temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização de 148°C e 167°C, respectivamente, com intervalo de líquido super-resfriado de 19K.

A figura 5.18 apresenta o padrão de difração de raios-X da fita e da cunha. A figura 5.18(a), da fita, confirma a presença de estrutura amorfa através do pico difuso assim como a micrografia da figura 5.18(b). A figura 5.18(c) mostra o padrão da região cristalina e apresenta picos de difração de estrutura cristalina referentes às fases Mg puro, MgZn, Mg₂Zn₁₁, CaMg₂.



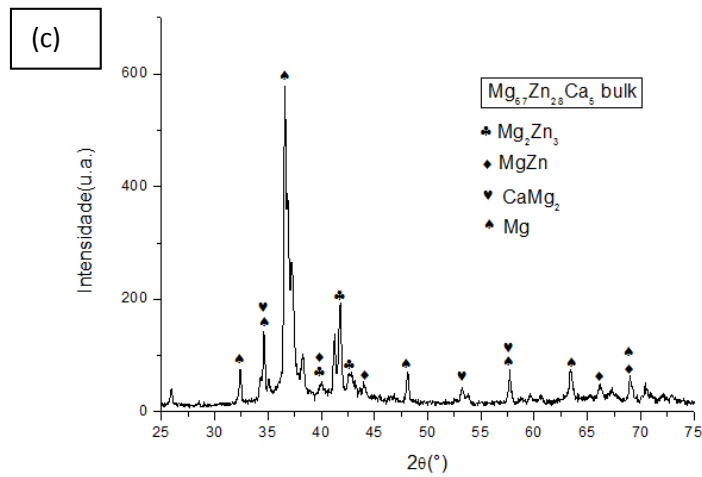


Figura 5.18. (a) Difratoograma da fita e (b) micrografia da fita, com aumento de 10000x e (c) difratograma da cunha da liga $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$.

As análises da micrografia da cunha sugerem que houve grande formação de amorfo na amostra, atingindo em até 2,7mm de espessura, vista na figura 5.19.

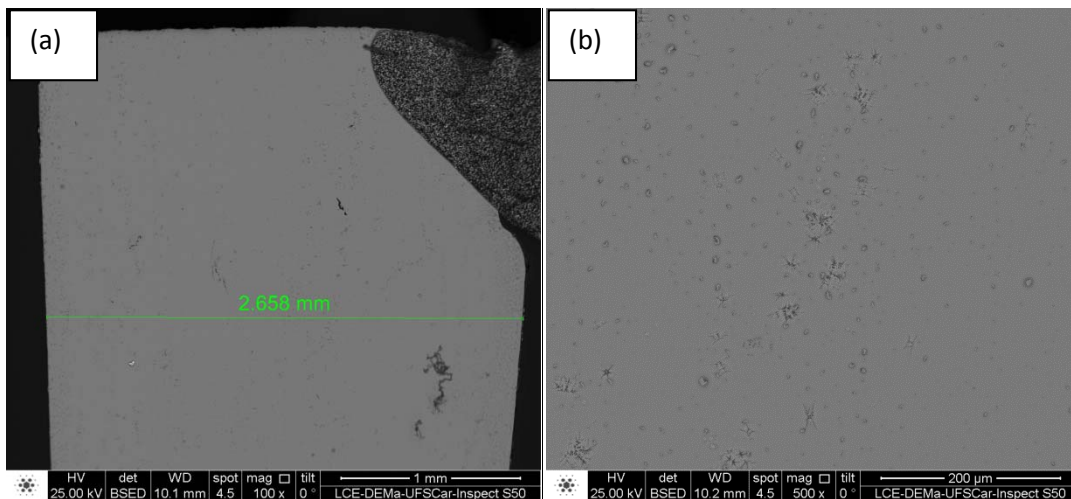


Figura 5.19. Micrografia da cunha em espessura de, aproximadamente, 2,7mm em magnitudes de (a)100x e (b)500x.

A partir da espessura indicada observa-se o início da nucleação de algumas dendritas isoladas. Na, espessura de 3,0mm, observa-se que a microestrutura está completamente cristalina no centro da amostra, conforme figura 5.20.

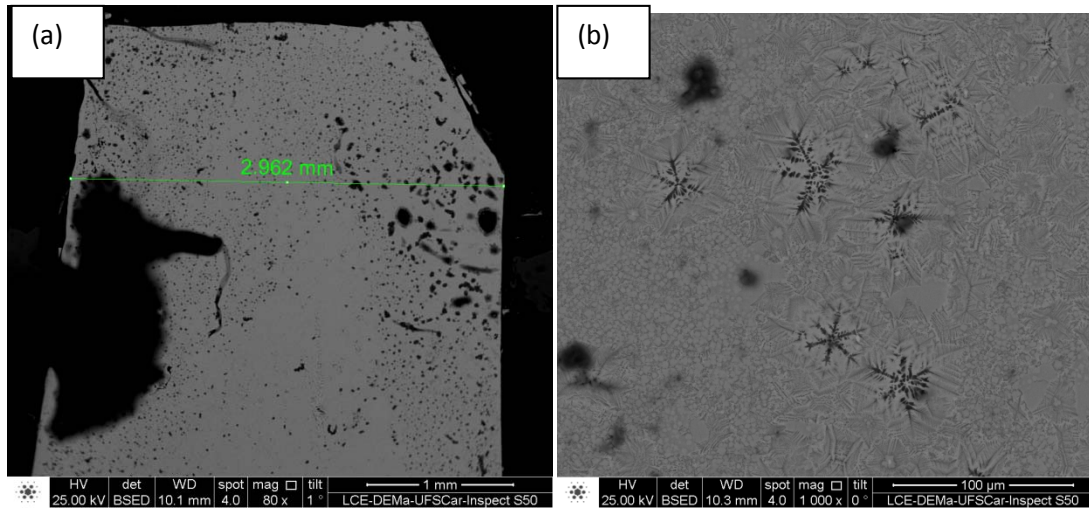


Figura 5.20. Micrografia da cunha em espessura de, aproximadamente, 3,0mm em magnitudes de (a) 80x e (b) 1000x.

A micrografia da amostra cilíndrica, figura 5.21, mostra algumas regiões nas bordas que apresentam uma fase cristalina mais fina, no centro do grão a coloração é mais escura, o que sugere a hipótese de uma fase de alto ponto de fusão atuar como substrato para nucleação.

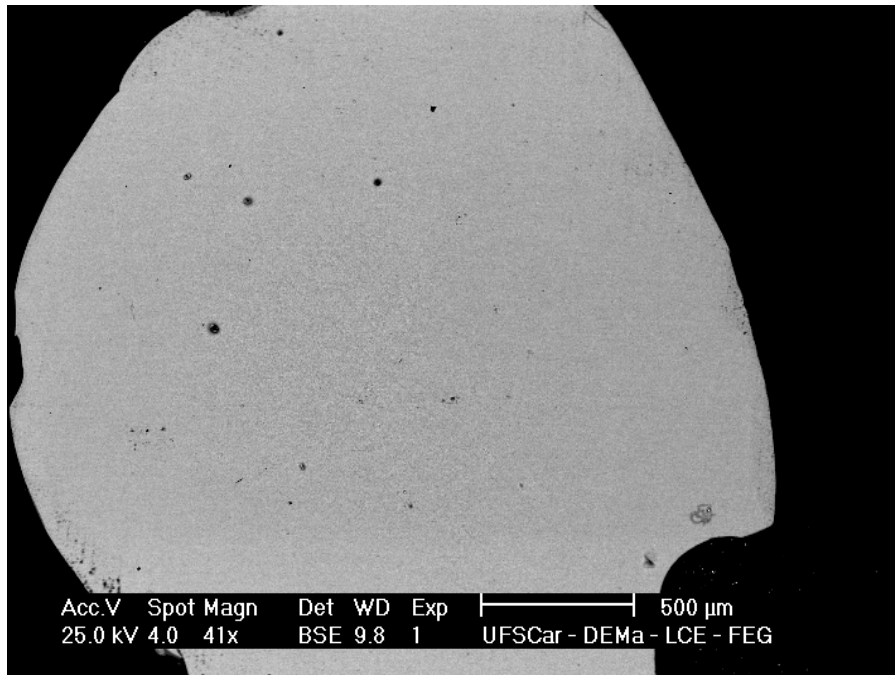


Figura 5.21. Vista da extremidade radial da amostra cilíndrica da liga $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$.

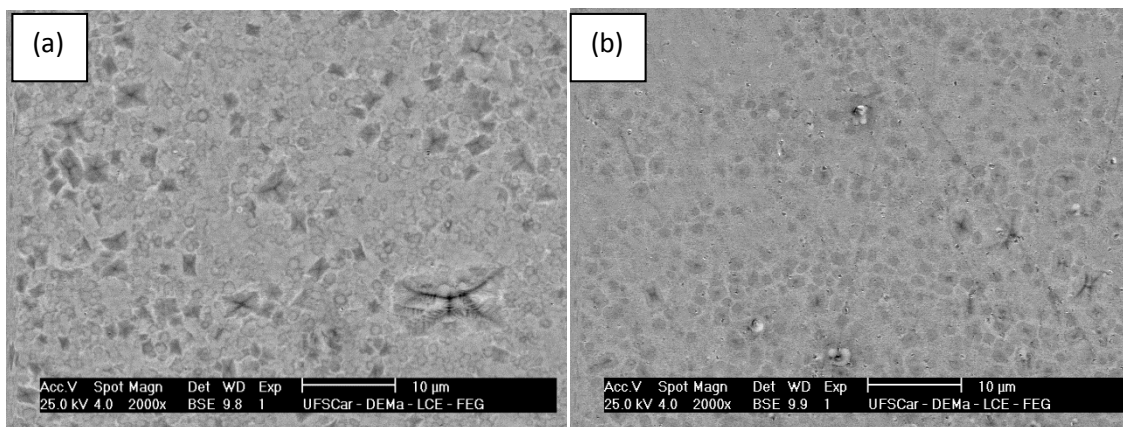


Figura 5.22. (a) Micrografia do centro da amostra cilíndrica, com magnitude de 2000x e (b) próxima à borda, com magnitude de 2000x.

A figura 5.22(b) assemelha-se à figura 5.6(b). A possível explicação é a mesma, a hipótese da existência de fases com alto ponto de fusão, no caso, o $CaMg_2$ com $711^\circ C$ [50], atua como substrato para nucleação heterogênea.

A análise das quatro composições mostrou que a metodologia de processamento foi eficiente, com a indicação de presença de fase amorfa em

todas. Segundo a literatura [23], intervalo de temperatura do líquido super-resfriado possui uma relação linear com a taxa de resfriamento, quanto menor for o ΔT_x , maior deverá ser R_c . As composições possuem valores indicados na tabela 5.3, o que indica que a taxa de resfriamento é da ordem de 10^4K/s e o uso do molde de cobre é eficiente em atingir altas taxas de resfriamento. Além disso, o intervalo de fusão é um parâmetro importante para analisar a TFA. Todas as amostras são próximas do eutético, no entanto, as composições de $\text{Mg}_{68}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_4$ e $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ apresentaram maiores intervalos e fase amorfa em maior quantidade, a qual indica que a composição de maior TFA não necessariamente está sobre o ponto eutético.

As micrografias de MEV, tanto da cunha, quanto da amostra cilíndrica, indicam a profundidade de amorfo atingida de acordo com a composição, ou seja, identificar a influência do teor de cálcio em relação à TFA. Tal relação pode ser vista na tabela 5.3. Foi observado que teores de cálcio maiores melhoram a TFA; no entanto, segundo a literatura, valores maiores que 6at.% afetam negativamente a formação do amorfo[37].

Foi observado também que as micrografias da amostra cilíndrica formaram uma fase cristalina onde se esperava uma fase amorfa. A análise de DRX indicou a presença de algumas fases de alto ponto de fusão, como o CaMg_2 e $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, com 711°C e 477°C [50], respectivamente. Nas composições que indicaram sua presença, regiões que supostamente deveriam ter fase amorfa formaram estruturas cristalinas com as mesmas características vistas no MEV, grãos com o centro mais escuro, indicando uma fase com elementos de menor Z, como o cálcio ($Z_{\text{Ca}}=20$), comparado com o zinco ($Z_{\text{Zn}}=30$). Essas fases intermetálicas podem estar atuando como substratos para nucleação heterogênea.

Tabela 5.3. Dados referentes à análise estrutural das composições.

	ΔT_x (°C)	ΔT (°C)	Profundidade de amorfo (mm)
Mg ₇₀ Zn ₂₈ Ca ₂	13	25	1,0
Mg ₆₉ Zn ₂₈ Ca ₃	21	24	1,7
Mg ₆₈ Zn ₂₈ Ca ₄	15	33	2,7
Mg ₆₇ Zn ₂₈ Ca ₅	19	37	2,7

5.3 Ensaio mecânico e análise de fratura

Os resultados do ensaio mecânico estão apresentados abaixo. Como as amostras a seguir variam os teores de cálcio, para as análises seguintes as composições serão denominadas como CaA-B, onde A é referente ao teor de cálcio para cada composição e B é o número da amostra.

5.3.1 Mg₇₀Zn₂₈Ca₂

Primeiramente, da liga de Mg₇₀Zn₂₈Ca₂ na figura 5.23.

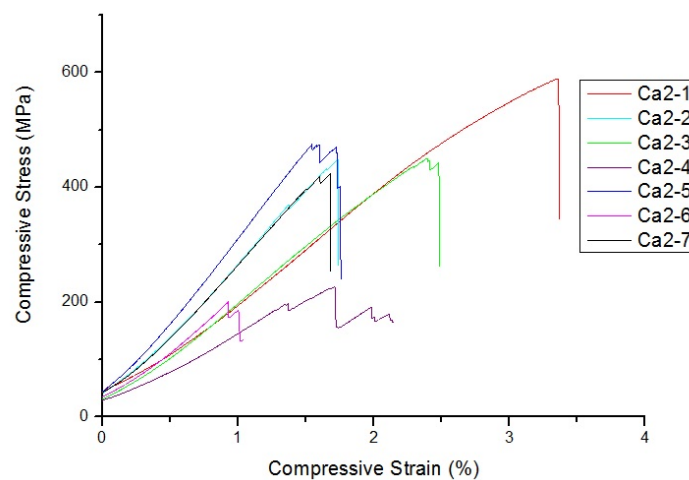


Figura 5.23. Ensaio mecânico de compressão convencional.

Esta liga apresentou valores de tensão de fratura à compressão em torno de 402,76MPa e 589,46MPa para cinco dos sete corpos de prova ensaiados. A média de tensão de fratura destes corpos de prova é de $461,6 \pm 65,9$ MPa. A variação pode ser atribuída ao preparo das amostras, que pode ter gerado extremidades não totalmente planas. Os corpos de prova Ca2-4 e Ca2-6 obtiveram resultados muito abaixo da média. Após o ensaio, foi constatado que havia formado poros no interior da amostra, o que favoreceu a fratura em valores de tensão muito baixos.

5.3.2 $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$

Para a composição de $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$, o resultado do ensaio segue a figura 5.24.

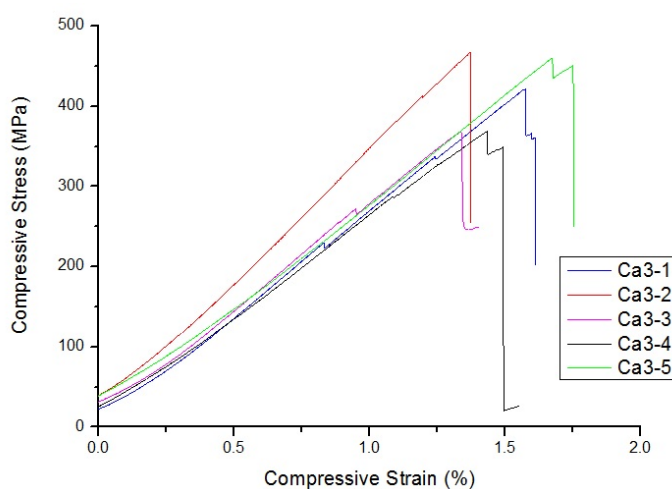


Figura 5.24. Ensaio mecânico de compressão convencional da liga $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$.

Esta liga apresentou valores de tensão de fratura em torno de 368,8MPa e 467,2MPa para todos os corpos de prova ensaiados. A média de tensão de fratura é de $415,5 \pm 45,6$ MPa.

Segundo a literatura, os valores dessa liga deveriam ser superiores aos valores de $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$ [37], no entanto seu valor se encontra muito abaixo do esperado. Desde a formação e crescimento de poros, como visto na figura 5.11(a), que reduzem drasticamente a resistência à compressão do corpo de prova.

5.3.3 $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$

Para a liga $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$, as curvas de ensaio mecânico estão na figura 5.25.

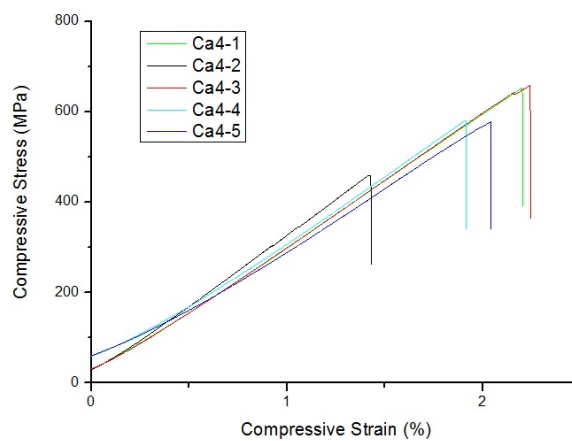


Figura 5.25. Ensaio mecânico de compressão convencional da liga $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$.

Esta liga apresentou valores de tensão de fratura em torno de 459,7MPa e 578,0MPa para todos os corpos de provas ensaiados. A média de tensão de fratura é de $486,4 \pm 80,5$ MPa.

5.3.4 Mg₆₇Zn₂₈Ca₅

Para a liga Mg₆₇Zn₂₈Ca₅, as curvas de ensaio mecânico estão na figura 5.26.

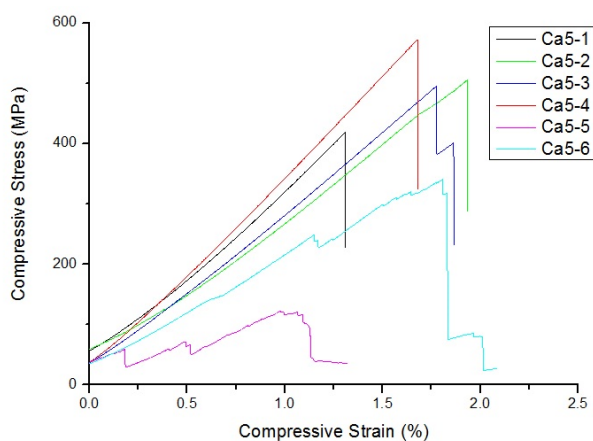


Figura 5.26. Ensaio mecânico de compressão convencional da liga Mg₆₇Zn₂₈Ca₅.

Esta liga apresentou valores de tensão de ruptura em torno de 419,0MPa e 573,0MPa para quatro dos seis corpos de prova ensaiados. A média dessas tensões foi de $498,5 \pm 63,1$ MPa.

As amostras Ca5-5 e Ca5-6 apresentaram valores muito baixos devido à presença de poros internos, que foram descobertos após o ensaio mecânico.

5.4 Análise de Fratura

Após os ensaios mecânicos, foram realizadas análises de fratura por MEV. Para sua realização, foram selecionadas as amostras que apresentaram maior área de fratura.

Primeiro será feita a análise das amostras de Mg₇₀Zn₂₈Ca₂ que pode ser visualizada na figura 5.27.



Figura 5.27. Vista geral da amostra fraturada $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$.

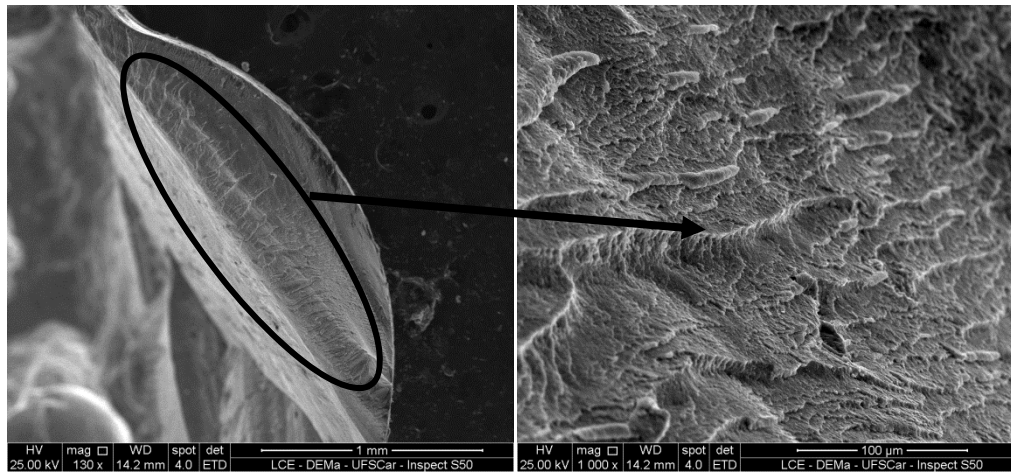


Figura 5.28. Facetas de clivagem da amostra de $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$.

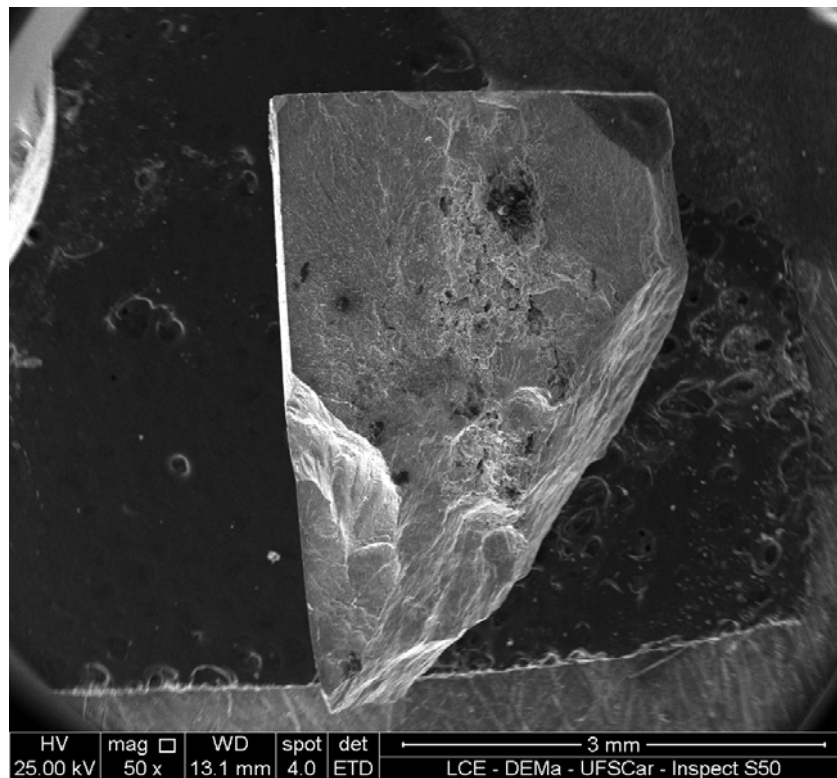


Figura 5.29. Amostra fraturada de Mg₇₀Zn₂₈Ca₂.

A figura 5.28, mostra as facetas de clivagem que indicam que houve fratura frágil. Também demonstram que não houve formação de estrutura amorfa nas regiões analisadas.

É possível observar na figura 5.29 o ângulo em que ocorreu a fratura se encontra próximo a 45°, típico de fratura em um material frágil submetido à compressão.

Observando-se nas figuras 5.30, em uma maior magnificação, observa-se que o mecanismo de fratura é por clivagem.

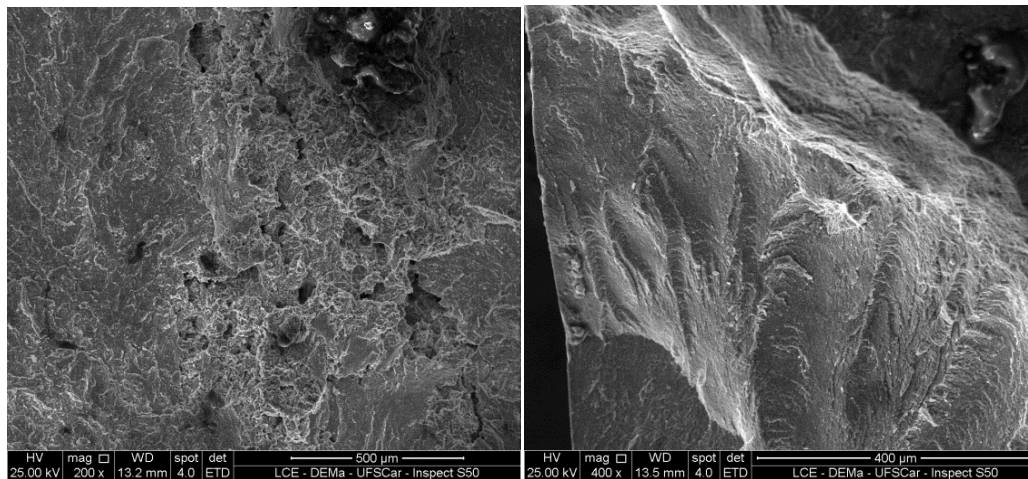
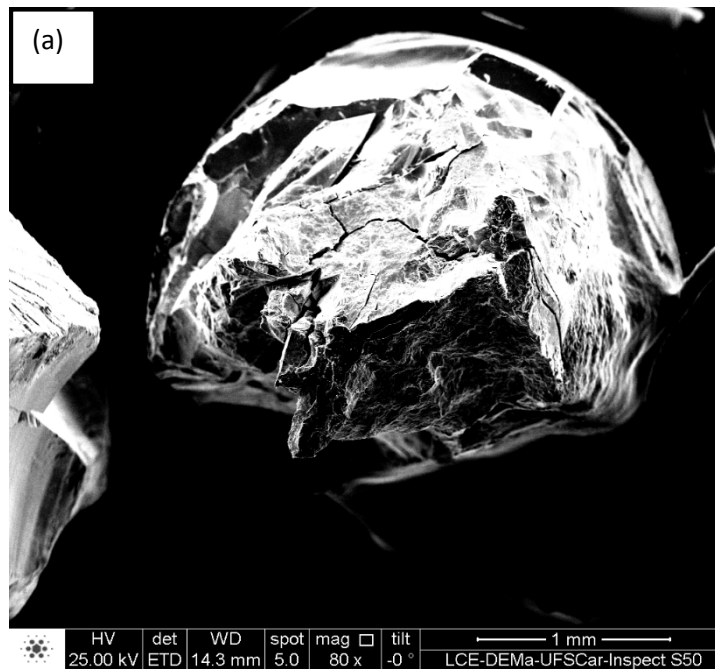


Figura 5.30. Regiões fraturas por clivagem.

Na figura 5.31, é mostrado as superfícies de fratura de duas amostras de $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$.



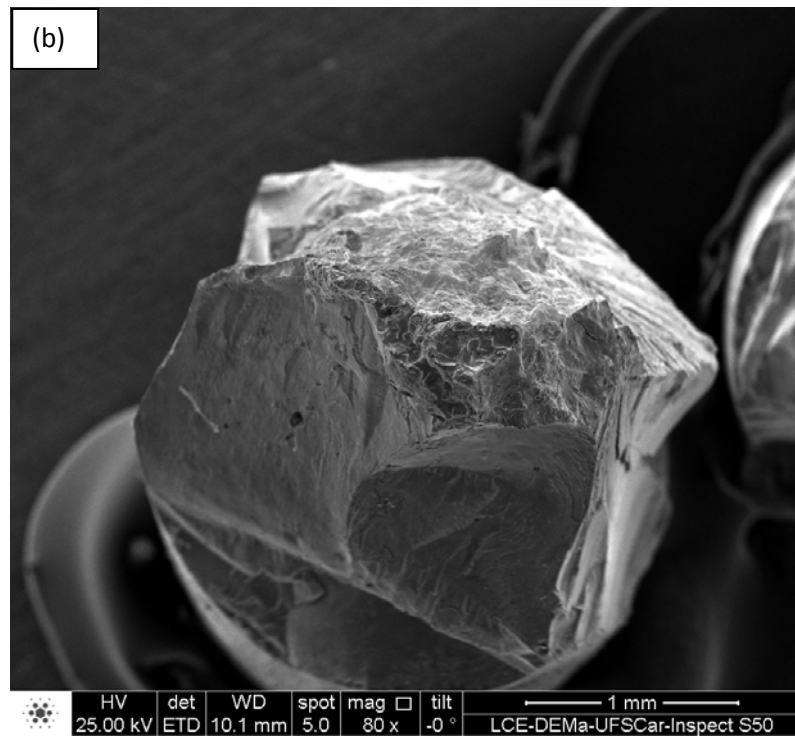
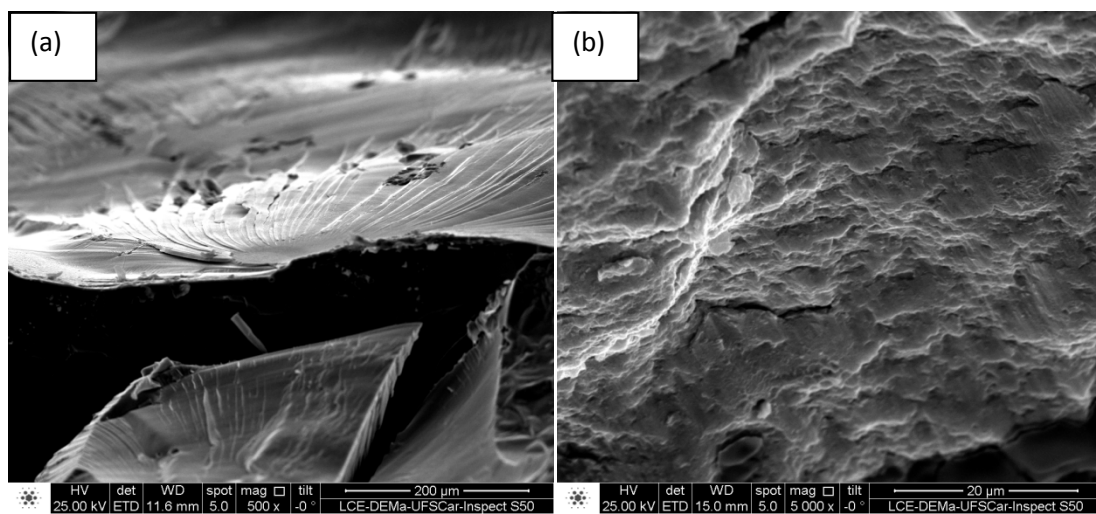


Figura 5.31. Corpos de prova fraturadas da liga $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$.

Assim como visto na composição de $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$, a fratura ocorreu por mecanismo de clivagem. Em um maior aumento, é possível observar a superfície, figura 5.32.



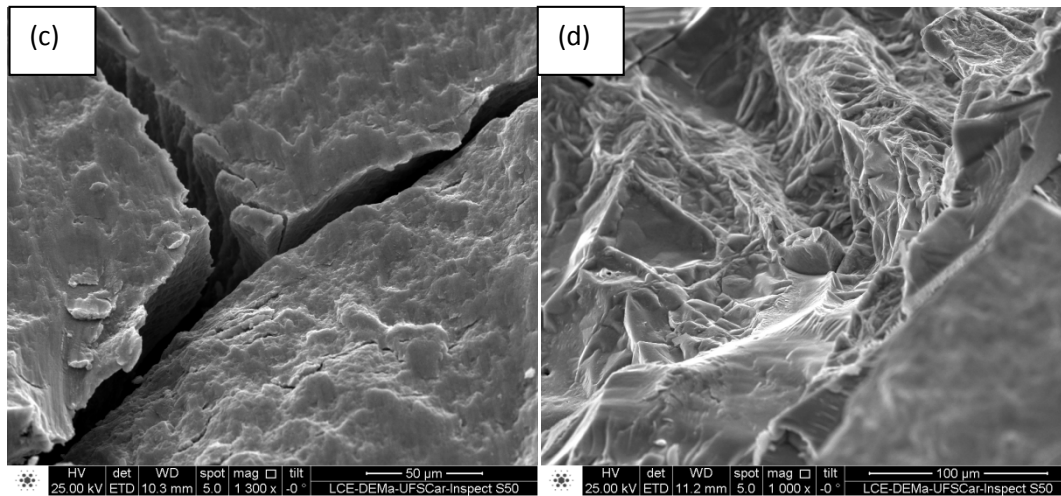


Figura 5.32. Referentes à figura 5.31(a). (a) e (b) Clivagem. (c) Clivagem e trinca. (d) Formação de poro.

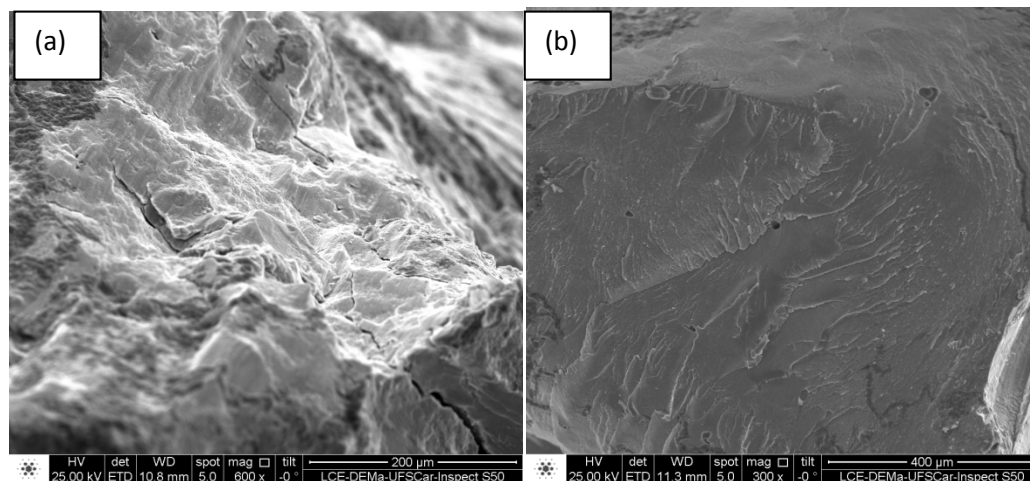


Figura 5.33. Referentes à figura 5.31(b). (a) Clivagem e trinca na região inferior à direita. (b) Clivagem.

Pela figura 5.32(c) e 5.33(a), nota-se a presença de uma trinca anterior ao ensaio mecânico, o que favorece um menor valor de resistência mecânica, o que corrobora com os valores de ensaio de compressão visto para essa composição, figura 5.24. E pela figura 5.32(d), a presença de um poro relativamente grande. As regiões com trincas e poros são iniciadoras de fratura por mecanismo de clivagem.

Na figura 5.34, é mostrado as superfícies de fratura de amostra $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$.

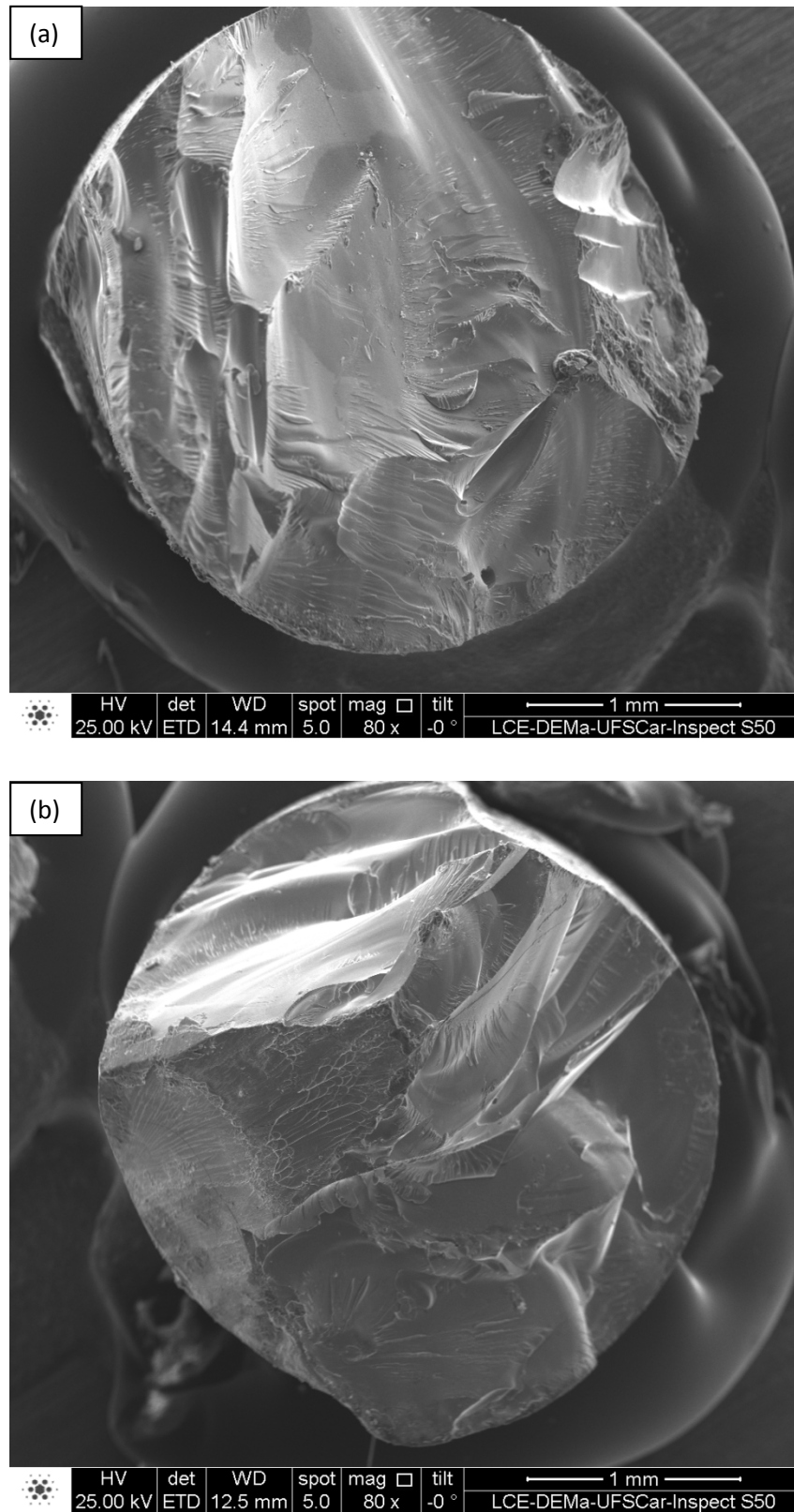


Figura 5.34. Corpos de prova fraturadas da liga $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$.

Os mecanismos de fratura ocorreram por outros mecanismos, pois a estrutura do corpo de prova da figura 5.34 se encontra amorfizada do centro as extremidades radiais do corpo de prova para o ensaio mecânico. Conforme as figuras 5.35 e 5.36, a uma magnificação maior, conclui-se que a superfície de fratura possui duas regiões (*smooth* e *vein patterns*) que correspondem às bandas de cisalhamento.

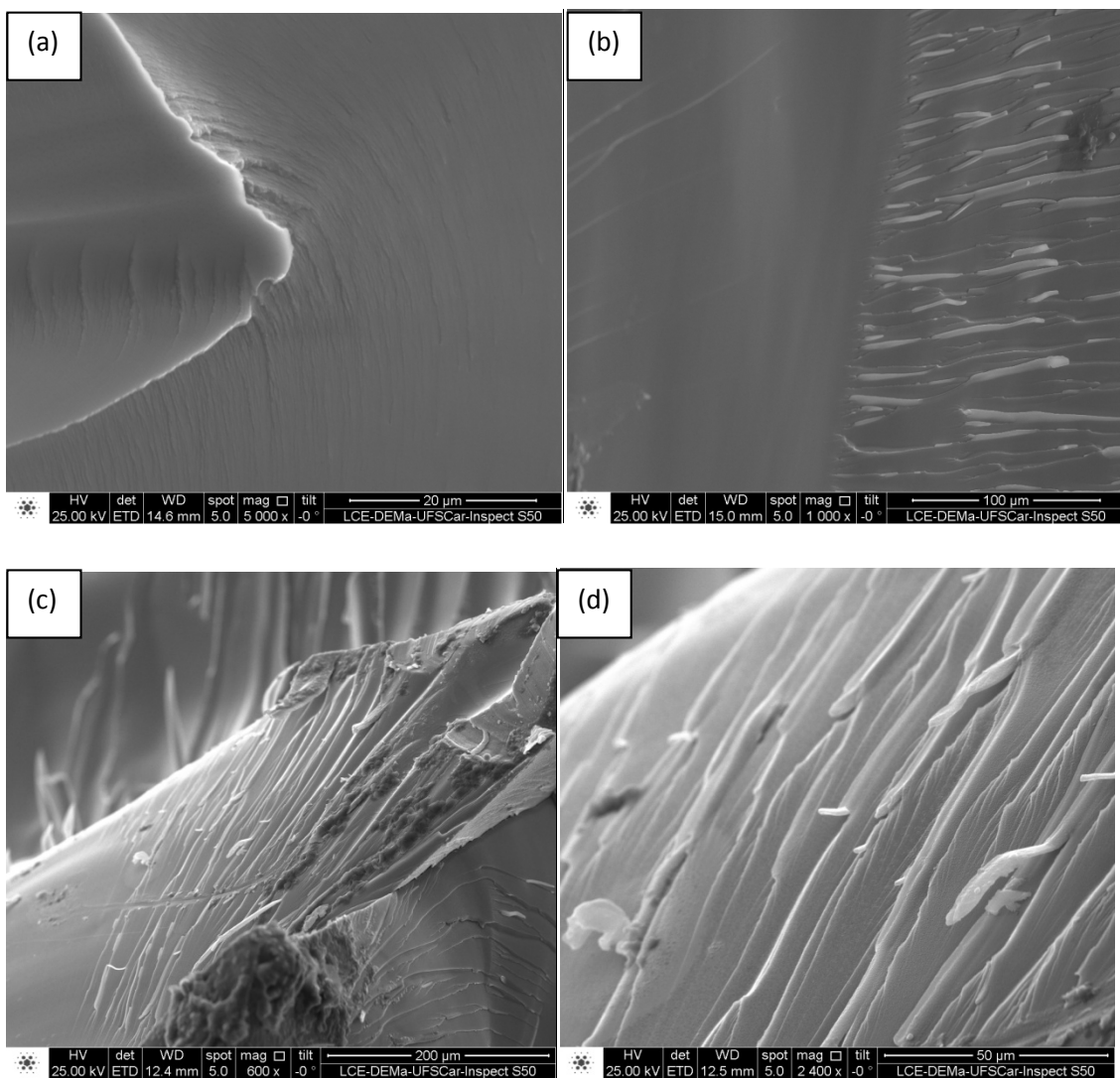


Figura 5.35. Região de *smooth patterns*.

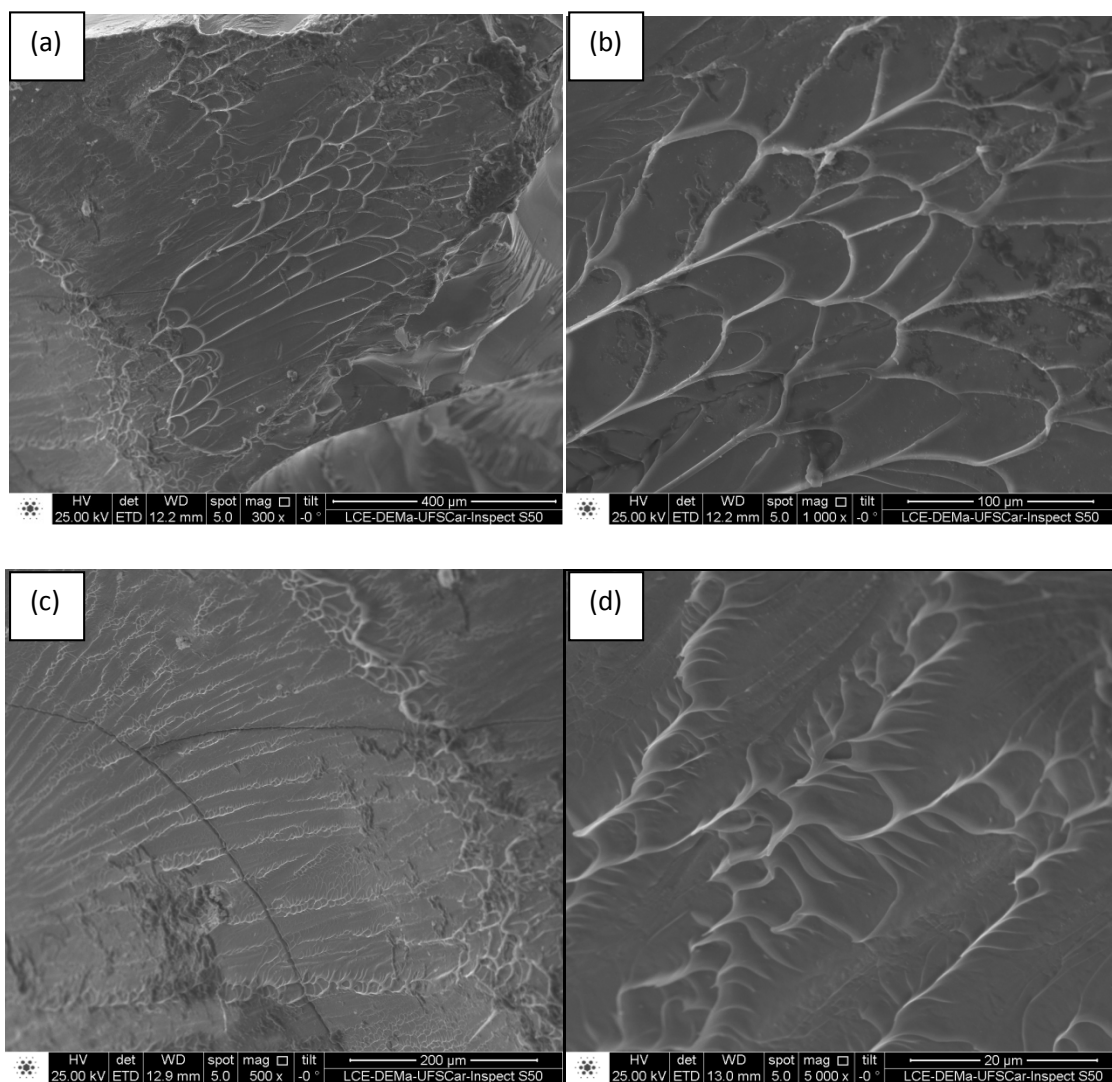


Figura 5.36. Região de *vein patterns* (padrão venoso).

Na figura 5.35 e 5.36 nota-se o padrão suave e venoso, respectivamente, formado na superfície da fratura.

Na figura 5.37, é mostrado a superfície de fratura de amostra $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$.

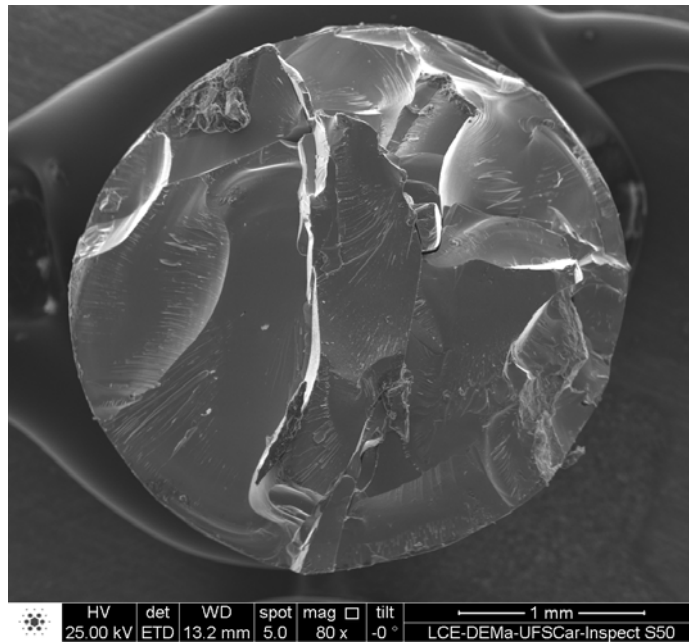


Figura 5.37. Corpo de prova fraturada a liga Mg₆₇Zn₂₈Ca₅.

Assim como na liga anterior, o mecanismo de fratura ocorreu por bandas de cisalhamento. Entretanto, não houve a formação de padrão venoso na amostra.

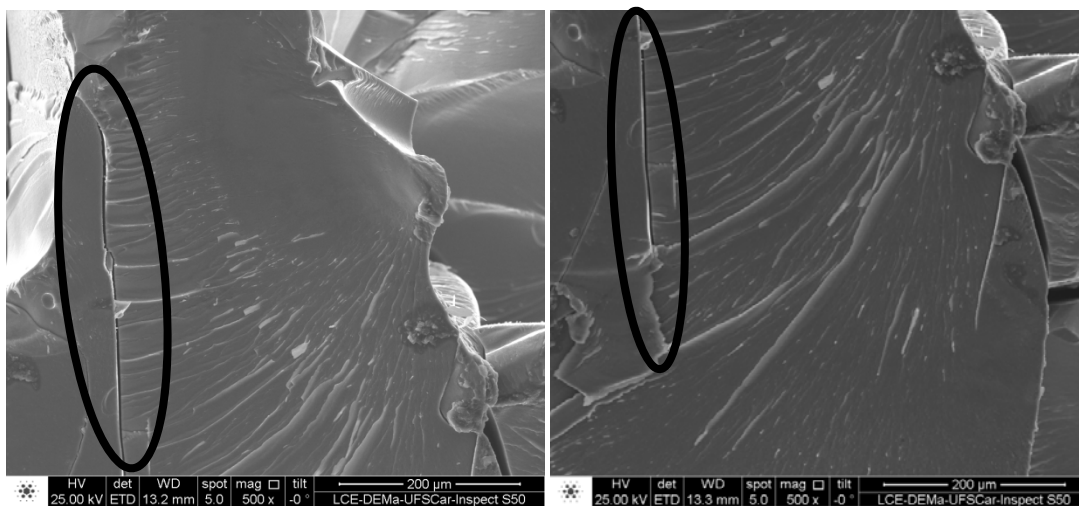


Figura 5.38. Região de *smooth patterns*.

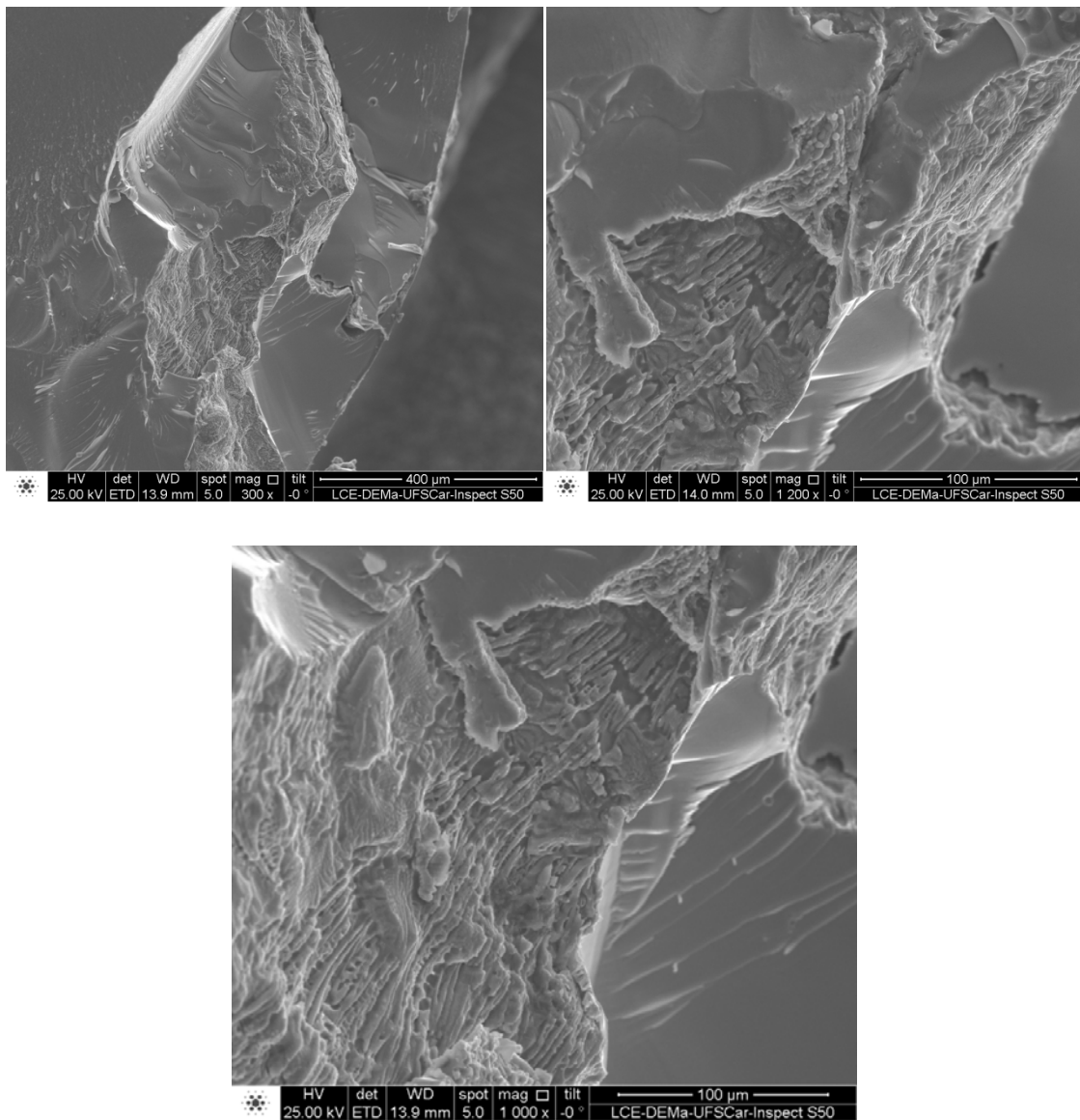


Figura 5.39. Poros no centro do corpo de prova.

Ao contrário do que ocorre normalmente, a amostra não fraturou a 45° do eixo longitudinal da amostra, mas em vários planos. É possível que a presença de poros, microporos e trincas, ressaltadas na figura 5.38 e 5.39, estejam atuando como concentradores de tensão, causando a fratura da amostra em várias direções. Segundo os resultados de Zhao [41], algumas regiões suaves correspondem exatamente as regiões com trincas antes da falha. E, mesmo quando ocorre a formação de padrão venoso, a presença de trincas interrompe a sua continuidade e surge uma nova região suave.

Tabela 5.4. Dados referentes ao ensaio mecânico e a análise de falhas.

	$\sigma_{f\text{mín}}$ (MPa)	$\sigma_{f\text{máx}}$ (MPa)	$\sigma_{f\text{médio}}$ (MPa)	Mecanismo de fratura
Mg ₇₀ Zn ₂₈ Ca ₂	402	589	462	Clivagem
Mg ₆₉ Zn ₂₈ Ca ₃	368	467	415	Clivagem
Mg ₆₈ Zn ₂₈ Ca ₄	459	578	486	Bandas de Cisalhamento
Mg ₆₇ Zn ₂₈ Ca ₅	419	573	498	Bandas de Cisalhamento

O ensaio de compressão convencional revelou que o aumento do teor de cálcio favorece o aumento da resistência à fratura. No caso da composição de Mg₆₉Zn₂₈Ca₃, ter sido a menor, a razão é a presença de trincas e grandes poros localizados no interior da amostra, revelados apenas após o ensaio mecânico.

Uma das razões desse aumento de resistência mecânica é o mecanismo de fratura de cada corpo de prova que é influenciado pelo tipo de microestrutura em quantidade majoritária de cada um. As amostras de Mg₇₀Zn₂₈Ca₂ e Mg₆₉Zn₂₈Ca₃ possuem baixa profundidade de amorfo comparadas com o diâmetro do corpo de prova, o que favorece a formação de uma estrutura cristalina. O mecanismo de fratura que causou o colapso foi por clivagem. No caso dos corpos de prova (amostras cilíndricas) de Mg₆₈Zn₂₈Ca₄ e Mg₆₇Zn₂₈Ca₅, apresentou a microestrutura praticamente amorfa, e o mecanismo de fratura foi por formação de bandas de cisalhamento.

5.5 Ensaio de Corrosão

Os ensaios de corrosão foram feitos nas amostras cilíndricas. Foram embutidas em resina polimérica e cortadas em forma de “moedas” e feita em cinco amostras. A figura 5.40 mostra as amostras prontas para realização do ensaio.

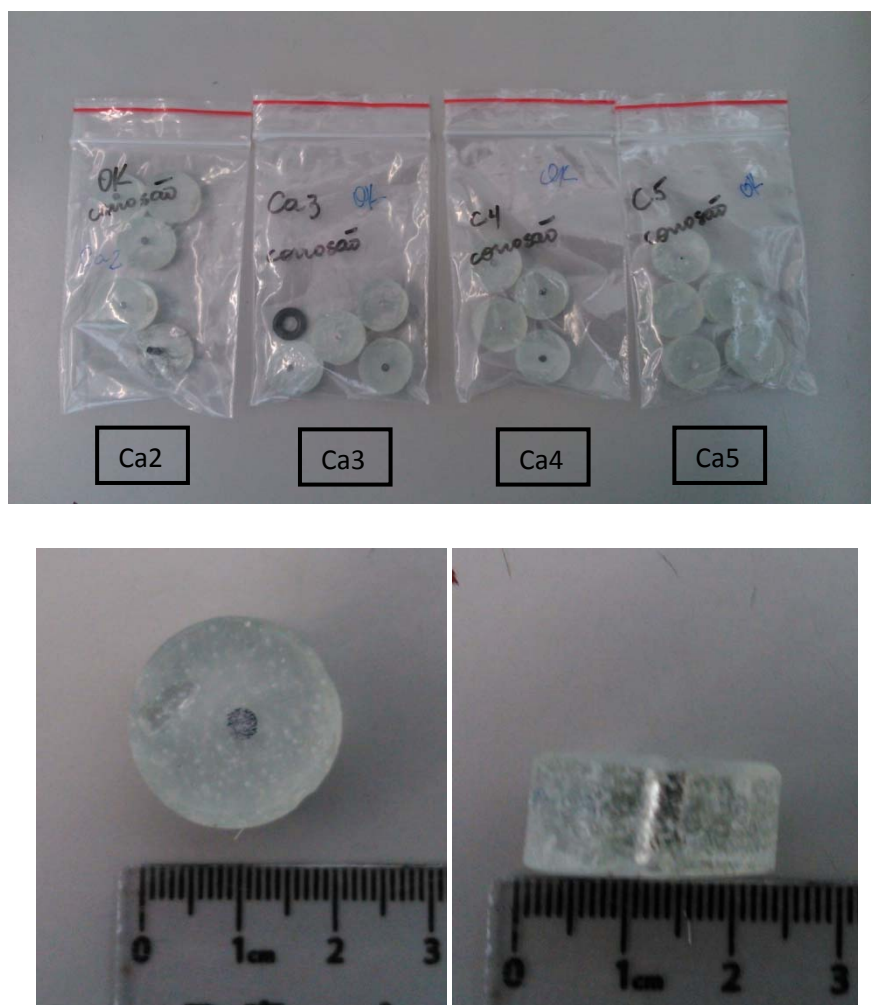


Figura 5.40. Amostras dos ensaios de corrosão a partir da amostra cilíndrica de diâmetro de 3mm.

5.5.1 Parâmetros de Corrosão

Uma característica importante para o estudo da corrosão de um metal em determinado meio é o potencial que o sistema adquire quando este é imerso no eletrólito (solução de Ringer). Tal potencial é conhecido como potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão (E^*). A alteração desse potencial, pela imposição de um potencial externo, é denominada polarização e, é na resposta do sistema ao potencial ou corrente aplicados que se baseiam as técnicas eletroquímicas. A imposição de um potencial maior que o potencial de corrosão é acompanhada por um aumento na taxa de dissolução do material, que se

traduz num aumento na densidade de corrente medida. Maiores valores de potencial de corrosão indicam maior resistência à corrosão, pois reduzem a força motriz para a oxidação.

O ensaio polarização potenciodinâmico teve como objetivo encontrar os valores de tensão e corrente de corrosão e comparar com os valores de outras ligas de acordo com a literatura. Os resultados estão a seguir.

5.5.2 $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$

Foram feitos três ensaios e os resultados se encontram na figura 5.41.

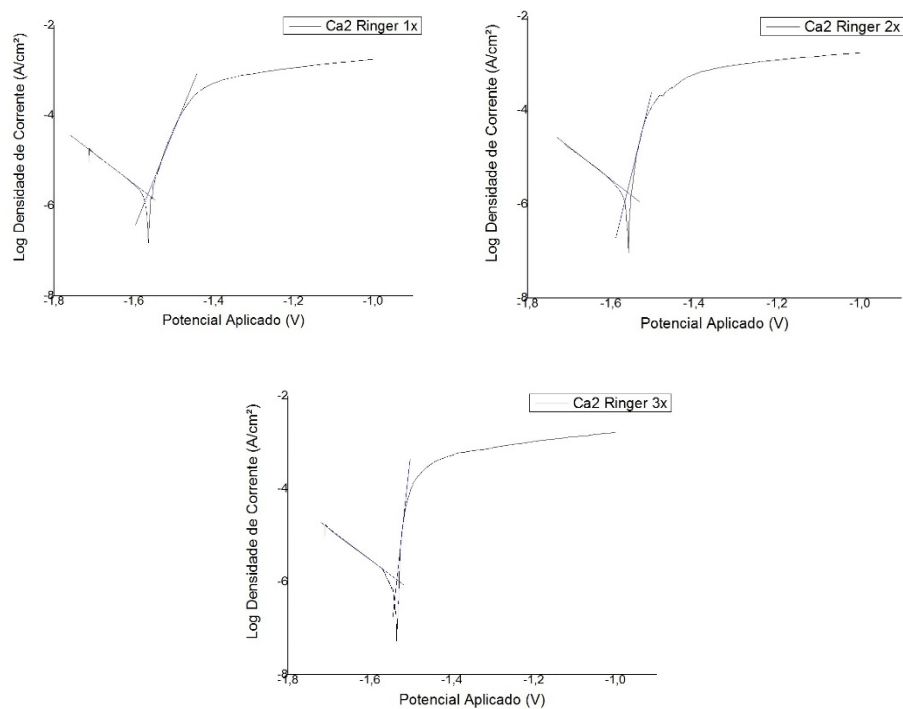


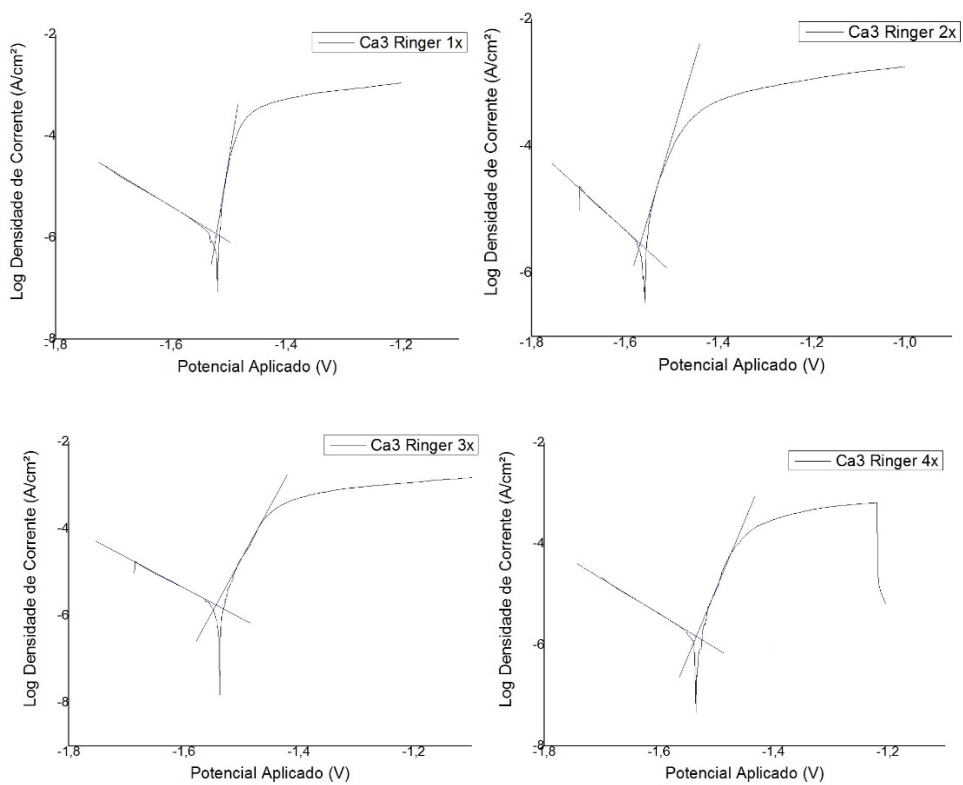
Figura 5.41. Ensaio realizado na amostra $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$.

Tabela 5.5. Valores experimentais dos potenciais de corrosão e da densidade de corrente e seu valor médio.

	Potencial de corrosão (mV)	Densidade de corrente (A/cm ²)	Potencial de corrosão médio (mV)	Densidade de corrente (μA/cm ²)
Ca2 Ringer 1x	-1560	$1,77828 \cdot 10^{-6}$		
Ca2 Ringer 2x	-1560	$1,8197 \cdot 10^{-6}$	-1550	1,5648
Ca2 Ringer 3x	-1530	$1,09648 \cdot 10^{-6}$		

5.5.3 Mg₆₉Zn₂₈Ca₃

Foram feitos cinco ensaios e os resultados se encontram na figura 5.42.



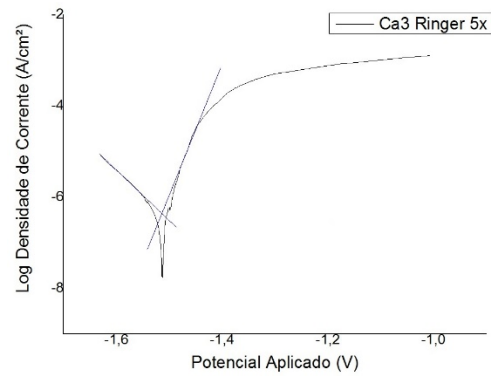


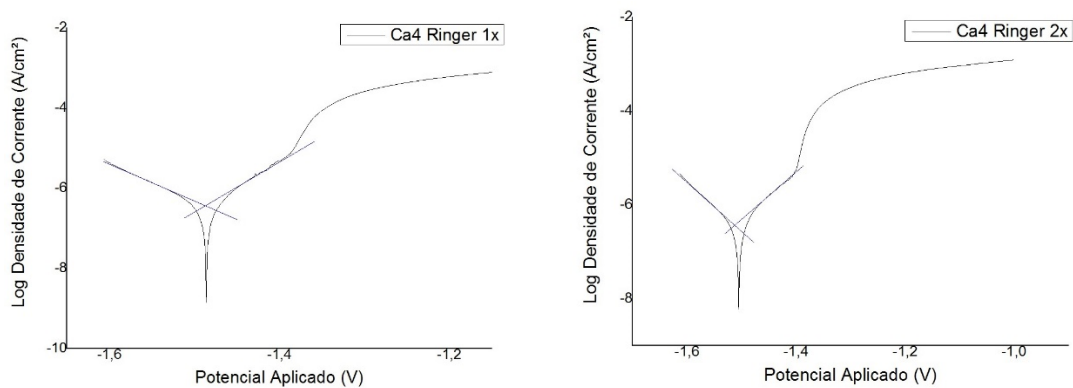
Figura 5.42. Ensaios realizados na amostra $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$.

Tabela 5.6. Valores experimentais dos potenciais de corrosão e da densidade de corrente e seu valor médio.

	Potencial de corrosão (mV)	Densidade de corrente (A/cm^2)	Potencial de corrosão médio (mV)	Densidade de corrente ($\mu A/cm^2$)
Ca3 Ringer 1x	-1520	$1,1749 \cdot 10^{-6}$		
Ca3 Ringer 2x	-1570	$2,88403 \cdot 10^{-6}$		
Ca3 Ringer 3x	-1540	$1,77828 \cdot 10^{-6}$	-1534	1,550566
Ca3 Ringer 4x	-1530	$1,47911 \cdot 10^{-6}$		
Ca3 Ringer 5x	-1510	$4,36416 \cdot 10^{-7}$		

5.5.4 $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$

Foram feitos quatro ensaios e os resultados se encontram na figura 5.43.



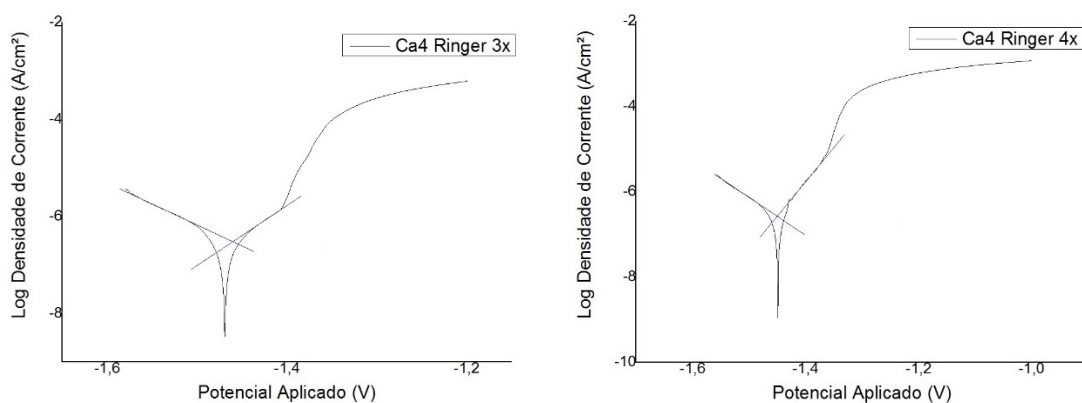


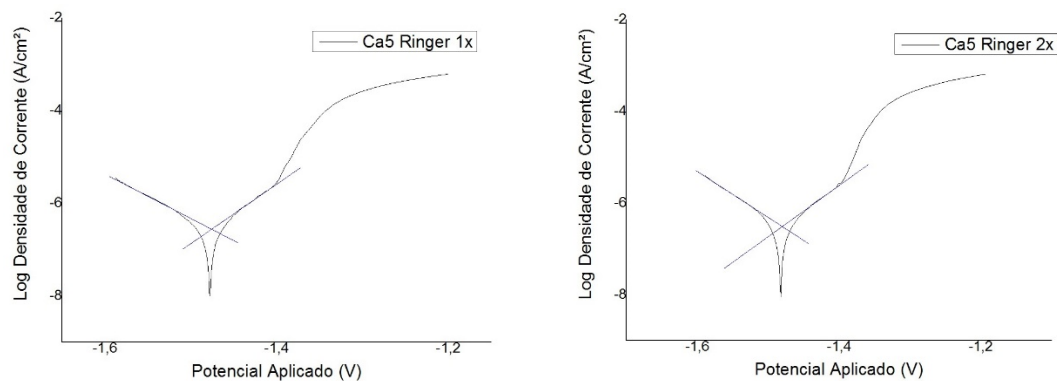
Figura 5.43. Ensaio realizado na amostra $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$.

Tabela 5.7. Valores experimentais dos potenciais de corrosão e da densidade de corrente e seu valor médio.

	Potencial de corrosão (mV)	Densidade de corrente (A/cm^2)	Potencial de corrosão médio (mV)	Densidade de corrente ($\mu A/cm^2$)
Ca4 Ringer 1x	-1490	$3,63078 \cdot 10^{-7}$	-1477,5	0,32644
Ca4 Ringer 2x	-1510	$3,71535 \cdot 10^{-7}$		
Ca4 Ringer 3x	-1460	$3,01995 \cdot 10^{-7}$		
Ca4 Ringer 4x	-1450	$2,69153 \cdot 10^{-7}$		

5.5.5 $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$

Foram feitos três ensaios e os resultados se encontram na figura 5.44.



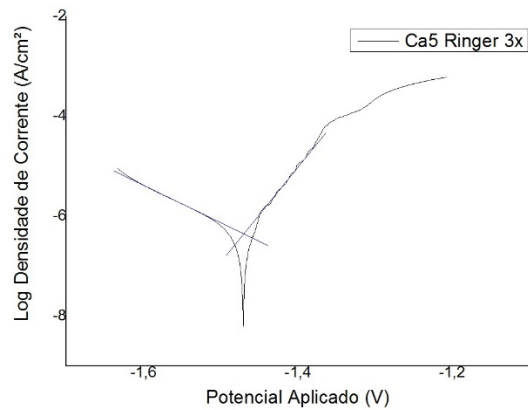


Figura 5.44. Ensaio realizado na amostra Mg₆₇Zn₂₈Ca₅.

Tabela 5.8. Valores experimentais dos potenciais de corrosão e da densidade de corrente e seu valor médio.

	Potencial de corrosão (mV)	Densidade de corrente (A/cm ²)	Potencial de corrosão médio (mV)	Densidade de corrente (μA/cm ²)
Ca5 Ringer 1x	-1480	2,69153*10 ⁻⁷		
Ca5 Ringer 2x	-1480	3,0903*10 ⁻⁷	-1476,67	0,33823
Ca5 Ringer 3x	-1470	4,36516*10 ⁻⁷		

Segundo o artigo apresentado por Jamesh [51], foi proposto uma liga de magnésio ZM21 (composição em wt. %: Zn: 2,03; Mn: 0,81; e Mg: 97,16) como candidata promissora para o desenvolvimento de implantes biodegradáveis. Neste trabalho foi feito o ensaio de polarização potenciodinâmico em solução de Ringer. Para analisar sua efetividade, foi comparado com o magnésio comercialmente puro (CP-Mg) sobre as mesmas condições. Os resultados dos ensaios feitos imediatamente após imersão em solução de Ringer e após 48 horas. Os resultados deste trabalho estão na figura 5.45 e na tabela 5.9.

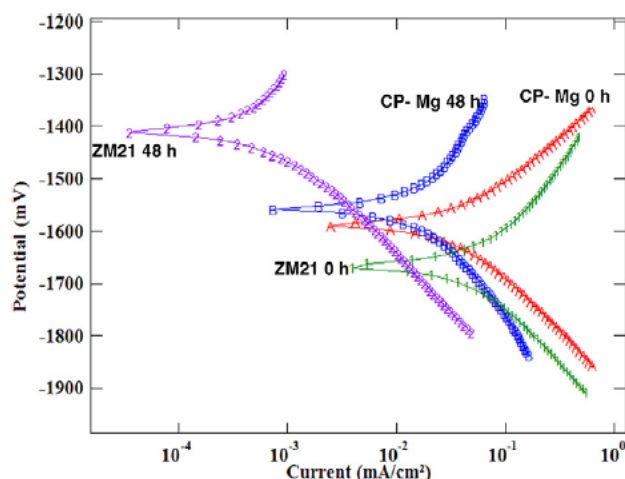


Figura 5.45. Curvas de polarização potenciodinâmica do CP-Mg e da liga de magnésio ZM21, feita imediatamente após a imersão em solução de Ringer e após 48 horas.

Tabela 5.9. Valores do potencial de corrosão e da densidade de corrente para CP-Mg e para a liga de magnésio ZM21, segundo Jamesh[51].

	Potencial de corrosão (mV)	Densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
ZM21 (0h)	-1669	41,7
ZM21 (48h)	-1411	0,19
CP-Mg (0h)	-1589	23,05
CP-Mg (48h)	-1558	7,5

Foram comparados os parâmetros de corrosão das ligas em relação à liga proposta pelo autor do artigo e pelo magnésio comercialmente puro e estão dispostos na figura 5.46.

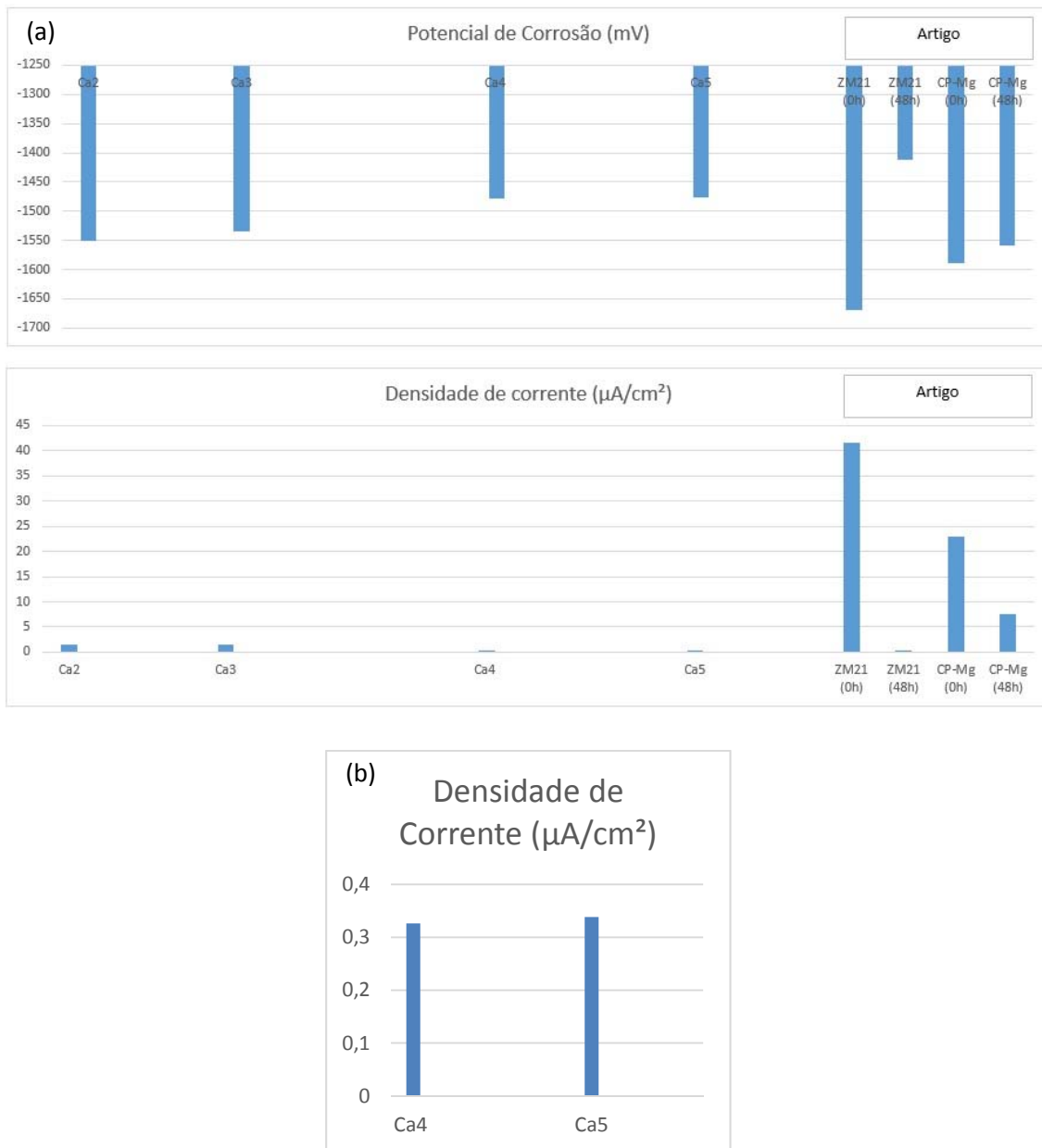


Figura 5.46. (a) Comparações entre os resultados das ligas $\text{Mg}_{72-x}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_x$ e do artigo de Jamesh [51] e (b) entre os valores de densidade de corrente entre Ca4 e Ca5, deste trabalho.

Os valores médios da densidade de corrente das ligas Ca4 e Ca5 foram relativamente próximas, com uma pequena vantagem da primeira em relação à segunda, conforme é visto na figura 74. Como ambas as correntes apresentam valores de potencial de corrosão e densidade de corrente próximos, define-se

que o ponto ótimo para o teor de cálcio está em torno de 4-5%at.Ca, resultados próximos aos obtidos por Danez [1].

Segundo o artigo [51], a liga ZM21 apresenta boa resistência à corrosão após 48 horas. Nas primeiras horas (ZM21 0h), a densidade de corrente é extremamente alta, o que, pela aplicação que se espera, em próteses pequenas, pode comprometer a integridade mecânica e estrutural. Todas as ligas estudadas neste trabalho têm baixa densidade de corrente nas primeiras horas (a medição das curvas potenciodinâmicas foram feitas imediatamente após a imersão da amostra no eletrólito). Baixa densidade de corrente é relacionada com menor dissolução do material, menor comprometimento da integridade estrutural e mecânica, menores produções de gás hidrogênio e íons hidroxila que aumentam consideravelmente o pH do meio. Fatores que afetam a cicatrização do tecido ósseo.

Os potenciais de corrosão das ligas deste trabalho apresentam-se em uma faixa de potencial de corrosão relativamente alta, que, comparada com a liga proposta por Jamesh, apresentam ótima resistência à corrosão e estabilidade de degradação.

O ensaio de polarização potenciodinâmico revelou que manter o teor de cálcio na faixa de 4-5%at. favorece positivamente a resistência à corrosão. Uma das possíveis razões para isso é a presença de íons fosfato que reagem com os íons de cálcio que precipitam sobre a superfície do osso e protegem contra aos ataques corrosivos do meio fisiológico. Tomando valores de potencial de corrosão e densidade de corrente como parâmetros para a avaliação, a liga com composição Ca4, possui as melhores propriedades de resistência à corrosão entre os materiais trabalhados. No entanto, todas as ligas estudadas apresentaram ótimas propriedades em comparação entre várias ligas vistas na literatura.

6 CONCLUSÕES

- As análises químicas (ICP-OES e absorção de radiação infravermelha) indicaram baixo teor de oxigênio nas ligas ternárias, muito abaixo do valor admissível para as ligas à base de magnésio. Para isso, o processamento das pré-ligas e ligas ternárias deve ser rápido, pois tanto o magnésio quanto o cálcio são extremamente reativos com o oxigênio.
- A análise estrutural indicou que todas as composições formaram amorfo, com profundidade mínima de 1,0mm de espessura da liga de $Mg_{70}Zn_{28}Ca_2$ e 2,7mm para as ligas $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ e $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$. Quanto maior for o teor de cálcio, mais profundo a fase amorfa atinge.
- As ligas $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ e $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ possuem as melhores propriedades mecânicas, com média de valores de tensão de fratura de 486 e 498Mpa, respectivamente. No entanto, a liga $Mg_{69}Zn_{28}Ca_3$ apresentou menor valor de tensão de fratura médio. Por análise de fratura, a baixa resistência se deve ao fato da presença de poros que foram revelados após o ensaio mecânico.
- As ligas $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ e $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ também apresentaram melhores resistências à corrosão. Tomando como parâmetro o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão foi revelado que estas ligas têm menor dissolução de material. E a liga $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ tem a densidade de corrente de corrosão quatro vezes menor que $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$, sendo que quanto menor este valor, melhor a resistência à corrosão, menor a taxa de formação de gás hidrogênio e menor taxa de degradação do material em meio fisiológico.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos da cinética de cristalização a partir do amorfo para obter estruturas nanocristalinas e definir uma metodologia para este processamento.
- Fazer análise das propriedades físicas, mecânicas e corrosivas da estrutura nanocristalina.
- Identificar melhores composições com o objetivo de obter melhores propriedades corrosivas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. P. (DEMa/UFSCar) Danez, “Tendência de formação de amorfo em ligas a base de magnésio para biomaterial temporário. Dissertação de mestrado,” UFSCar, 2011.
- [2] M. Niinomi, “Recent Metallic Materials for Biomedical Applications,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 33A, pp. 477–486, 2002.
- [3] K. F. Farraro, K. E. Kim, S. L.-Y. Woo, J. R. Flowers, and M. B. McCullough, “Revolutionizing orthopaedic biomaterials: The potential of biodegradable and bioresorbable magnesium-based materials for functional tissue engineering,” *J. Biomech.*, vol. 47, no. 9, pp. 1979–86, Jun. 2014.
- [4] J. B. Park and J. D. Bronzino, *Biomaterials, principles and applications*. Washington, D.C.: CRC Press, 2003, p. 267.
- [5] Z. Yang, J. Li, J. Zhang, G. Lorimer, and J. Robson, “Review on Research and Development of Magnesium Alloys,” *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 21, no. 5, pp. 313–328, Oct. 2008.
- [6] C. S. Asato, G.H., Matias, T.B., Bolfarini, C., Botta, W.J., Kiminami, “Processamento e caracterização da liga Mg70Zn28Ca2 para aplicação como implante bioabsorvível,” São Carlos, 2013.
- [7] E. Ma and J. Xu, “Biodegradable alloys: The glass window of opportunities,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 11, pp. 855–7, Nov. 2009.
- [8] C. K. Seal, K. Vince, and M. a Hodgson, “Biodegradable surgical implants based on magnesium alloys – A review of current research,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 4, p. 012011, Aug. 2009.
- [9] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, “Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review,” *Biomaterials*, vol. 27, no. 9, pp. 1728–34, Mar. 2006.
- [10] Y. Wang, M. J. Tan, J. Pang, Z. Wang, and A. W. E. Jarfors, “In vitro corrosion behaviors of Mg67Zn28Ca5 alloy: From amorphous to crystalline,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 2–3, pp. 1079–1087, Jun. 2012.
- [11] H. Waizy, J.-M. Seitz, J. Reifenrath, A. Weizbauer, F.-W. Bach, A. Meyer-Lindenberg, B. Denkena, and H. Windhagen, “Biodegradable magnesium implants for orthopedic applications,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 1, pp. 39–50, May 2012.

- [12] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, and A. Rajamanickam, "Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review," *Recent Patents Corros. Sci.*, vol. 2, pp. 40–54, 2010.
- [13] S. González, E. Pellicer, J. Fornell, a Blanquer, L. Barrios, E. Ibáñez, P. Solsona, S. Suriñach, M. D. Baró, C. Nogués, and J. Sort, "Improved mechanical performance and delayed corrosion phenomena in biodegradable Mg-Zn-Ca alloys through Pd-alloying.," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 6, pp. 53–62, Feb. 2012.
- [14] S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang, and Y. Bian, "Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial.," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 2, pp. 626–40, Feb. 2010.
- [15] B. P. Zhang, Y. Wang, and L. Geng, "Research on Mg-Zn-Ca alloy as degradable biomaterial.," in *Biomaterial - Physics and Chemistry*, P. R. Pignatello, Ed. InTech, 2011, pp. 184–204.
- [16] E. Pellicer, S. González, a Blanquer, S. Suriñach, M. D. Baró, L. Barrios, E. Ibáñez, C. Nogués, and J. Sort, "On the biodegradability, mechanical behavior, and cytocompatibility of amorphous Mg₇₂ Zn₂₃ Ca₅ and crystalline Mg₇₀ Zn₂₃ Ca₅ Pd₂ alloys as temporary implant materials.," *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 101, no. 2, pp. 502–17, Feb. 2013.
- [17] F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K. U. Kainer, R. Willumeit, and F. Feyerabend, "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 12, no. 5–6, pp. 63–72, Oct. 2008.
- [18] D. Vojtěch, J. Kubásek, J. Serák, and P. Novák, "Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation.," *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 9, pp. 3515–22, Sep. 2011.
- [19] Y. B. Wang, X. H. Xie, H. F. Li, X. L. Wang, M. Z. Zhao, E. W. Zhang, Y. J. Bai, Y. F. Zheng, and L. Qin, "Biodegradable CaMgZn bulk metallic glass for potential skeletal application.," *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 8, pp. 3196–208, Aug. 2011.
- [20] X. K. Xi, R. J. Wang, D. Q. Zhao, M. X. Pan, and W. H. Wang, "Glass-forming Mg–Cu–RE (RE=Gd, Pr, Nd, Tb, Y, and Dy) alloys with strong oxygen resistance in manufacturability," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 344, no. 3, pp. 105–109, Oct. 2004.
- [21] N. T. Kirkland, M. P. Staiger, D. Nisbet, C. H. J. Davies, and N. Birbilis, "Performance-driven design of biocompatible Mg alloys," vol. 63, no. June, pp. 28–34, 2011.

- [22] B. Zberg, P. J. Uggowitzer, and J. F. Löffler, "MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants.," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 11, pp. 887–91, Nov. 2009.
- [23] A. Inoue, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys," *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 279–306, 2000.
- [24] T. S. Hin, *Engineering Materials for Biomedical Applications*. Singapore: World Scientific Publishing Co., 2004, pp. 1–350.
- [25] A. Krause, N. Höh, D. Bormann, C. Krause, F.-W. Bach, H. Windhagen, and A. Meyer-Lindenberg, "Degradation behaviour and mechanical properties of magnesium implants in rabbit tibiae," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 624–632, Oct. 2009.
- [26] M. I. Z. Ridzwan, S. Shuib, A. Y. Hassan, A. A. Shokri, and M. N. Mohamad Ibrahim, "Problem of Stress Shielding and Improvement to the Hip Implant Design - A Review," *Med. Sci.*, vol. 7(3), pp. 460–467, 2007.
- [27] B. Basu, D. Katti, and A. Kumar, *Advanced Biomaterials: Fundamentals, Processing, and Applications*. Hoboken, NJ: The American Ceramic Society, 2009, p. 760.
- [28] T. Kraus, S. F. Fischerauer, A. C. Hänzi, P. J. Uggowitzer, J. F. Löffler, and A. M. Weinberg, "Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: in vivo studies of their degradation and interaction with bone.," *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 3, pp. 1230–8, Mar. 2012.
- [29] B. Zhang, Y. Hou, X. Wang, Y. Wang, and L. Geng, "Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg–Zn–Ca biomedical alloys with different compositions," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 31, no. 8, pp. 1667–1673, Dec. 2011.
- [30] J. D. Cao, N. T. Kirkland, K. J. Laws, N. Birbilis, and M. Ferry, "Ca – Mg – Zn bulk metallic glasses as bioresorbable metals," *Acta Biomater.* 8, vol. 8, pp. 2375–2383, 2012.
- [31] Y. Wan, G. Xiong, H. Luo, F. He, Y. Huang, and X. Zhou, "Preparation and characterization of a new biomedical magnesium–calcium alloy," *Mater. Des.*, vol. 29, no. 10, pp. 2034–2037, Dec. 2008.
- [32] Y. Sun, B. Zhang, Y. Wang, L. Geng, and X. Jiao, "Preparation and characterization of a new biomedical Mg–Zn–Ca alloy," *Mater. Des.*, vol. 34, pp. 58–64, Feb. 2012.
- [33] A. L. Greer, Y. Q. Cheng, and E. Ma, "Shear bands in metallic glasses," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 74, no. 4, pp. 71–132, Apr. 2013.

- [34] W. B. Castro, "Ligas Solidificadas Rapidamente : Ciência , Tecnologia E Aplicações," *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 1, pp. 37–44, 2006.
- [35] C. L. R. Aliaga, "Seleção de ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa," UFSCar, 2007.
- [36] O. N. Senkov, D. B. Miracle, and J. M. Scott, "Development and characterization of Ca–Mg–Zn–Cu bulk metallic glasses," *Intermetallics*, vol. 14, no. 8–9, pp. 1055–1060, Aug. 2006.
- [37] Q.-F. Li, H.-R. Weng, Z.-Y. Suo, Y.-L. Ren, X.-G. Yuan, and K.-Q. Qiu, "Microstructure and mechanical properties of bulk Mg–Zn–Ca amorphous alloys and amorphous matrix composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 487, no. 1–2, pp. 301–308, Jul. 2008.
- [38] A. S. M. I. H. Committee, "ASM Handbook Metals Handbook V. 15: Casting," ASM INT, 1992.
- [39] L. Geng, B. P. Zhang, a. B. Li, and C. C. Dong, "Microstructure and mechanical properties of Mg–4.0Zn–0.5Ca alloy," *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 5, pp. 557–559, Feb. 2009.
- [40] Y.-Y. Zhao, E. Ma, and J. Xu, "Reliability of compressive fracture strength of Mg–Zn–Ca bulk metallic glasses: Flaw sensitivity and Weibull statistics," *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 6, pp. 496–499, Mar. 2008.
- [41] Y.-Y. Zhao, G. Zhang, D. Estévez, C. Chang, X. Wang, and R.-W. Li, "Evolution of shear bands into cracks in metallic glasses," *J. Alloys Compd.*, vol. 621, pp. 238–243, Feb. 2015.
- [42] S. E. Harandi, M. Mirshahi, S. Koleini, M. H. Idris, H. Jafari, and M. R. A. Kadir, "Effect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca binary alloy," *Mater. Res.*, vol. 16, no. 1, pp. 11–18, Feb. 2013.
- [43] K. Y. Chiu, M. H. Wong, F. T. Cheng, and H. C. Man, "Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 3, pp. 590–598, Dec. 2007.
- [44] W. Dieter, M. Lucia, M. Zeddies, and M. Córscico, "Magnesium and its Alloys as Degradable Biomaterials . Corrosion Studies Using Potentiodynamic and EIS Electrochemical Techniques," *Mater. Res.*, vol. 10, no. 1, pp. 5–10, 2007.
- [45] J. E. Gray and B. Luan, "Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review," *J. Alloys Compd.*, vol. 336, no. 1–2, pp. 88–113, Apr. 2002.

- [46] X. Gu, Y. Zheng, S. Zhong, T. Xi, J. Wang, and W. Wang, "Corrosion of, and cellular responses to Mg-Zn-Ca bulk metallic glasses.," *Biomaterials*, vol. 31, no. 6, pp. 1093–103, Feb. 2010.
- [47] H. Hornberger, S. Virtanen, and a R. Boccaccini, "Biomedical coatings on magnesium alloys - a review.," *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 7, pp. 2442–55, Jul. 2012.
- [48] N. T. Kirkland, N. Birbilis, and M. P. Staiger, "Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: a critical review of current methodologies and their limitations.," *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 3, pp. 925–36, Mar. 2012.
- [49] M. Yaszemski and D. J. Trantolo, *Biomaterials in Orthopedics*. New York, NY: Marcel Dekker, Inc, 2004, p. 455.
- [50] S. Wasiur-Rahman and M. Medraj, "Critical assessment and thermodynamic modeling of the binary Mg–Zn, Ca–Zn and ternary Mg–Ca–Zn systems," *Intermetallics*, vol. 17, no. 10, pp. 847–864, Oct. 2009.
- [51] M. Jamesh, S. Kumar, and T. S. N. Sankara Narayanan, "Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer's solution – Long term evaluation by EIS," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 645–654, Feb. 2011.