

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ANÁLISE DO EFEITO DE TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA LIGA Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr VISANDO APLICAÇÕES
BIOMÉDICAS**

Lucca Donatão Gonçalves Falci

São Carlos-SP

2025

**ANÁLISE DO EFEITO DE TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA LIGA Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr VISANDO APLICAÇÕES
BIOMÉDICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de São Carlos
como requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Materiais

Orientador: José Eduardo Spinelli

Coorientador: Guilherme Yuuki Koga

São Carlos - SP

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
Telefones: 16 - 3351-8244 e 3351-8246
Endereço eletrônico: demachef@ufscar.br
Rodovia Washington Luís, km 235 - Caixa Postal 676
CEP 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Lucca Donatão Gonçalves Falci

RA: 800133

TÍTULO: Análise do efeito de tratamentos térmicos na resistência à corrosão da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr visando aplicações biomédicas

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

CO-ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga

DATA/HORÁRIO: 10/07/2025, 14h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. José Eduardo Spinelli	10	10
Prof. Dr. Guilherme Zepou	10	10
Média		

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

Documento assinado digitalmente
gov.br JOSE EDUARDO SPINELLI
Data: 10/07/2025 15:33:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Guilherme Zepou

Documento assinado digitalmente
gov.br GUILHERME ZEPON
Data: 11/07/2025 07:47:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

AGRADECIMENTOS

Agradeço meus pais, Rosana e Paulo, por tudo, e principalmente por terem colocado a educação de seus filhos em primeiro lugar, mesmo nos momentos difíceis.

Agradeço meus orientadores, Prof. José Eduardo Spinelli, Prof. Guilherme Yuuki Koga e Prof. Guilherme Lisboa de Gouveia, e meu orientador de estágio Prof. Ricardo Pereira Nogueira pelo suporte, oportunidades, aprendizado durante os projetos que levaram aos resultados neste trabalho, além de ajudarem a desenvolver meu gosto pela pesquisa.

Agradeço ao DEMa, professores e técnicos, pela colaboração durante a graduação.

Agradeço ao *Laboratoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces* (LEPMI), *Université Grenoble Alpes* (UGA), por me receber durante os 3 meses de estágio que produziram muitos dos resultados aqui apresentados.

Agradeço ao Prof. Haroldo Cavalcanti Pinto, pela doação da liga.

Agradeço a FAPESP, pelo apoio financeiro durante a graduação.

Agradeço a Engenharia de Materiais, pelos desafios.

RESUMO

Ligas de magnésio contendo metais de terras-raras surgiram nos últimos anos como possíveis alternativas para a corrosão inferior das ligas de Mg, sendo que aplicações iniciais dessas ligas em implantes bioabsorvíveis já são vistos na literatura. O objetivo deste Trabalho de Conclusão de Curso foi estudar o efeito do protocolo de tratamento térmico solubilização + envelhecimento na microestrutura da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr (% em massa), além do efeito na resistência à corrosão dessa liga. Para isso, foram utilizadas técnicas de caracterização microestrutural aliadas a técnicas eletroquímicas de estudo da corrosão – os ensaios de corrosão foram realizados em fluido corporal simulado à 37 °C, visando simular um ambiente bioativo. De maneira geral, foi observado para as duas condições (fundida e tratada) uma microestrutura dendrítica composta pela matriz α -Mg e compostos interdendríticos de fases secundárias (fase W - $(\text{Mg,Zn})_3\text{RE}$, e fase 14H - LPSO). No caso da liga tratada termicamente também houve a precipitação de uma fase de morfologia cúbica rica em Gd. Comparando as microestruturas antes e depois do tratamento térmico, percebeu-se que houve um aumento (44 para 97 μm) do espaçamento interdendrítico secundário, indicando uma microestrutura mais grosseira, sendo que a fração de fases interdendríticas também caiu (26% para 8%). Em relação aos ensaios de corrosão, notou-se uma melhora da resistência à corrosão após o tratamento térmico, com a taxa de corrosão caindo de 8,4 mm/ano para 3,1 mm/ano. Os ensaios eletroquímicos revelaram que as primeiras 60 horas de imersão são essenciais para esse aumento na resistência à corrosão, com os resultados dando indícios da formação de um filme protetor inicial mais resistente na liga tratada termicamente, se mantendo estável por mais tempo antes de uma queda na resistência à corrosão. O mecanismo de corrosão observado foi o mesmo para as duas ligas, variando a sua intensidade, onde após um primeiro momento de formação de um filme protetor, ocorre um segundo estágio de colapso do filme e reformação de uma camada porosa e defeituosa, com menor aderência ao metal.

Palavras-chave: Ligas de Mg; Terras Raras; Tratamentos térmicos; Corrosão; Aplicações biomédicas.

ABSTRACT

Rare-earth containing magnesium alloys have emerged in recent years as potential alternatives to overcome the poor corrosion resistance of conventional Mg alloys. The initial use of these alloys in bioabsorbable implants has been already reported in the literature. The aim of this undergraduate thesis was to study the effect of the solution heat treatment followed by aging on the microstructure of the Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0.2Zr alloy (wt.%), as well as its influence on the corrosion resistance of the alloy. To achieve this, structural and microstructural characterization techniques were combined with electrochemical corrosion tests, while the corrosion tests have been carried out in simulated body fluid at 37°C, aiming to reproduce a bioactive environment. In general, both conditions exhibited a dendritic microstructure consisting of an α -Mg matrix and interdendritic secondary phase compounds — the W-(Mg,Zn)₃RE and 14H - LPSO phases. In the heat-treated alloy sample, the precipitation of a blocky near-cubic Gd-rich phase was also observed. Comparing the microstructures, it was noted that the secondary dendritic arm spacing increased (from 44 to 97 μ m) after heat treatment, indicating a coarser microstructure, while the interdendritic phase fraction decreased from 26% to 8%. Regarding corrosion tests, an improvement in corrosion resistance was observed after heat treatment, with the corrosion rate decreasing from 8.4 to 3.1 mm/year. Electrochemical tests revealed that the first 60 hours of immersion are critical for this increase in corrosion resistance, with the results indicating the formation of a more resistant initial protective film in the heat-treated alloy, which remained stable for a longer period before a drop in corrosion resistance occurred. The corrosion mechanism was the same for both treated and non-treated conditions, differing only in its intensity. After the initial formation of a protective film, a second stage of film collapse and reformation of a porous, defective layer with lower adherence has been observed.

Keywords: Mg alloys; Rare earth metals; Heat treatment; Corrosion; Biomedical applications

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	2
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 CONTEXTO GERAL SOBRE LIGAS DE MAGNÉSIO	3
2.1.1 Ligas de Mg no setor biomédico	5
2.2 ELEMENTOS DE LIGA E FASES DECORRENTES	7
2.2.1 Influência de Terras-Raras em ligas de Mg	7
2.2.2 O efeito do Zn	11
2.2.3 O efeito do Zr	12
2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA LIGAS Mg-RE	12
2.4 A CORROSÃO DO Mg EM MEIO AQUOSO	13
2.4.1 Efeito dos elementos de liga no mecanismo de corrosão	15
2.4.2 O início da corrosão em ligas Mg-RE	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 PREPARAÇÃO DA LIGA	19
3.2 ANÁLISE ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL	21
3.2.1 Análise Estrutural	21
3.2.2 Análise Microestrutural	21
3.3 ANÁLISE DA CORROSÃO	23
3.3.1 Ensaio de Imersão (Perda de Massa)	23
3.3.2 Análises Eletroquímicas	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL	26
4.1.1 Condição “Fundida”	26
4.1.2 Condição “T6”	30
4.1.3 Discussão da Evolução Microestrutural e Comparação	32

4.2 ANÁLISE DA CORROSÃO	34
5 CONCLUSÕES	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da atuação do implante temporário no corpo humano, adaptado de [18]	6
Figura 2 - Utilização de parafusos da liga Mg-Y-RE-Zr em uma fratura, sendo que a liga de magnésio obteve resultados semelhantes ao titânio utilizado para controle, extraído de [19]	7
Figura 3 - Diagrama de fases binário Mg-Gd, extraído de [22].....	8
Figura 4 - a) Microconstituente eutético composto pelas fases α -Mg e Mg ₅ Gd, extraído de [24] b) Fase Mg ₅ (Gd,Nd) de morfologia esquelética, extraído de [23].	9
Figura 5 - Micrografias extraídas de [26] da fase (Mg,Zn) ₃ Gd, (a) maior aumento (b) menor aumento.	9
Figura 6 - Diagrama de fases binário do sistema Mg-Eu, extraído de [29]......	10
Figura 7 - Tipos de fases LPSO que podem ser encontradas em ligas Mg-Zn-RE, extraído de [32].	12
Figura 8 - Diagrama que representa o macro-mecanismo de corrosão eletroquímica do magnésio, extraído de [33].	15
Figura 9 - Diagrama que representa o macro-mecanismo de corrosão da liga WE43, extraído de [33].	17
Figura 10 - Infográfico do procedimento experimental do trabalho de TCC.	19
Figura 11 - Lingote da liga Mg-10Gd-1Zn-1Eu-0,2Zr na condição como recebida ...	20
Figura 12 - Representação das duas condições da liga cujas análises foram realizadas.....	21
Figura 13 - Representação do “método do intercepto”, utilizado para calcular o espaçamento dendrítico secundário (λ_2^-), extraído de [15].	22
Figura 14 - a) Exemplo de corpo de prova utilizado para os ensaios de perda de massa b) Montagem do sistema de imersão de amostras utilizado.	23
Figura 15 - Sistema de três eletrodos utilizado para as medidas eletroquímicas.	25
Figura 16 - Infográfico que representa a rotina de ensaios eletroquímicos realizados em 7 dias para cada amostra.	26
Figura 17 - Difração de raios-X para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr nas duas condições.	27
Figura 18 - Microestrutura da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr na condição fundida, detalhando as duas fases encontradas e suas morfologias.....	28

Figura 19 - Liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr na condição fundida e análises de EDS das diferentes morfologias da fase W presente nos contornos interdendríticos.	29
Figura 20 - Microestrutura e mapas de EDS da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr na condição T6.....	30
Figura 21 - Enfoque microestrutural nas duas fases interdendríticas da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr na condição T6, à esquerda o microconstituente eutético da fase W, à direita a fase LPSO 14H.....	31
Figura 22 - Proposta de evolução da solidificação da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr. RE refere-se a terras raras.....	32
Figura 23 - Representação da evolução da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr após o tratamento térmico T6.	33
Figura 24 - Medidas de a) LPR e b) OCP para as duas condições processadas da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr em até 168h de imersão em SBF.....	35
Figura 25 - Gráficos de Nyquist para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr em diferentes tempos: (a,b) fundida (c,d) T6.....	36
Figura 26 - Circuitos elétricos utilizados para representar a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr no a) primeiro estágio de corrosão e no b) segundo estágio de corrosão.	37
Figura 27 - Medidas de PP realizadas após 7 dias de imersão para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr nas duas condições.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades termofísicas do Mg Puro (99,9%) [15,16].....	4
Tabela 2 - Propriedades mecânicas do Mg Puro [15,16].	4
Tabela 3 - Tratamentos térmicos comumente realizados em ligas base Mg-Gd, feita a partir de dados extraídos de [8].....	13
Tabela 4 - Comparação de valores medidos para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr nas duas condições: fundida e T6.....	34
Tabela 5 - Taxas de corrosão em mm/ano obtidas via ensaios de imersão para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr nas duas condições: fundida e T6.....	35
Tabela 6 - Parâmetros do Fit da primeira etapa para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr fundida.	38
Tabela 7 - Parâmetros do Fit da segunda etapa para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr fundida.	39
Tabela 8 - Parâmetros do Fit da primeira etapa para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr T6.	39
Tabela 9 - Parâmetros do Fit da segunda etapa para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr T6.	40

1 INTRODUÇÃO

Ligas de magnésio têm chamado a atenção do setor biomédico nos últimos anos, se destacando como um material com boa combinação de propriedades para sua utilização como implante no corpo humano. Características como alta resistência específica, baixa densidade e baixo módulo de elasticidade, além de biocompatibilidade e degradabilidade no corpo humano tornam o estudo de ligas a base de Mg um setor promissor para a ciência dos materiais [1].

Apesar de sua biocompatibilidade, a baixa resistência à corrosão das ligas de Mg é um grande obstáculo para sua disseminação no setor comercial de implantes, podendo levar a sua falha precoce. Nesse sentido, o desenvolvimento de ligas com resistência à corrosão aprimorada se faz de grande importância. Com esse objetivo, a adição de metais de terras-raras (RE) nessas ligas tem se mostrado promissora em melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão [2].

A microestrutura da liga pode sofrer grandes modificações devido à adição de diferentes terras-raras, como por exemplo o surgimento de fases secundárias que atuam ativamente na corrosão [2,3]. Portanto, a produção de ligas de Mg-Terras Raras (Mg-RE) está em constante evolução. Concomitantemente, elementos como Zn e Zr, também são importantes para a aprimoração das ligas de Mg como um potencial material biomédico, o zinco melhorando as propriedades mecânicas e de resistência a corrosão, e o zircônio atuando no refinamento da microestrutura, elevando a resistência da liga [4,5].

Um ponto importante deste trabalho é o estudo do efeito do európio nas propriedades da liga, visto que não há muitos estudos na literatura sobre esse elemento em ligas de magnésio, tornando importante entender como o európio atua nesses sistemas. Apesar dos poucos estudos nesse sentido, o európio já é utilizado em outros materiais biomédicos e considera-se que é um elemento de alta segurança biológica, quando em baixos teores no corpo humano [6,7].

A realização de tratamentos térmicos nas ligas também é alvo de estudo na literatura, com diferentes protocolos sendo aplicados, podendo obter diferentes resultados na microestrutura da liga, e conseqüentemente melhoras nas propriedades [8]. Portanto, estudos em uma liga desenvolvida recentemente como a Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr (% em massa) ou Mg-1,7Gd-0,2Eu-0,4Zn-0,1Zr (% atômica) se fazem de

grande importância, uma vez que contendo uma alta fração de terras-raras e outros elementos de liga, o comportamento corrosivo da liga em ambiente biológico é de interesse do setor acadêmico e tecnológico, permitindo avanços na compreensão de ligas contendo elevados teores de terras-raras em ligas à base de Mg, somado ao efeito de metais mais comumente utilizados em ligas de Mg, como Zn e Zr.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é estudar a microestrutura e a corrosão da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr em diferentes condições de processamento, quais sejam: condição fundida (solidificada lentamente) e tratada termicamente no protocolo T6 (solubilização + envelhecimento).

A partir da avaliação comparativa das frações de segundas fases, natureza das fases formadas, distribuição e tamanho, serão compreendidos os efeitos dos elementos de liga e da morfologia/microestrutura na resistência à corrosão, buscando elucidar o mecanismo de corrosão, que é ponto de discussão na literatura, em uma solução que simula ambiente biológico.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CONTEXTO GERAL SOBRE LIGAS DE MAGNÉSIO

O magnésio é um metal alcalino-terroso, de número atômico 12, altamente reativo, sendo encontrado combinado com outros elementos na natureza em diversos minerais, como a dolomita, magnesita, bischofita, serpentina e carnalita. A primeira produção de magnésio metálico puro foi feita por Antoine-Alexander Bussy em 1828, e desde sua descoberta foi utilizado em diferentes aplicações, como material bélico para produção de bombas incendiárias, sinalizadores e munições na Segunda Guerra Mundial. No pós-guerra, o setor de ligas de Mg inclinou-se para as áreas automotiva, aeroespacial, eletrônica e biomédica [9,10].

Em fatores de mercado, a produção de magnésio cresceu na última década, com uma média de produção mundial anual de 1 milhão de toneladas métricas nos anos de 2019, 2020 e 2021. A China é o principal produtor de compostos a base de Mg metálico, dominando acima de 80% do mercado [11]. O prospecto pro futuro também é positivo, com uma expectativa do mercado movimentar US\$ 9 bilhões em 2033, com um crescimento previsto de 5,4% de 2023 até 2033 [12].

De maneira estrutural, o magnésio combina propriedades interessantes que potencializam sua aplicação para áreas diversas. O elemento Mg possui a menor densidade entre todos os metais utilizados para construção, e conseqüentemente uma alta resistência específica. Quanto à sua ductilidade, o magnésio é um metal com estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP) e tem no plano basal seu principal sistema de escorregamento, isso limita sua ductilidade a baixas temperaturas, com o aumento da temperatura, outros sistemas de escorregamento começam a atuar também [13,14].

Abaixo nas Tabelas 1 e 2, pode-se observar uma sumarização das principais propriedades termofísicas e mecânicas do magnésio, extraídas de [15], com dados de [16].

Tabela 1 - Propriedades termofísicas do Mg Puro (99,9%) [15,16].

Propriedades termofísicas do Mg Puro (99,9%)	
Propriedade	Valor
Ponto de fusão	650 °C ± 2
Ponto de ebulição	1107 °C ± 10
Calor latente de fusão	0,37 MJ/kg
Calor latente de evaporação	5,25 MJ/kg
Calor de combustão	25,1 MJ/kg
Calor específico a 20 °C	1030 J/kg.K
Calor específico a 600 °C	1178 J/kg.K
Resistividade elétrica a 20 °C	4,45 μΩ.cm
Condutividade térmica a 25 °C	155 W/kg.K
Coefficiente de expansão térmica linear	25,2E-6 1/k
Densidade a 20 °C	1,738 g/cm³
Densidade a 600 °C	1,622 g/cm³
Densidade a 650 °C (sólido)	1,65 g/cm³
Densidade a 650 °C (líquido)	1,58 g/cm³
Varição de volume durante a solidificação	4,20%
Varição de volume durante o resfriamento (650 - 20 °C)	5%

Tabela 2 - Propriedades mecânicas do Mg Puro [15,16].

Propriedades mecânicas do Mg Puro				
Condição	Limite de Resistência a tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de escoamento em compressão (MPa)	Deformação na fratura em tração (% de 50mm)
Fundição em areia	90	21	21	2 - 6
Extrusão	165 - 205	69 - 105	34 - 55	5 - 8
Chapa laminada à frio	180 - 220	115 - 140	105 - 115	2 - 10
Chapa recozida	160 - 195	90 - 105	69 - 83	3 - 15

O processamento de ligas de Mg é um tópico importante a ser discutido devido à dificuldade de realizar as operações de fusão no metal. Os processos de fundição são os mais utilizados para a produção de ligas de magnésio, fundição em alta pressão (HDPC), fundição em areia e em molde permanente (PM) são as técnicas mais utilizadas atualmente para o processamento de ligas a base de Mg. Como o magnésio líquido tende a oxidar formando um filme frágil e permeável na superfície do metal, a liga deve ser protegida durante a fusão, realizando a fusão em vácuo ou com fluxo de gás inerte [13].

Reações de oxidação exotérmicas tendem a acontecer nas ligas de magnésio com o aumento da temperatura a partir da reação com o ar atmosférico, formando compostos como MgO e Mg₃N₂. Uma combinação de fatores pode levar à ignição da

liga durante o processamento, como a composição, fonte de calor, taxa de aquecimento, tempo de permanência em condição isotérmica, taxa de fluxo de ar, tamanho e geometria da amostra (irregularidades como cantos vivos ou protuberâncias podem favorecer a ignição) [15].

Quanto ao processamento de ligas de alta resistência Mg-RE, a técnica de fundição em molde permanente é a mais utilizada [17]. De acordo com Gouveia [15], a partir de análise do diagrama de fases do sistema Mg-Fe, o magnésio fundido é inerte no ferro até 1000 °C, temperatura suficiente para a fusão e processamento do Mg. Portanto, por essa razão, a fundição em moldes permanente de ligas ferrosas é uma opção bastante utilizada para o processamento de ligas de Mg.

É importante também citar que as ligas de Mg-RE têm como parte importante de seu processamento a realização de tratamentos térmicos para aprimoramento de suas propriedades [2,13,17], os tratamentos térmicos realizados em ligas dessa característica serão discutidos a fundo em um tópico posterior, específico para isso.

Em relação às aplicações das ligas de Mg no mercado atual, o magnésio sempre foi alvo de estudo para o setor aeroespacial devido a sua baixa densidade, possibilitando um aumento da eficiência de consumo da aeronave, porém devido às características do metal como inflamabilidade e resistência a corrosão, ficou restrito a uso em fundições de motor, transmissão e equipamentos de pouso. O setor automotivo também é outro que faz emprego das ligas de magnésio, sendo o Mg o terceiro material mais utilizado na indústria automotiva. As ligas de Mg fundidas são as mais usadas nesse setor, divididas em dois principais grupos, as ligas Mg-Al e as ligas Mg-RE [9]. A aplicação das ligas a base de Mg como biomaterial também é outro grande setor de estudo, como já mencionado.

2.1.1 Ligas de Mg no setor biomédico

O magnésio surge como um potencial biomaterial devido a suas características mecânicas semelhantes ao osso humano (módulo de elasticidade de 41 – 45 GPa e densidade de 1,74 g/cm³), e boa biocompatibilidade. O Mg é considerado um nutriente essencial para a saúde do corpo humano, promovendo estabilização estrutural de proteínas, ácidos nucleicos, membranas celulares e crescimento ósseo. Além disso, a corrosão do magnésio em ambiente aquoso tem como principais produtos Mg(OH)₂

e H₂, compostos considerados não-tóxicos e facilmente excretados pelo metabolismo humano [1,9].

Porém o uso de ligas a base de Mg no corpo humano ainda é um setor em desenvolvimento, apesar da corrosão do magnésio ser um ponto positivo, é necessário controlá-la para que o biomaterial mantenha suas propriedades durante a cura da lesão. Nesse sentido, estudos para aprimorar as propriedades mecânicas e biológicas das ligas de Mg têm sido desenvolvidos em principalmente dois grupos: *i.* a modificação metalúrgica por meio de mudanças na composição química das ligas, processamento e tratamentos térmicos, e *ii.* a modificação superficial, que busca mudar a microestrutura e melhorar a performance do material [1].

Um exemplo do compromisso relacionado à degradação do biomaterial pode ser compreendido a partir da Figura 1, publicada por Witte et al. [18], a qual ilustra o comportamento inverso que deve ser observado entre a degradação do implante temporário (liga de Mg) e a cicatrização do osso.

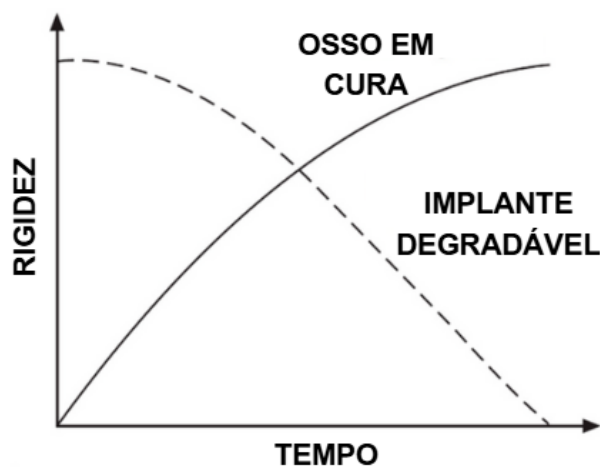


Figura 1 - Representação da atuação do implante temporário no corpo humano, adaptado de [18]

A utilização de ligas de Mg como biomaterial é focada majoritariamente em três setores, no sistema musculoesquelético e ortopédico, com aplicações exemplificadas na Figura 2, e no sistema cardiovascular, com o uso de estentes em artérias [9,15].

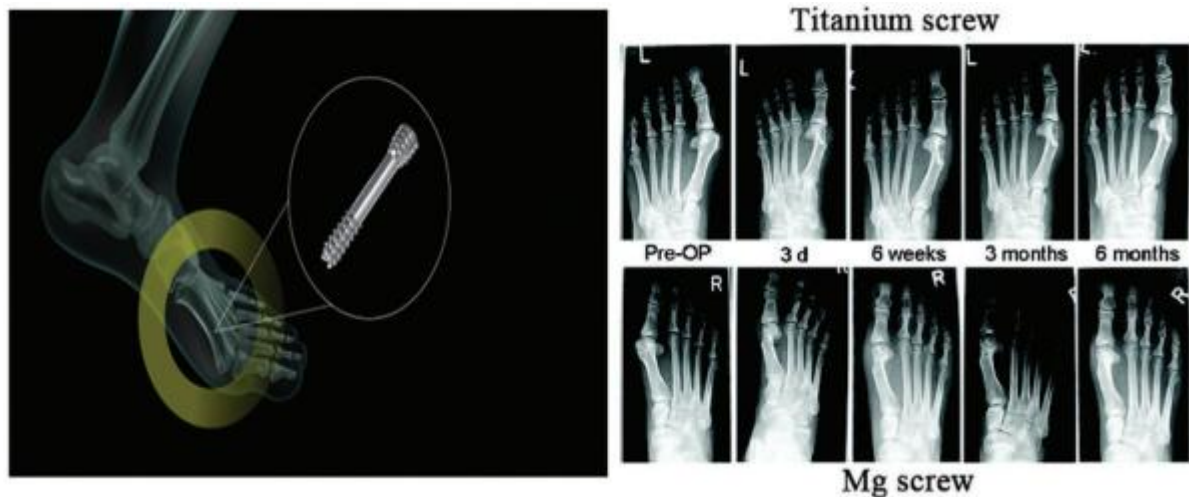


Figura 2 - Utilização de parafusos da liga Mg-Y-RE-Zr em uma fratura, sendo que a liga de magnésio obteve resultados semelhantes ao titânio utilizado para controle, extraído de [19]

2.2 ELEMENTOS DE LIGA E FASES DECORRENTES

2.2.1 Influência de Terras-Raras em ligas de Mg

Metais de terras-raras (RE) são um grupo de dezessete elementos da série dos lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) mais os elementos Sc e Y. Estes metais, com a evolução tecnológica, passaram a ter grande importância no desenvolvimento de dispositivos essenciais para a sociedade atual, devido a propriedades magnéticas, fosforescentes e catalíticas consideradas únicas, com aplicações indo desde celulares até turbinas eólicas [20].

Quanto a sua aplicação em ligas de Mg, esses metais vêm sendo estudados como elementos de liga buscando aumentar a resistência mecânica e à corrosão das ligas de magnésio [8,17,21].

2.2.1.1 O efeito do Gd

Analisando primeiramente o diagrama de fases binário do sistema Mg-Gd, presente na Figura 3, extraído de [22], observa-se que até aproximadamente 97,6% at. de Mg há uma linha crescente na solubilidade de Gd no Mg, isso permite a realização de tratamentos de solubilização e precipitação, onde o gadolínio tem a possibilidade de entrar em solução sólida primeiramente e depois precipitar em fases secundárias de maneira controlada.

Ainda de acordo com o diagrama, nota-se que a fase secundária mais propensa a ser formada no processamento da liga é o intermetálico $Mg_{46}Gd_9$, e neste ponto é válido mencionar que os relatos de caracterizações da fase $Mg_{46}Gd_9$ se misturam com os relatos da fase Mg_5Gd , de estequiometria extremamente semelhante, e há precedentes na literatura para transpor as análises realizadas para as duas fases. Straumal et al. [3] descreve as fases como quase idênticas e considera as duas fases iguais em seus resultados.

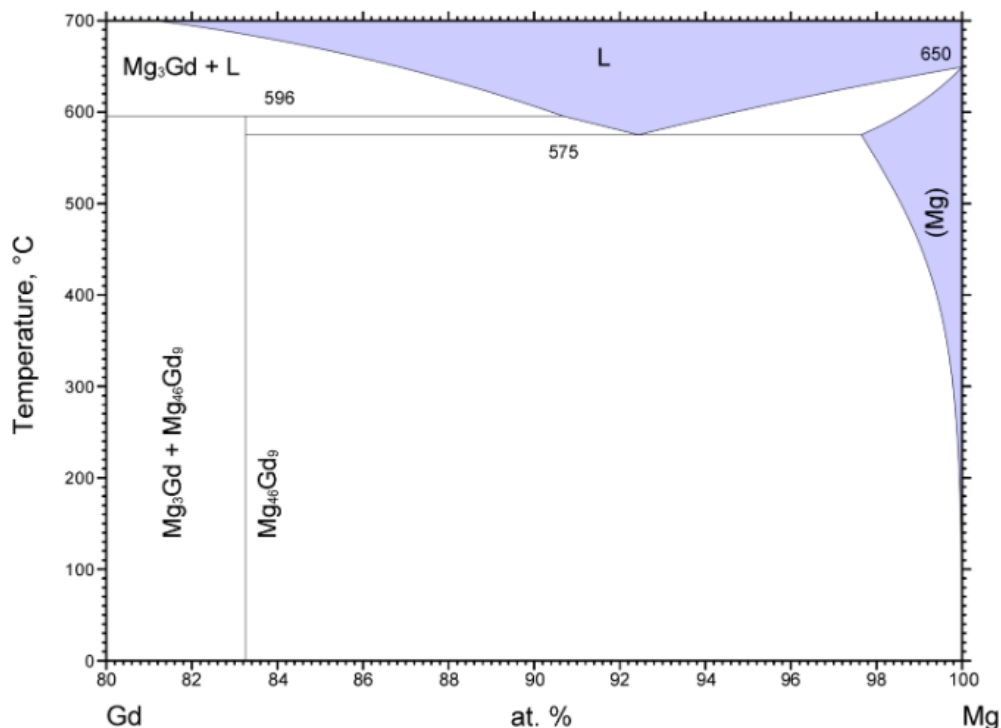


Figura 3 - Diagrama de fases binário Mg-Gd, extraído de [22]

Quanto ao arranjo dessa fase na microestrutura da liga, sua morfologia é descrita como tipo “esquelética” e presente em um microconstituente eutético interdendrítico, crescendo cooperativamente com a fase α -Mg, quando a liga se encontra na condição solidificada [23,24].

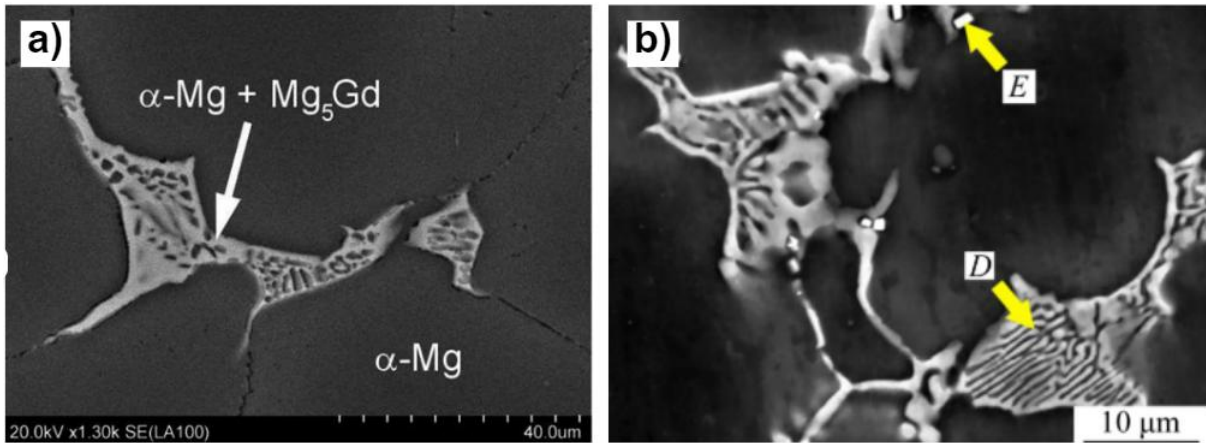


Figura 4 - a) Microconstituente eutético composto pelas fases α -Mg e Mg_5Gd , extraído de [24] b) Fase $Mg_5(Gd,Nd)$ de morfologia esquelética, extraído de [23].

Uma outra fase que pode ser formada é a Mg_3Gd (fase W), na literatura é possível encontrar casos dessa fase sendo formada quando há mais elementos de liga além do Gd, como o Zn, também presente nessa liga, nesse caso o efeito da substitucionalidade é observado, sendo a fase descrita como $(Mg,Zn)_3Gd$, ou seja, o Mg pode ser ocasionalmente substituído pelo Zn na estrutura cristalina dessa fase [25]. Quanto a microestrutura e morfologia dessa fase, na Figura 5, extraída de [26], é possível notar que a morfologia é semelhante da fase Mg_5Gd previamente apresentada, podendo ser descrita como “esquelética” ou “espinha de peixe” e também estando presente entre as dendritas de α -Mg.

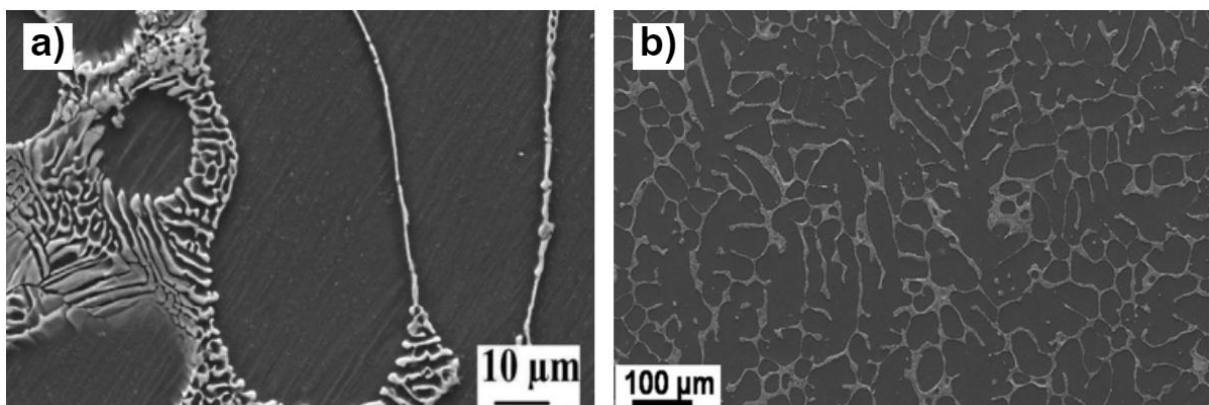


Figura 5 - Micrografias extraídas de [26] da fase $(Mg,Zn)_3Gd$, (a) maior aumento (b) menor aumento.

A utilização do gadolínio no ambiente biomédico não é algo atual, sendo esse elemento vastamente utilizado como agente de contraste em ressonância magnética devido às propriedades do seu cátion trivalente Gd^{3+} . Com o passar dos anos percebeu-se que o uso do Gd pode ter efeitos negativos em pacientes com alta

disfunção renal, em razão disso o uso desse terra-rara foi restringido a pessoas sem problemas renais, diminuindo o alcance destes efeitos tóxicos [27].

Em relação a biocompatibilidade do gadolínio, é possível encontrar na literatura diversos estudos sobre a utilização do Gd como um elemento de liga em ligas com o objetivo de fabricação de implante em corpo humano, o credibilizando como um elemento de liga com boa biocompatibilidade [1,19,28].

2.2.1.2 O efeito do Eu

Partindo do diagrama de fases binário do sistema Mg-Eu, na Figura 6, extraída de [29], observa-se que não há solubilidade de európio no magnésio, portanto é possível presumir que todo európio colocado na liga irá ficar segregado da matriz, precipitando em fases secundárias. O intermetálico mais propenso à formação é o $Mg_{17}Eu_2$.

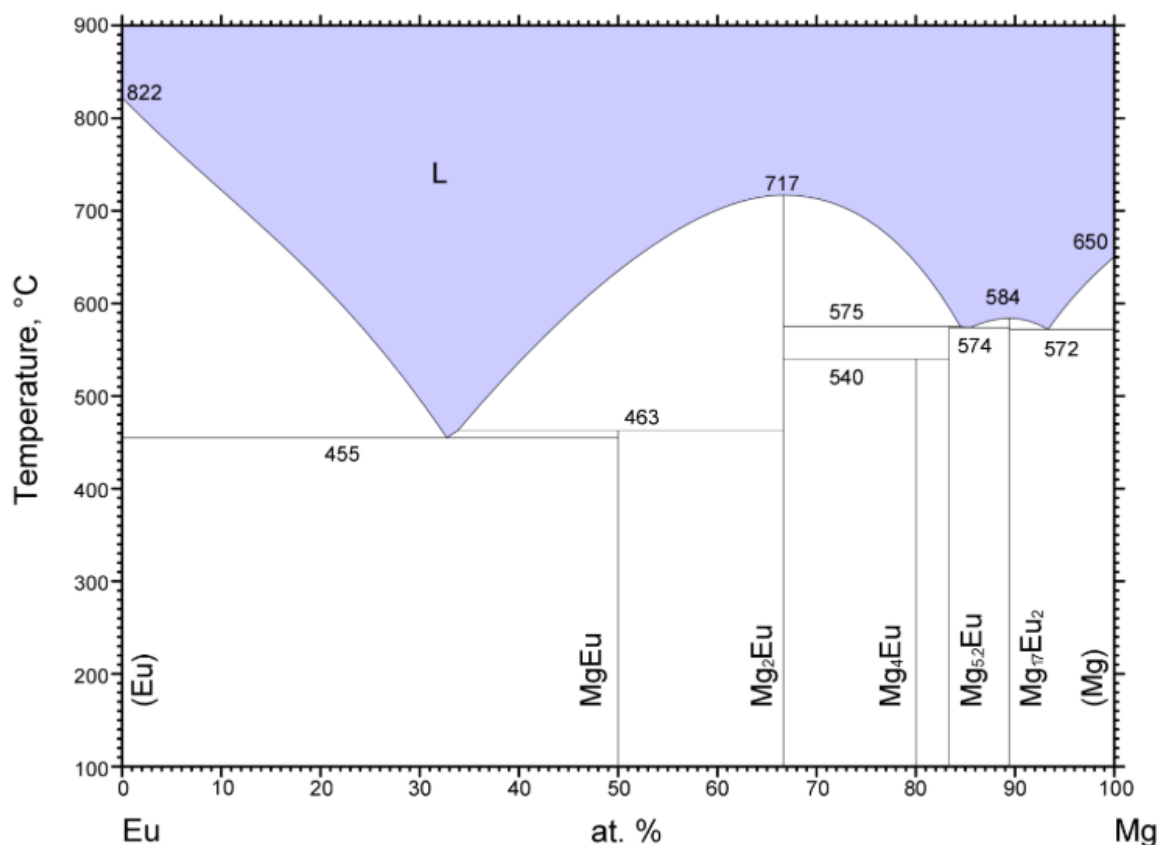


Figura 6 - Diagrama de fases binário do sistema Mg-Eu, extraído de [29].

Estudos da adição de Eu em ligas à base de Mg permanecem escassos na literatura de ligas de magnésio, não sendo possível encontrar muitos dados sobre isso. Há uma patente CN106435315B [30] sobre ligas de Mg com alta resistência

contendo európio, onde o autor afirma que a adição desse elemento de liga gera um refino e densificação das fases secundárias formadas, porém por se tratar de uma patente não há informações detalhadas sobre esse suposto efeito.

É importante também citar que apesar de uma análise dos diagramas de fases dos sistemas binários Mg-RE ser importante visando entender possíveis fases que virão a ser formadas, há de se notar também que o efeito de substitucionalidade entre terras-raras em fases intermetálicas contendo magnésio é vastamente relatado na literatura [23,31], portanto um elemento como o európio pode estar presente na rede cristalina de uma outra fase, substituindo outro terra-rara.

Apesar da reduzida disponibilidade de material sobre a utilização de ligas Mg-Eu para aplicações biomédicas, o európio em si é um elemento que já é estudado e aplicado em componentes interagindo no corpo humano. Wu et al. [6] realizou um levantamento de biomateriais contendo európio e suas funções biológicas e demonstrou que biomateriais contendo dopagem de európio, nano particulados ou hidróxido de európio, podem aprimorar as propriedades osteogênicas, angiogênicas, neurogênicas, antibacterianas e antitumorais. Por outro lado, a toxicidade de elementos terras-raras é uma discussão ainda em andamento no meio acadêmico, sendo possível encontrar relatos de inflamações e espalhamento do európio entre outros órgãos. Contudo, a segurança biológica do európio pode ser considerada alta para baixas concentrações, com os efeitos negativos podendo aumentar com o teor de európio no sistema [6,7].

2.2.2 O efeito do Zn

Para esta seção, focaremos nos efeitos da baixa adição de Zn na liga devido a liga neste presente estudo conter 1% (em massa) de Zn, um valor que é abaixo da solubilidade máxima de Zn no Mg [15], portanto o Zn fica presente majoritariamente na solução sólida de magnésio.

Apesar disso, a combinação de um metal de transição e um terra-rara na composição da liga de Mg pode gerar a formação de fases conhecidas como fase 14H (*Long-Period Stacking Ordered*, LPSO), caracterizadas por camadas atômicas ordenadas, existem alguns tipos de LPSO, podendo variar com o número de camadas empilhadas, como observado na Figura 7, extraída de [32]. O método de formação

pode variar com o tipo de fase LPSO, partindo da solidificação do metal ou da geração de falhas de empilhamento ordenadas no material já solidificado [32]

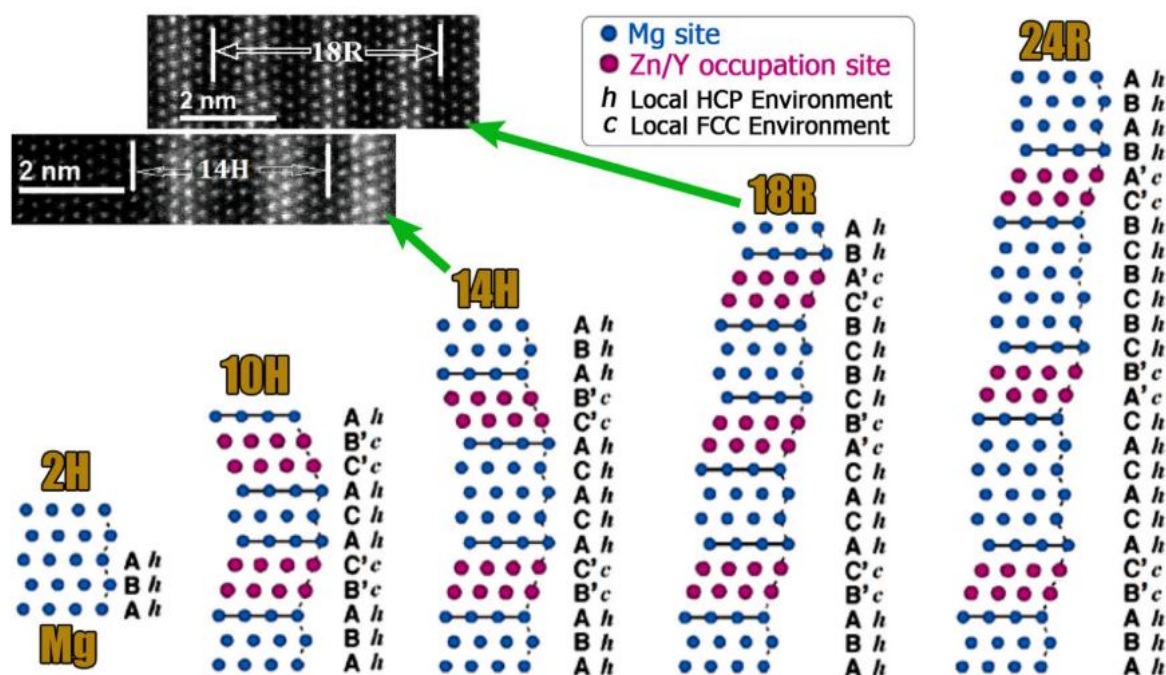


Figura 7 - Tipos de fases LPSO que podem ser encontradas em ligas Mg-Zn-RE, extraído de [32].

Ainda de acordo com Geshani et al. [32], o sistema Mg-Gd-Zn é favorável à formação de fases LPSO, possibilitando o endurecimento por precipitação. A formação de LPSO pode ser positiva para a liga pois limita o crescimento de grão, e também age como uma barreira entre a matriz α -Mg e a fase eutética, reduzindo a corrosão galvânica, protegendo a matriz da corrosão da matriz e elevando em geral a resistência à corrosão de ligas Mg-Gd-Zn [28].

2.2.3 O efeito do Zr

O zircônio é um elemento de liga comum em ligas a base de Mg, geralmente adicionado em baixos teores, pois é considerado o melhor refinador de grão para ligas de magnésio, permitindo a produção de ligas com microestrutura refinada e uniforme, melhorando as propriedades mecânicas da liga [5]

2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA LIGAS Mg-RE

É possível encontrar na Tabela 3 um levantamento de tratamentos térmicos realizados em ligas com base Mg-Gd, semelhantes à estudada neste trabalho, os dados foram extraídos de [8], e observa-se que o principal tipo de tratamento é a

solubilização da liga seguida de um envelhecimento. Esse tipo de tratamento térmico busca obter precipitados na microestrutura do material, que podem ter comportamento crítico no comportamento corrosivo da liga.

Tabela 3 - Tratamentos térmicos comumente realizados em ligas base Mg-Gd, feita a partir de dados extraídos de [8].

Liga (%wt)	Tecnologias de processamento
Mg-1Gd	Fundição + Homogenização a 350°C x 6h e 510°C x 18h + extrusão a 450°C (19:1)
Mg-4Gd	
Mg-6Gd	
Mg-10Gd	
Mg-9Gd-4Y-0,5 Zr	Fundição + Solubilização a 525°C x 6h + Envelhecimento a 225°C x 24h
Mg-8,3Gd-1,1 Dy-0,4Zr	Fundição + Solubilização a 530°C x 10h + Envelhecimento a 230°C x 65h
Mg-15,6Gd-1,8 Ag-0,4Zr	Fundição + Solubilização a 480°C x 18h e 500°C x 8h + Envelhecimento a 200°C x 32h
Mg-8,5Gd-2,3 Y-1,8Ag-0,4Zr	Fundição + Solubilização a 500°C x 10h + Envelhecimento a 200°C x 32h
Mg-18Gd-2Ag-0,3Zr	Fundição + Solubilização a 490°C x 10h + Envelhecimento a 200°C x 36h
Mg-14Gd-2Zn-0,5Zr	Fundição + Solubilização a 520°C x 12h + Envelhecimento a 200°C x 64h
Mg-10Gd-3,74 Y-0,25Zr	Fundição + Solubilização a 525°C x 6h + Envelhecimento a 225°C x 24h
Mg-10Gd-3Y-0,8Al	Fundição + Solubilização a 520°C x 6h e 550°C x 7h + Envelhecimento a 225°C x 32h
Mg-15Gd-1Zn-0,4Zr	Fundição + Aquecimento a 500°C x 2h + Solubilização a 520°C x 12h + Envelhecimento a 200°C x 65h
Mg-17,4Gd-1,1 Zn-0,6Zr	Fundição + Solubilização a 500°C x 12h + Envelhecimento a 225°C x 8h
Mg-6Gd-3Y-0,5 Zr	Fundição injetada a alta pressão (HVDC)

2.4 A CORROSÃO DO Mg EM MEIO AQUOSO

A corrosão é um processo termodinâmico que ocorre na natureza, podendo ser dividida em dois principais tipos, a corrosão química (ocorre em meio seco) e a corrosão eletroquímica (ocorre em contato com um líquido condutor). Em razão deste trabalho ter um enfoque no comportamento da liga no corpo humano, com o metal em constante contato com um eletrólito (fluido corporal), esta seção se destinará a

destrinchar os principais mecanismos e reações presentes na corrosão eletroquímica em meio aquoso do magnésio.

O potencial de eletrodo do Mg em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) é de -2,37 V, que em comparação com outros metais e seus potenciais de eletrodo em relação ao SHE (Zn (-0,76 V), Fe (-0,44 V) e Ag (0,8 V)), o posiciona na porção de metais mais reativos, sendo extremamente suscetível a formação de um filme de óxido na superfície do metal [21]. Um ponto importante sobre a corrosão de metais, é a característica do filme de óxido/hidróxido formado, que pode vir a atuar como um filme protetor passivo com o ambiente, como ocorre com o alumínio e a formação de um filme passivo aderente e resistente, porém as ligas de magnésio formam um filme considerado poroso e friável [21], que será apresentado com mais detalhes nesta seção.

As ligas magnésio, quando em contato com meio aquoso são sujeitas a evolução do hidrogênio devido ao potencial das ligas de Mg serem suficiente eletronegativos [15], e o seu comportamento pode ser dividido em uma reação geral anódica (equação 1) e uma reação geral catódica (equação 2) [21].



Como apresentado na equação 1, o principal produto formado na corrosão do magnésio é seu hidróxido $\text{Mg}(\text{OH})_2$, presente na forma de um filme superficial sobre a matriz de magnésio durante a corrosão. Para entender o comportamento deste produto, Pereira et al. [33] estudou o mecanismo de corrosão de ligas de magnésio em uma solução aquosa e concluiu que a partir da dissolução do Mg, o filme $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (com alta porosidade) é formado, porém como a dissolução do Mg ocorre de maneira rápida, a resistência de transferência de carga é baixíssima, necessitando uma elevação na taxa de produção da reação catódica (evolução do hidrogênio), que ocorre diretamente no metal sob o filme, causando um alto lascamento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Concomitantemente, isso resulta numa superfície considerada rugosa, com alta área de contato com o eletrólito, podendo estar relacionado com a taxa de corrosão crescente observada em experimentos. Na Figura 8, extraída de [33], é possível

observar um diagrama que representa o mecanismo de formação e lascamento do filme de hidróxido superficial do magnésio.

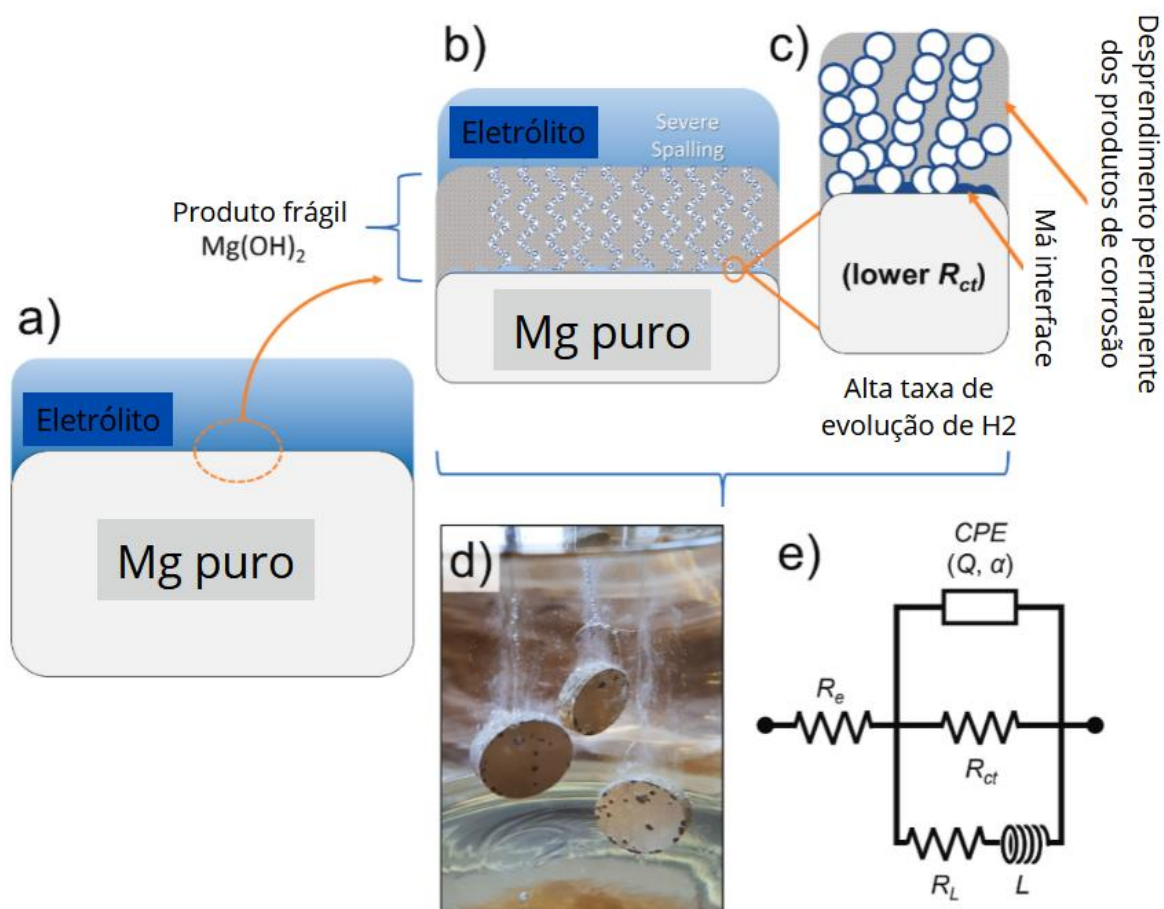


Figura 8 - Diagrama que representa o macro-mecanismo de corrosão eletroquímica do magnésio, extraído de [33].

Ainda na mesma imagem, os autores propuseram um circuito equivalente (EC), onde R_e é a resistência do eletrólito, CPE representa a resposta capacitiva do sistema, R_{ct} a resistência de transferência de carga, um indutor L e uma resistência R_L em série também foram introduzidas, representando o colapso do filme formado e a corrosão localizada.

2.4.1 Efeito dos elementos de liga no mecanismo de corrosão

A adição de elementos de liga, mais especificamente metais de terras-raras, em ligas de magnésio tem como um dos principais objetivos o aumento da resistência à corrosão e nesta subseção iremos tratar de como terras-raras atuam na mudança de comportamento corrosivo dessas ligas.

Como já mencionado, o magnésio puro tem um padrão de corrosão crescente em soluções aquosas, principalmente em razão da alta evolução de hidrogênio na interface, causando o colapso do filme de $Mg(OH)_2$ e a adição de terras-raras busca formar um filme mais resistente, aumentando a resistência a corrosão. Pereira et al. [33] comparou o comportamento do magnésio puro com a liga WE43, que possui a adição de Nd e Y na sua composição, e constatou a formação dos óxidos Y_2O_3 e Nd_2O_3 na superfície da liga após imersão em solução aquosa, esses óxidos são mais compactos e possuem uma maior aderência com o metal, sendo mais eficientes como uma barreira física na interface metal-solução.

Para comprovar a eficácia dos filmes de óxidos de terras-raras, calculou-se a taxa de corrosão, que foi decrescente para a liga com terras-raras, indo de 1,41 mm/ano em 24 h de imersão para 0,33 mm/ano em 168 h de imersão, valores baixíssimos perto da taxa de corrosão do magnésio puro que partiu de 28,14 mm/ano em 24h de imersão para 51,64 mm/ano em 168 h de imersão [33]. Na Figura 9, pode-se observar a interpretação dos autores para a formação e atuação do filme de óxido na superfície da liga WE43.

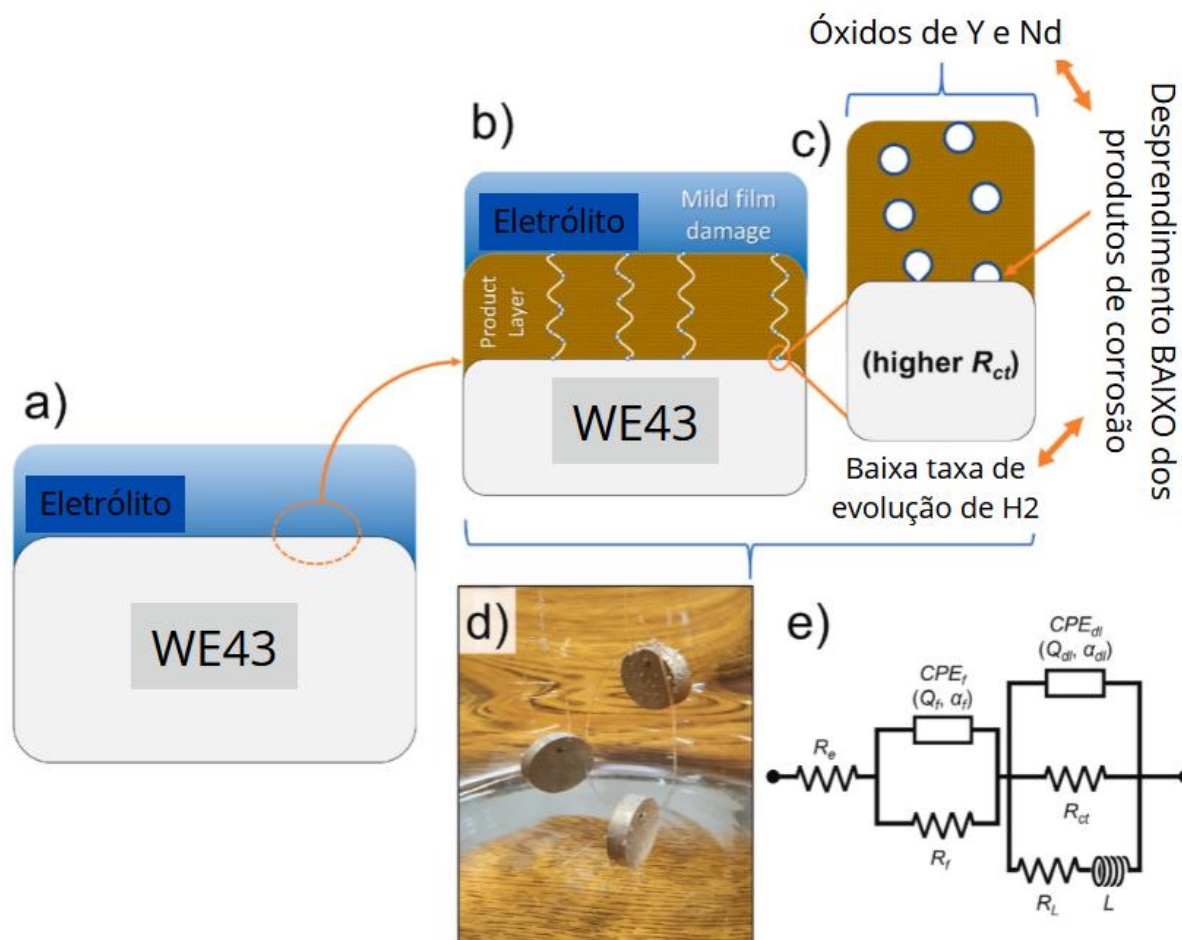


Figura 9 - Diagrama que representa o macro-mecanismo de corrosão da liga WE43, extraído de [33].

Analisando por outra perspectiva, na literatura também é possível encontrar estudos sobre o efeito da quantidade de terras-raras na composição de ligas de magnésio na resistência à corrosão em soluções aquosas, Geng et al. [28] analisou o comportamento corrosivo de ligas Mg-xGd-1Zn-0,4Zr em SBF, comparando diferentes composições de gadolínio na liga ($x = 3, 6$ e 9% em massa) e concluiu que a resistência a corrosão sobe a princípio com o aumento do metal de terra-rara na composição, atingindo um pico de performance com 6% e depois decaindo com 9% .

Os autores concluem que a liga com maior quantidade de gadolínio sofre mais com corrosão localizada por conter maiores precipitados Mg_5Gd , e também ser mais suscetível a corrosão galvânica entre a fase com gadolínio e a matriz de magnésio, sendo a fase com gadolínio a “mais nobre” [28].

2.4.2 O início da corrosão em ligas Mg-RE

A corrosão por pites é um dos principais tipos de corrosão em ligas de Mg-RE [34] e ela é impulsionada pela diferença de potencial observada entre a matriz de magnésio e as segundas fases originadas da adição de elementos de liga no material. Em ligas comuns de magnésio, com elementos como Al, Zn e Sn, as segundas fases formadas possuem um potencial de corrosão mais nobre que a matriz, e, portanto, atuando de maneira catódica em um micro-par galvânico entre a segunda fase e a matriz [34].

Por outro lado, em ligas Mg-RE, há a formação de fases secundárias de composição intermetálica contendo metais de terras-raras, e de acordo com Song et al. [34], o comportamento é inverso do que é observado nas ligas mais comuns, tendo agora as fases secundárias intermetálicas potenciais de corrosão mais negativos, e, portanto, menos nobres. Assim, as fases intermetálicas atuam de maneira micro-anódica em um micro-par galvânico com a matriz.

O resultado dessas propriedades é notado no mecanismo de corrosão por pites de ligas desse tipo, ainda segundo Song et al. [34], que analisou a corrosão de uma liga GW93, com alta composição de terras-raras, o mecanismo de corrosão pode ser dividido em três estágios:

1. No primeiro estágio, a corrosão é iniciada nas fases secundárias e também em áreas da matriz enriquecidas em terras-raras, devido a seu potencial menos nobre, gerando a formação de um filme de óxido que é mais espesso na região das fases intermetálicas, em razão do maior nível de corrosão;
2. No segundo estágio, o filme mais espesso das fases secundárias inverte a diferença de potencial entre o par galvânico, com o magnésio corroendo preferencialmente, dessa a maneira a corrosão cresce horizontalmente;
3. No terceiro estágio, espécies iônicas corrosivas (como o Cl^-) penetram as trincas dos filmes de óxidos, geradas por tensões entre os filmes, e neste momento a corrosão avança verticalmente, primeiramente na fase secundária, e secundamente na matriz, formando esse ciclo, que designa a corrosão por pites.

Por outro lado, também é possível encontrar na literatura relatos de fases intermetálicas que possuem menor potencial de corrosão, assim atuando como cátodo, prejudicando a resistência a corrosão da liga [26]. Neste caso, Srinivasan et

al. [26] observou que a corrosão se iniciava na matriz de α -Mg, porém nas regiões vizinhas as segundas fases intermetálicas contendo Mg, Gd e Zn, devido a micro-corrosão galvânica nessas regiões. O mecanismo e tipo de corrosão em ligas Mg-RE ainda é ponto de discussão na literatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, passaremos pela metodologia utilizada para realizar o estudo deste trabalho. A Figura 10 sumariza um panorama geral das etapas do projeto, que serão detalhadas nos próximos tópicos.

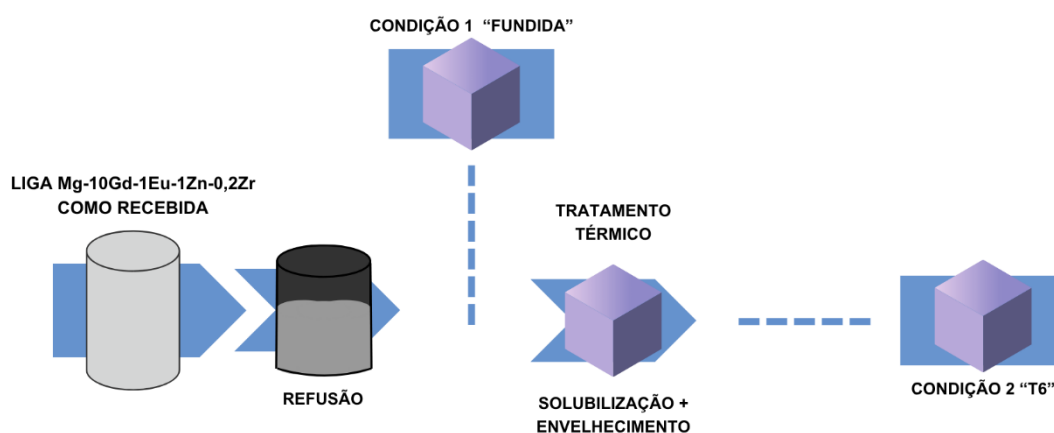


Figura 10 - Infográfico do procedimento experimental do trabalho de TCC.

3.1 PREPARAÇÃO DA LIGA

Um lingote (Figura 11) da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr foi doado pelo Professor Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto (EESC/USP), e visando padronizar o método de processamento para uniformizar as análises, optou-se pela fusão da liga.

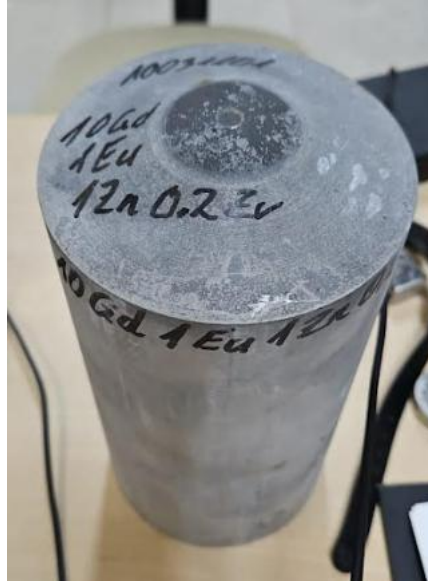


Figura 11 - Lingote da liga Mg-10Gd-1Zn-1Eu-0,2Zr na condição como recebida.

A fusão da liga foi realizada em forno à vácuo de indução centrífuga Linn High Therm Titancast 700 VAC. Com a liga na condição fundida, realizou-se uma sequência de tratamentos térmicos na liga, do protocolo T6 da ASTM [35], com temperaturas e tempos baseados na Tabela 3 anteriormente apresentada em 2.3, extraída de [8]. Os tratamentos foram realizados em um forno EDG e a sequência é descrita abaixo.

1. Tratamento térmico de **solubilização à 525 °C por 4h**;
 - Seguido de **têmpera** em água à temperatura ambiente;
2. Tratamento térmico de **envelhecimento à 225 °C por 24h**;
 - Seguido de **têmpera** em água à temperatura ambiente;

Dessa maneira, foi dado ênfase à análise de duas condições diferentes da liga Mg-10Gd-1Zn-1Eu-0,2Zr, uma sendo referenciada como “Fundida” e outra como “T6”. O infográfico apresentado na Figura 12 demonstra de qual etapa do processamento cada amostra foi retirada.

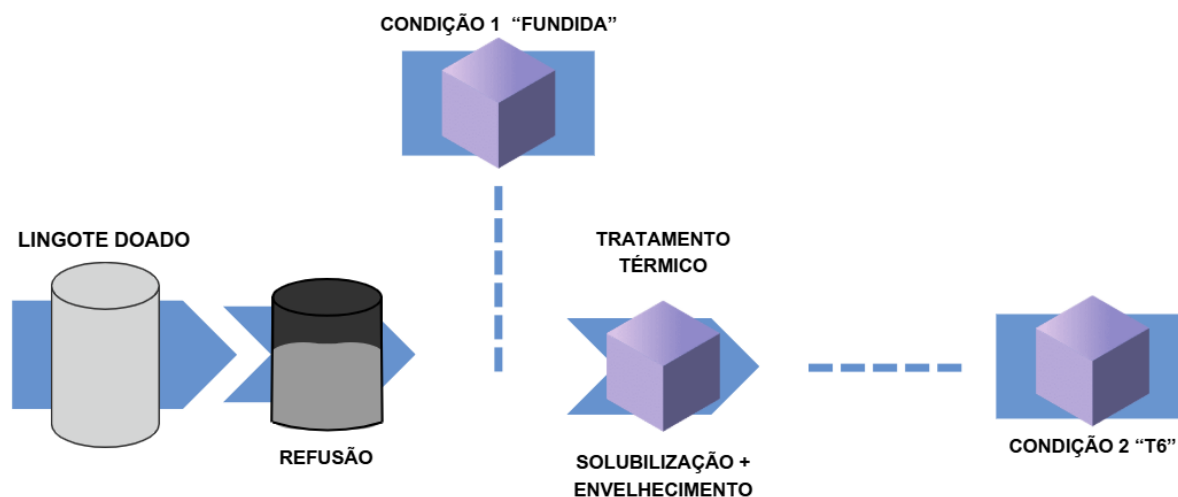


Figura 12 - Representação das duas condições da liga cujas análises foram realizadas.

3.2 ANÁLISE ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

Um conjunto de técnicas foi aplicado nas amostras visando caracterizar estruturalmente e microestruturalmente as amostras.

3.2.1 Análise Estrutural

A análise estrutural consistiu na aplicação da técnica de Difração de Raios-X (DRX) nas amostras. O equipamento utilizado foi o Bruker D8 Advance ECO com fonte de raios-X de tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54 Å.

3.2.2 Análise Microestrutural

Para a caracterização microestrutural da liga, realizou-se o embutimento de amostras em resina polimérica a temperatura ambiente, seguida do lixamento manual da superfície de análise, passando pelas lixas de granulometria #220, #320, #400, #600, #1200, #1500, #2000, #2500, #3000 e #7000, utilizando de álcool etílico absoluto e álcool isopropílico como solução de remoção de impurezas e lubrificação.

Seguido do lixamento, o polimento das amostras foi realizado de maneira semi-automática, sobre pano de veludo flocado com suspensão de diamante Allied 0,25 µm e álcool isopropílico como lubrificante.

Para a revelação da microestrutura, utilizou-se um protocolo baseado na tese de Gouveia [15]. O ataque consiste na imersão da amostra no Nital 2%, seguido da

imersão na solução acetal-picral, esta composta por 4,2 g de ácido pícrico, 10 mL de ácido acético glacial e 70 mL de etanol.

Para análises quantitativas das microestruturas, foi utilizado o software ImageJ para contabilização percentual de fases secundárias e a aplicação do “método do intercepto”, também baseado na tese de Gouveia [15]. Este método consiste no cálculo espaçamento dendrítico secundário (λ_2) a partir da equação 3, com dados fornecidos como exemplo na Figura 13, utilizado como parâmetro de comparação entre microestruturas neste trabalho.

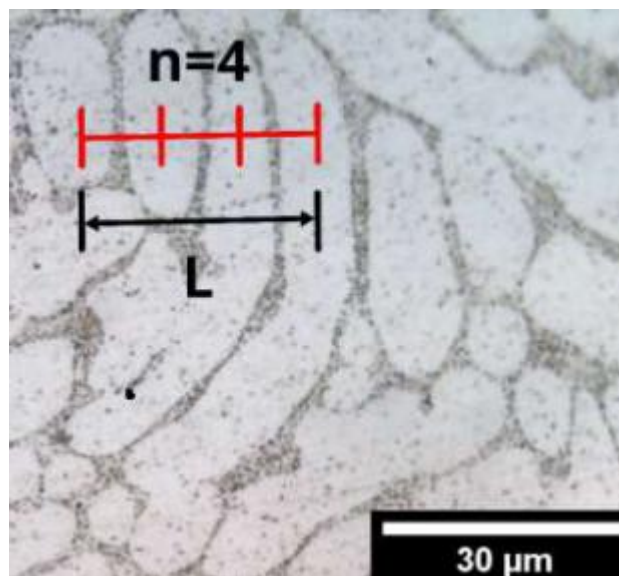


Figura 13 - Representação do “método do intercepto”, utilizado para calcular o espaçamento dendrítico secundário (λ_2), extraído de [15].

$$\lambda_2 = L / (n-1) \quad (3)$$

3.2.2.1 Microscopia óptica (MO)

A caracterização microestrutural por microscopia óptica foi realizada em um Olympus BX41M-LED, acoplado ao sistema de processamento de imagens Infinity Capture.

3.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

A análise microestrutural realizada em microscópio eletrônico de varredura foi efetuada no Philips XL-30 FEG (LCE/DEMa – UFSCar), com contato de tinta de prata feito entre a amostra e o stub de análise. A energia do feixe de elétrons variou entre 15.0 e 25.0 kV para a aquisição de micrografias. Conjuntamente, a análise química por EDS foi feita no mesmo MEV, com detector Bruker, com a energia do feixe em 20,0 kV.

3.3 ANÁLISE DA CORROSÃO

3.3.1 Ensaio de Imersão (Perda de Massa)

Os ensaios de imersão para perda de massa foram conduzidos em um ambiente biológico simulado, com temperatura controlada em 37 °C em Simulated Body Fluid (SBF), preparado de acordo com a norma ISO 23317:2014 [36]. Triplicatas dos ensaios foram realizadas, em dois tempos de imersão, 1 e 7 dias, buscando entender a evolução da taxa de corrosão.

As amostras ensaiadas foram lixadas até a granulometria #2000 utilizando de álcool isopropílico e etílico absoluto como soluções lubrificantes e limpas em ultrassom com álcool isopropílico. Corpos de prova foram usinados do tamanho 20 mm x 10 mm x 2 mm, com um furo passante de 2 mm na parte frontal do espécime. Um exemplo da amostra é apresentado na Figura 14-a). Frascos tipo Erlenmeyer foram utilizados para a imersão das amostras, com um exemplo da montagem sendo apresentado na Figura 14-b).

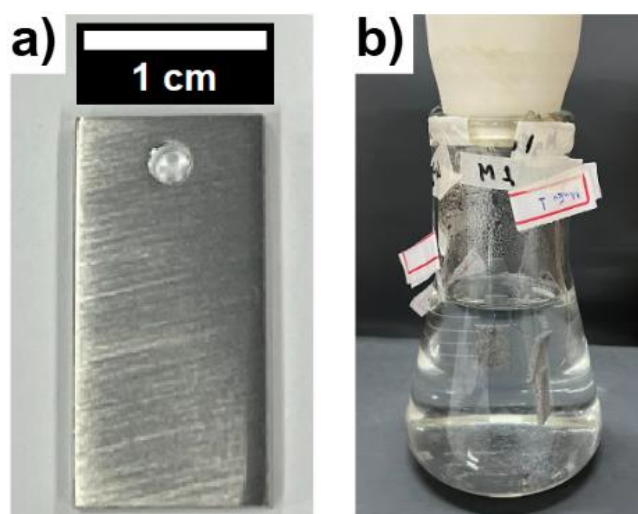


Figura 14 - a) Exemplo de corpo de prova utilizado para os ensaios de perda de massa **b)** Montagem do sistema de imersão de amostras utilizado.

Para o cálculo da taxa de corrosão em milímetros por ano, utilizou-se a equação 4, retirada da ASTM G31 – 21 [37], onde CR é a taxa de corrosão, em mm/ano, K é 8.76×10^4 , T é o tempo de imersão em horas, A é a área superficial da amostra em cm^2 , W é a diferença de massa em gramas após o experimento e D é a densidade da liga em g/cm^3 .

$$CR = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad (4)$$

Para a pesagem das amostras, realizou-se a remoção dos produtos de corrosão após os ensaios de imersão, a solução de limpeza utilizada foi produzida a partir de 200 g de trióxido de cromo (CrO_3), 10 g de nitrato de prata (AgNO_3), 20 g de nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) e água até completar 1 litro de solução, citada na norma ASTM G1 – 03 [38]. As amostras foram imersas na solução por cerca de 1 minuto e limpas com água deionizada.

3.3.2 Análises Eletroquímicas

Um percurso de análises eletroquímicas, baseado na tese de Gouveia [15], foi montado buscando analisar o comportamento da liga em um ambiente biológico, a imersão foi realizada por 7 dias em SBF com temperatura controlada em 37°C . Para as medidas, utilizou-se um sistema padrão de 3 eletrodos (eletrodo de trabalho, contra eletrodo de platina e um eletrodo saturado de calomelano (SCE) como referência). Na Figura 15 é apresentado uma fotografia do sistema eletroquímico montado com ensaio em andamento.

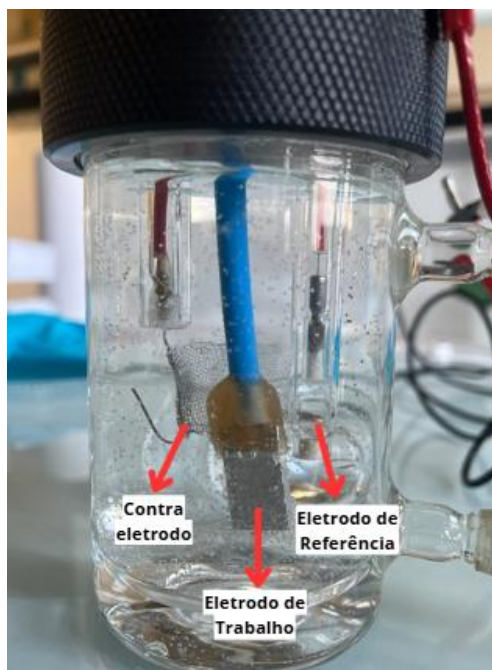


Figura 15 - Sistema de três eletrodos utilizado para as medidas eletroquímicas.

A rotina completa de experimentos pode ser observada no infográfico da Figura 16. Iniciou-se com ciclos de 4 horas, durante 3 dias, onde foi medido o potencial de circuito aberto do sistema (OCP), seguido da resistência a polarização linear (LPR) e da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Períodos de OCP foram colocados entre cada técnica eletroquímica, para estabilizar o sistema. Após 3 dias, o sistema mudou para ciclos de 12 horas, que se mantiveram por mais 4 dias, até a realização do ensaio de polarização potenciodinâmica (PP).

A LPR foi feita variando entre $-0,02 V_{OCP}$ e $0,02 V_{OCP}$ a uma taxa de $10\text{mV}/\text{min}$. A EIS foi conduzida entre as frequências 10^{-2} e 10^5 Hz, com uma voltagem de 10 mV em relação ao OCP. A PP foi feita após 7 dias de imersão, até a densidade de corrente chegar ao valor de $1\text{ mA}/\text{cm}^2$. Os ensaios foram realizados num potenciostato BioLogic VSP-300 com auxílio de um circulador de água térmico Julabo 200F para manter a temperatura da célula em $37\text{ }^\circ\text{C}$.

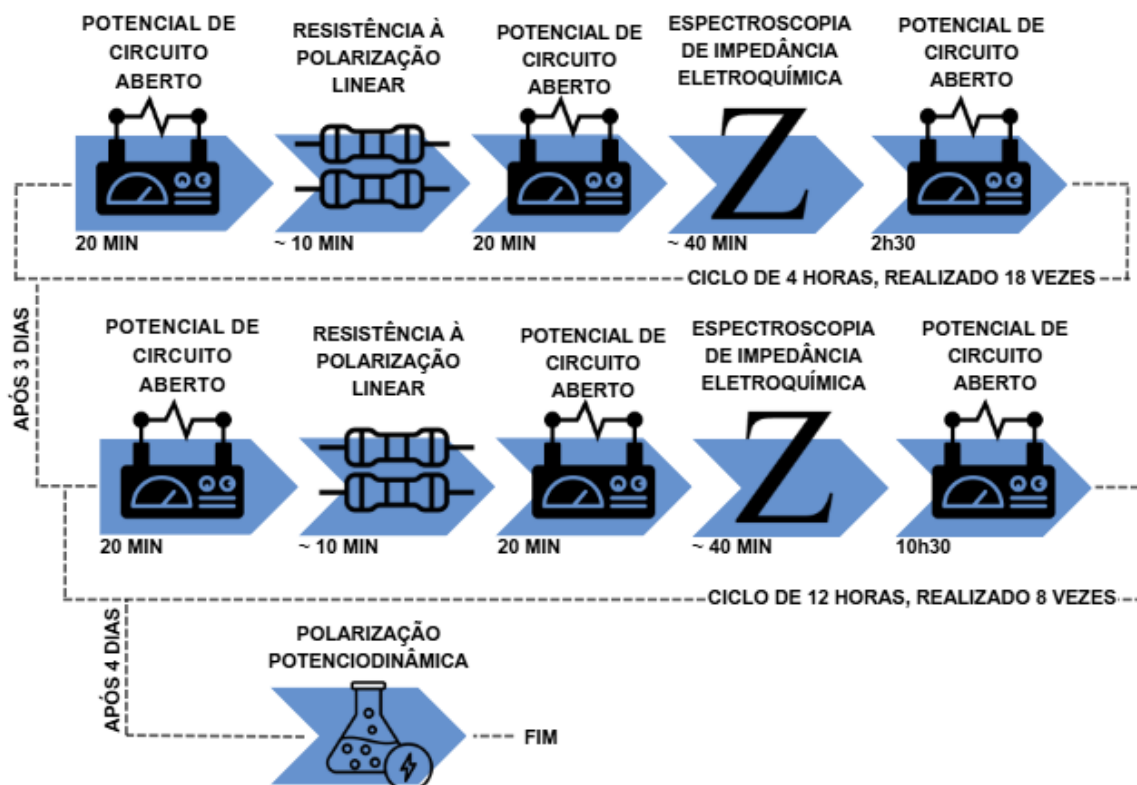


Figura 16 - Infográfico que representa a rotina de ensaios eletroquímicos realizados em 7 dias para cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

4.1.1 Condição “Fundida”

Na Figura 17, é apresentado os picos de DRX para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr nas duas condições, e as fases indexadas.

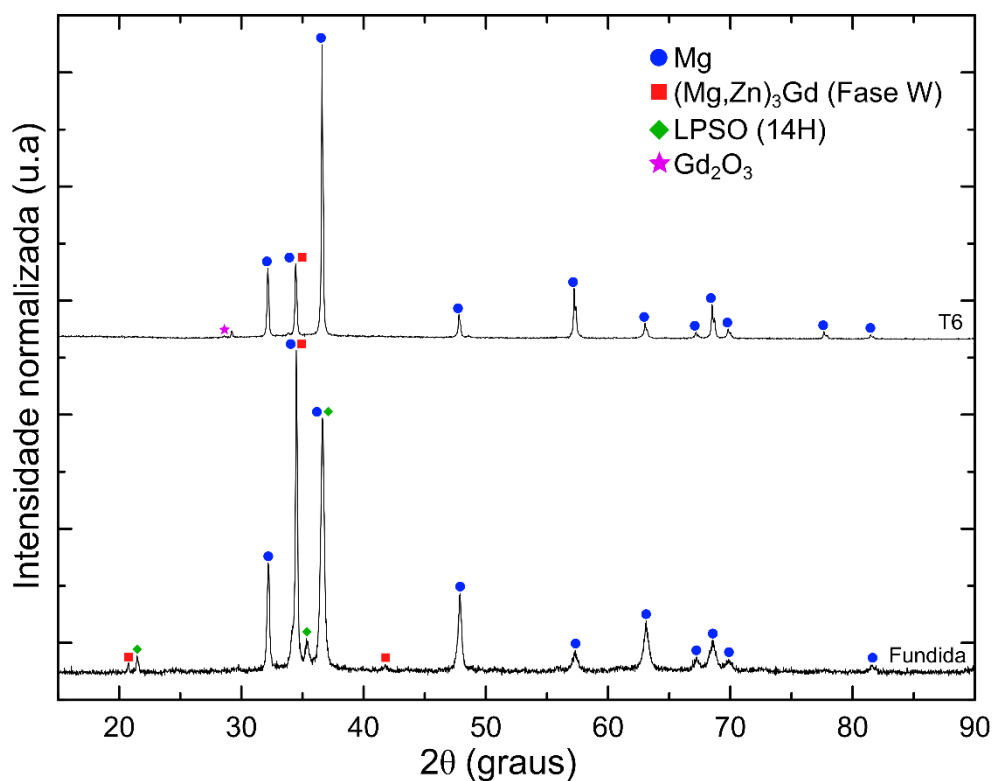


Figura 17 - Difração de raios-X para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr nas duas condições.

A microestrutura da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr fundida consiste em uma morfologia bruta de fusão, composta por dendritas α -Mg e constituintes interdendríticos. A Figura 18 traz um panorama geral da microestrutura e da distribuição dos elementos de liga. Em relação aos compostos interdendríticos, observa-se, **i.** uma fase principal cinza clara, presente em diferentes morfologias na microestrutura – morfologia eutética lamelar irregular, esquelética e maciça, **ii.** uma fase acinzentada, com uma morfologia globular, presente no interior do microconstituente eutético composto pela fase cinza clara.

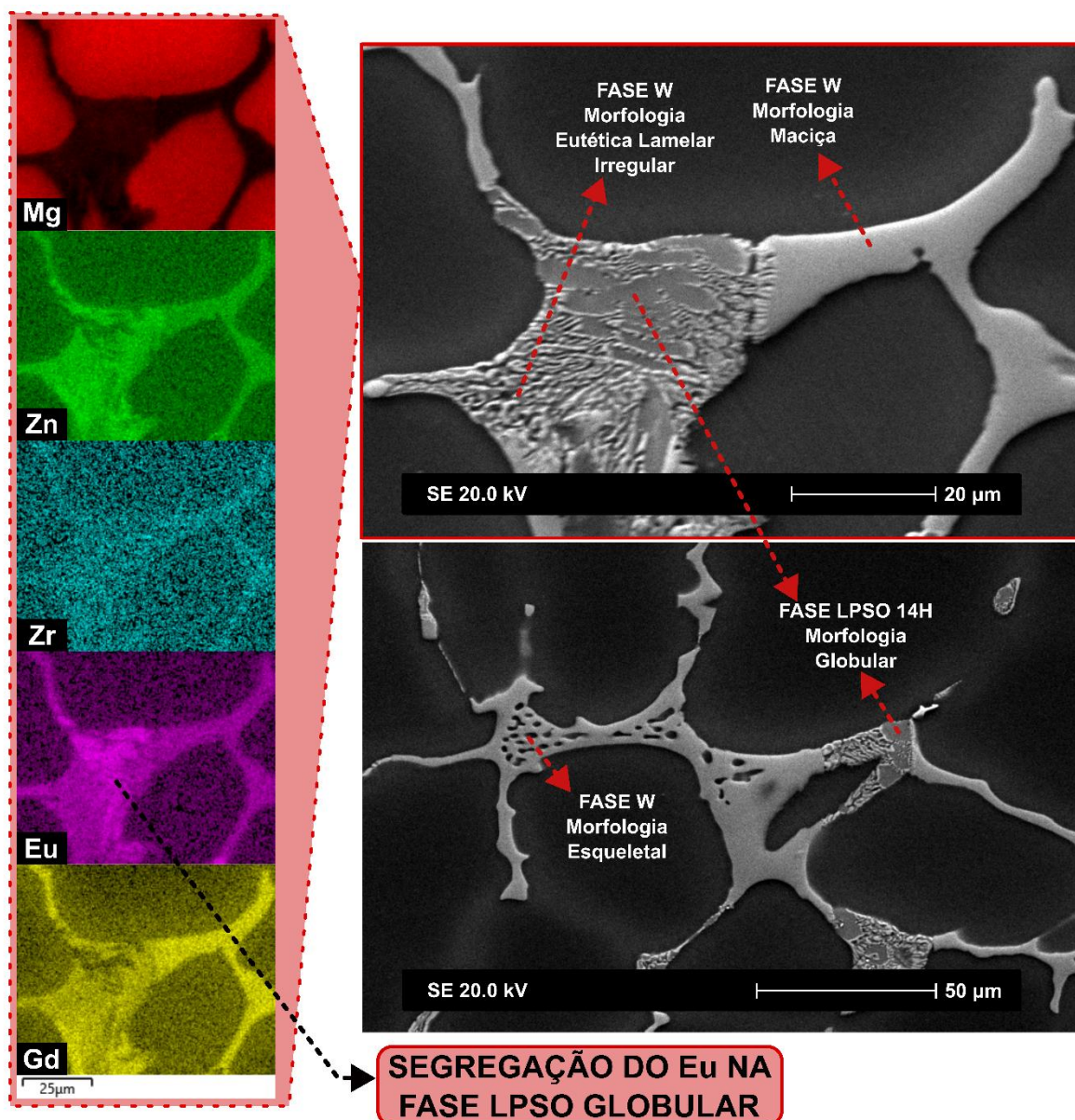


Figura 18 - Microestrutura da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr na condição fundida, detalhando as duas fases encontradas e suas morfologias.

A fase cinza clara foi identificada como a fase W, $(Mg,Zn)_3RE$, comumente relatada em ligas Mg-RE [26,39,40] com morfologia semelhante à observada no presente trabalho, enquanto os glóbulos cinzentos foram associados à fase 14H, uma fase do tipo LPSO, com morfologia também semelhante àquela relatada na literatura [40,41], além da indexação dos picos de DRX (observar Figura 17) a partir dos dados do trabalho pioneiro de Kishida et al. [42] de identificação das estruturas cristalinas de fases LPSO em ligas Mg-RE [42].

Quanto à disposição dos elementos de terras-raras nas fases interdendríticas, európio e gadolínio estão presentes nas duas fases (observar Figura 18 e 19), no

entanto percebe-se que na fase LPSO há uma maior segregação de európio conjuntamente a um empobrecimento do gadolínio quando comparado à fase W. A segregação do Eu em uma fase específica pode abrir possibilidades para uma fase ainda mais rica em Eu com a realização de tratamentos térmicos.

A matriz de α -Mg, de acordo com análises de EDS (observar Figura 19), na condição fundida indicou 3,1% em massa de Gd dissolvido na rede, enquanto os outros elementos não passam de 0,3% em massa. Este fator é um importante ponto para comparação após o tratamento térmico, visando entender se a composição da matriz tem um efeito no comportamento corrosivo do material.

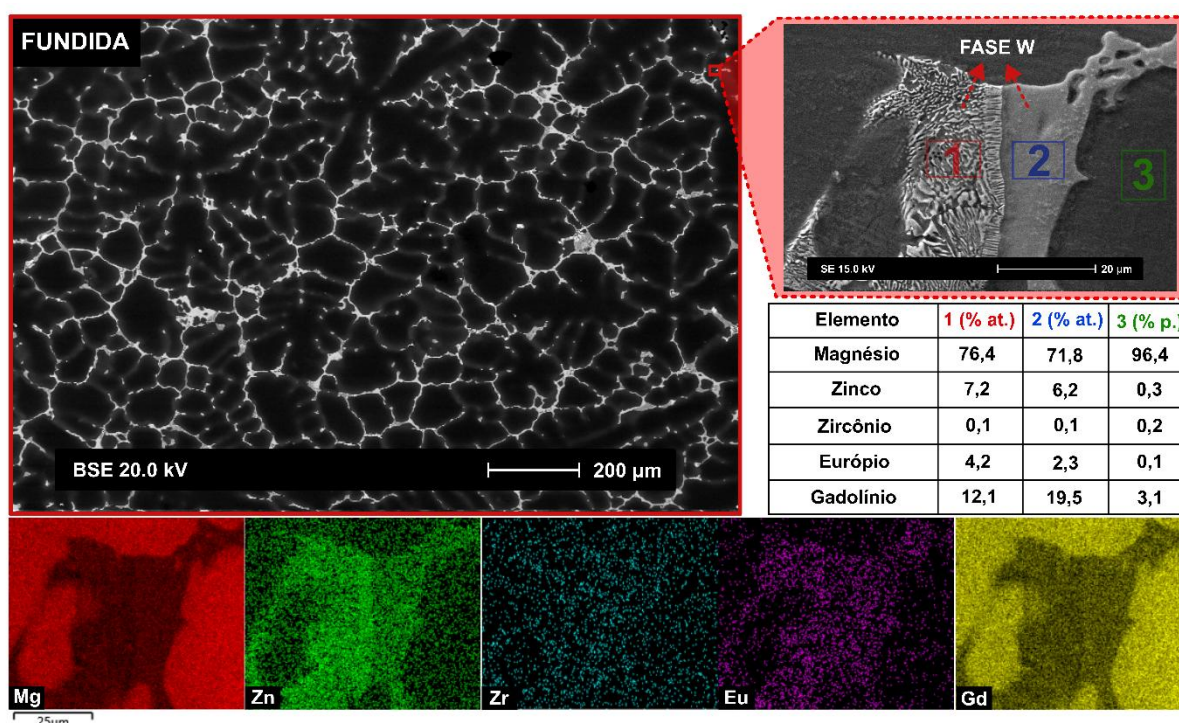


Figura 19 - Liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr na condição fundida e análises de EDS das diferentes morfologias da fase W presente nos contornos interdendríticos.

Em razão dos contrastes semelhantes entre as fases, torna-se difícil a contabilização da fração de área de cada constituinte, porém é possível calcular uma média da área da fração dos compostos interdendríticos no geral, o que resultou numa fração total em área de $26\% \pm 4\%$. O espaçamento dendrítico secundário (λ_2) medido foi de $44 \pm 12 \mu\text{m}$.

4.1.2 Condição “T6”

A liga após os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento permanece com uma morfologia dendrítica (observar Figura 20), com compostos interdendríticos nos contornos de grão. As duas fases previamente mencionadas continuam presentes, com a fase LPSO 14H ganhando ainda mais espaço na forma de glóbulos no interior da fase W, que agora é encontrado quase que em sua totalidade na morfologia de microconstituente eutético, conjuntamente com o Mg.

Além das duas fases nos contornos interdendríticos, também há a formação de um precipitado quadrático rico em Gd, sendo este precipitado já relatado por Meier et al. [39] e identificado como “óxido rico em terras-raras”. A presença de um óxido na microestrutura justifica-se pelo fato de o tratamento térmico realizado neste projeto ter sido em forno aberto, facilitando o contato com o O₂. Houve a indexação de um pico de reflexão na análise de DRX para a liga na condição T6 associado ao óxido de gadolínio (Gd₂O₃), porém a baixa presença desses precipitados na liga leva a picos de baixíssima intensidade, dificultando a caracterização.

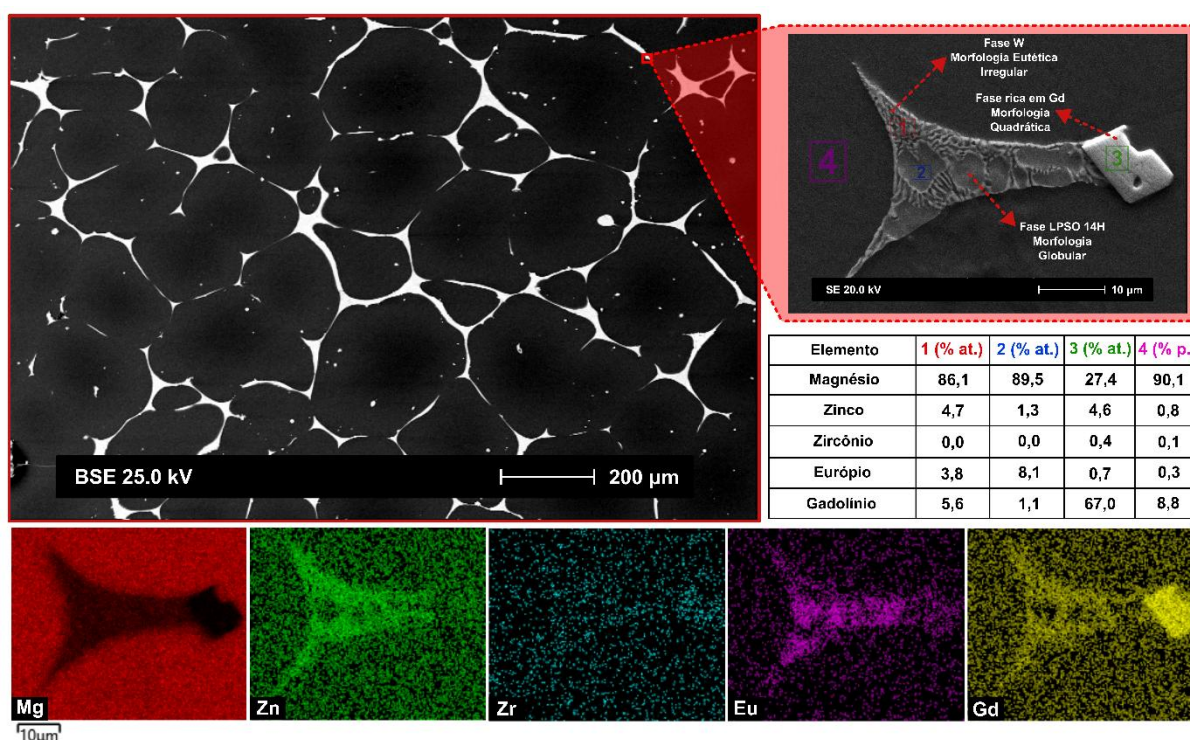


Figura 20 - Microestrutura e mapas de EDS da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr na condição T6.

A fração de área dos compostos interdendríticos no total foi medida novamente e chegou-se ao valor de 8% ± 1%, indicando uma diminuição da fração de fases

secundárias. Confirmando a aparência mais grosseira das microestruturas após o tratamento, o λ_2 medido foi de $97 \pm 23 \mu\text{m}$.

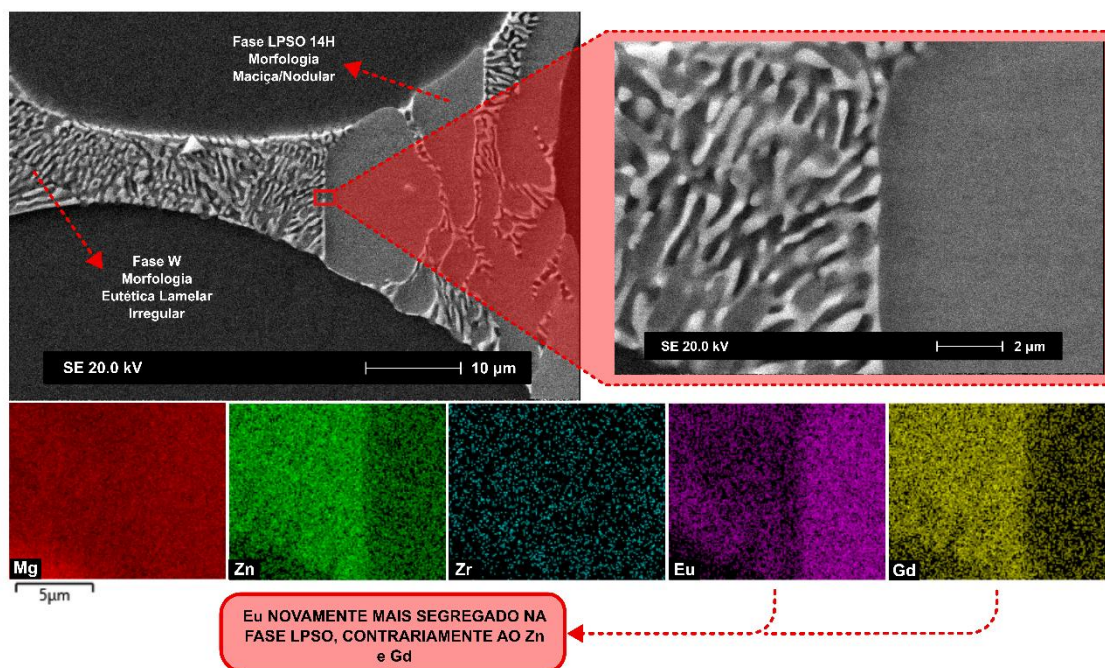


Figura 21 - Enfoque microestrutural nas duas fases interdendríticas da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr na condição T6, à esquerda o microconstituente eutético da fase W, à direita a fase LPSO 14H.

A maior segregação de európio na fase LPSO 14H vista anteriormente foi novamente notada na liga na condição T6 (observar Figura 21), além do crescimento dos glóbulos presentes no interior da fase W eutética.

4.1.3 Discussão da Evolução Microestrutural e Comparação

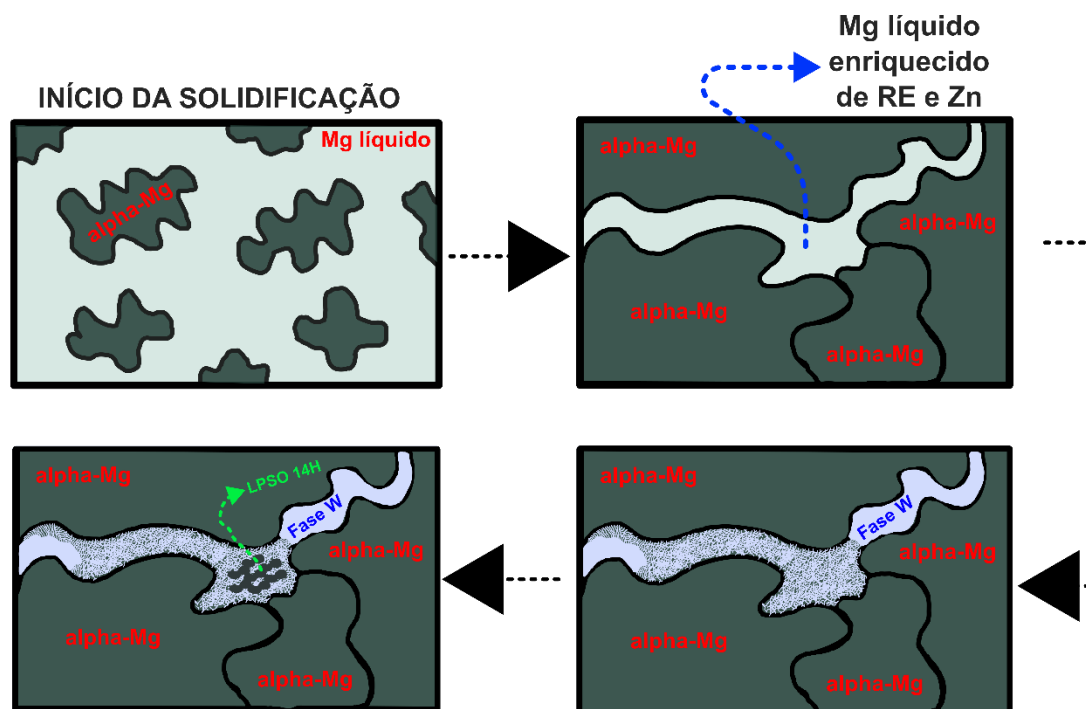


Figura 22 - Proposta de evolução da solidificação da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr. RE refere-se a terras raras.

Analisando as microestruturas da liga na condição fundida, é possível elaborar a sequência representada na Figura 22, com as dendritas de α -Mg iniciando a solidificação no líquido metálico, até chegarmos a uma etapa onde temos um líquido enriquecido de terras-raras e zinco entre as dendritas já solidificadas. Assim, usando as dendritas como substrato para uma solidificação heterogênea, inicia-se a solidificação da fase W com morfologia maciça, seguindo da sua solidificação na morfologia eutética. É possível entender essa ordem em solidificação em razão de micrografias como a apresentada na Figura 19, onde vê-se claramente a formação do microconstituente eutético a partir da morfologia maciça.

Com a fase W finalizando a sua solidificação, sugere-se que o último componente formado foi a fase globular LPSO 14H, que está presente no interior do microconstituente eutético. Existem estudos que indicam que a formação da fase LPSO 14H ocorre a partir da fase W [43], principalmente durante a realização de tratamentos térmicos, porém também há relatos de observação dessa fase em casos de solidificação lenta [40].



Figura 23 - Representação da evolução da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr após o tratamento térmico T6.

Com a aplicação dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento (por 4 horas à 525 °C e por 24 h à 225 °C respectivamente), observou-se a evolução microestrutural representada na Figura 23. Houve um crescimento seguido do coalescimento das dendritas de α -Mg, com o gadolínio presente na fase W entrando em solução sólida, visto que à 525 °C, o gadolínio tem cerca de 1,8% at. de solubilidade no Mg (observar Figura 3), e aqui estamos foi encontrado o valor de 1,7% at. conforme determinado via EDS.

Dividindo os tratamentos em duas partes, propõe-se que após a solubilização e a têmpera em água, a matriz de Mg foi supersaturada com um altíssimo teor de Gd, fora do valor estável a temperatura ambiente, em razão de se ter um padrão de solubilidade decrescente com a temperatura para o sistema Mg-Gd. Com isso, ao realizar o envelhecimento à 225 °C por 24 h, houve a precipitação de fases com morfologia quadrática (aqui previamente identificados como óxidos ricos em Gd, com base no trabalho de Meier et al. [39]). Esses precipitados altamente refinados surgiram tanto na matriz, como nos contornos de grão, como nas fases interdendríticas, tornando a compreensão dos seus mecanismos de precipitação mais complexa e desafiadora.

Apesar da indexação de um pico de DRX para a fase Gd_2O_3 na análise previamente reportada neste trabalho, futuros ensaios podem e devem ser realizados para garantir uma maior certeza na identificação desta fase, visto que, devido a sua baixa fração na microestrutura, os picos de DRX não apresentam alta intensidade.

Baseado nessas análises, montou-se a Tabela 4, onde percebe-se que houve um crescimento da fração de área da matriz (e uma diminuição dos compostos interdendríticos). Um aumento no λ_2 também foi observado, com o valor praticamente dobrando após o tratamento, indicando uma microestrutura mais grosseira. Também foi notado um crescimento da fração em peso de Gd na matriz, além da presença do precipitado rico em Gd. Esses parâmetros serão utilizados como fatores de comparação na resistência à corrosão de cada condição da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr.

Tabela 4 - Comparação de valores medidos para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr nas duas condições: fundida e T6.

Medida	Fundida	T6
Fração de Interdendríticos	26 +- 4%	8 +- 1%
Fração da Matriz	74 +- 4%	92 +- 1%
λ_2	44 +- 12 μm	97 +- 23 μm
Fração de Gd na matriz	3,1 +- 0,3% p.	8.8 +- 0.2% p.
Precipitado rico em Gd	NÃO	SIM

4.2 ANÁLISE DA CORROSÃO

Os ensaios de perda de massa, realizados em triplicatas em 1 e 7 dias de imersão em SBF, resultaram nos dados indicados na Tabela 5. Repara-se que houve um aumento na resistência à corrosão (inversamente proporcional à taxa de corrosão) considerável para os dois tempos de medida, indicando que o tratamento térmico foi efetivo no aumento da resistência à corrosão da liga.

Tabela 5 - Taxas de corrosão em mm/ano obtidas via ensaios de imersão para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr nas duas condições: fundida e T6.

	Fundida	T6
Taxa (1 DIA) (mm/ano)	8,4 +- 0,4	3,6 +- 0,5
Taxa (7 DIAS) (mm/ano)	3,1 +- 0,1	1,7 +- 0,2

Iniciando a discussão dos ensaios eletroquímicos, o OCP das amostras (observar Figura 24-b)) medido de maneira quase-contínua durante os 7 dias demonstrou maiores valores (menos ativo) para a liga na condição fundida durante as primeiras 60 horas, um indício de que o filme formado na liga na condição T6 pode conter mais terras-raras (principalmente gadolínio), visto que o Gd possui um potencial de corrosão mais alto que o Mg [44]. Os efeitos disso podem ser um dos fatores que explicam a corrosão ser marginal na liga tratada comparada à fundida, já que de acordo com Chu et al. [45], a presença de REs no filme protetor melhora a resistência à corrosão da liga.

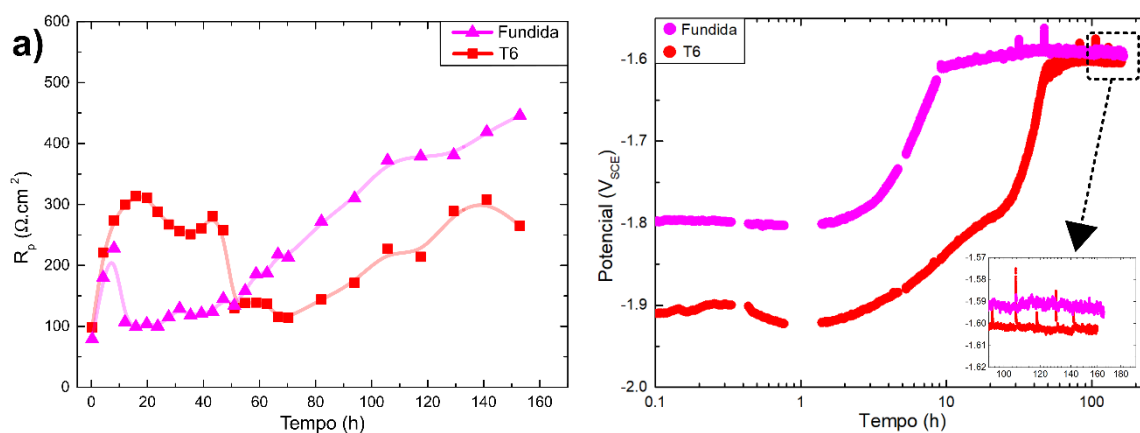


Figura 24 - Medidas de **a)** LPR e **b)** OCP para as duas condições processadas da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr em até 168h de imersão em SBF.

Ainda no mesmo raciocínio, sobrepondo os resultados de OCP (Figura 24-b) e LPR (Figura 24-a), percebe-se que durante as mesmas 60 horas, os valores de resistência à polarização (R_p - diretamente relacionada à resistência à corrosão) mostram que a liga na condição T6 se mantém em valores R_p superiores àqueles encontrado para a condição fundida durante mais tempo, antes de alcançar valores semelhantes para tempos finais.

Uma análise mais focada na evolução dos valores de R_p para as duas condições oferece a possibilidade de dividir essa evolução em dois estágios, i.) uma evolução crescente do R_p e sua manutenção em valores mais altos e ii.) uma queda abrupta dos valores de resistência, seguida de um crescimento lento e gradual. Nesse primeiro estágio (Figura 25 – a), c)) observa-se uma configuração de arcos relativamente comum para ligas de Mg, com dois arcos capacitivos e um indutivo incompleto. Gouveia et al. [46] no estudo de ligas fundidas Mg-Si-Zn, atribuiu o primeiro arco à camada de óxido MgO, o segundo à camada de Mg(OH)₂ e o arco indutivo às espécies iônicas adsorvidas (advindas do SBF).

Song et al. [34], quando analisando a corrosão por pites da liga GW93 (Mg-9%p.Gd-3%p.Y-0.5%p.Zr), associou o arco de baixa alta frequência à dupla camada elétrica, o arco de média frequência ao filme de óxido em geral, e o arco indutivo de baixa frequência ao início da corrosão localizada. Outras interpretações podem ser encontradas na literatura, visto que que os mecanismos de corrosão em ligas de Mg ainda são um assunto de debate.

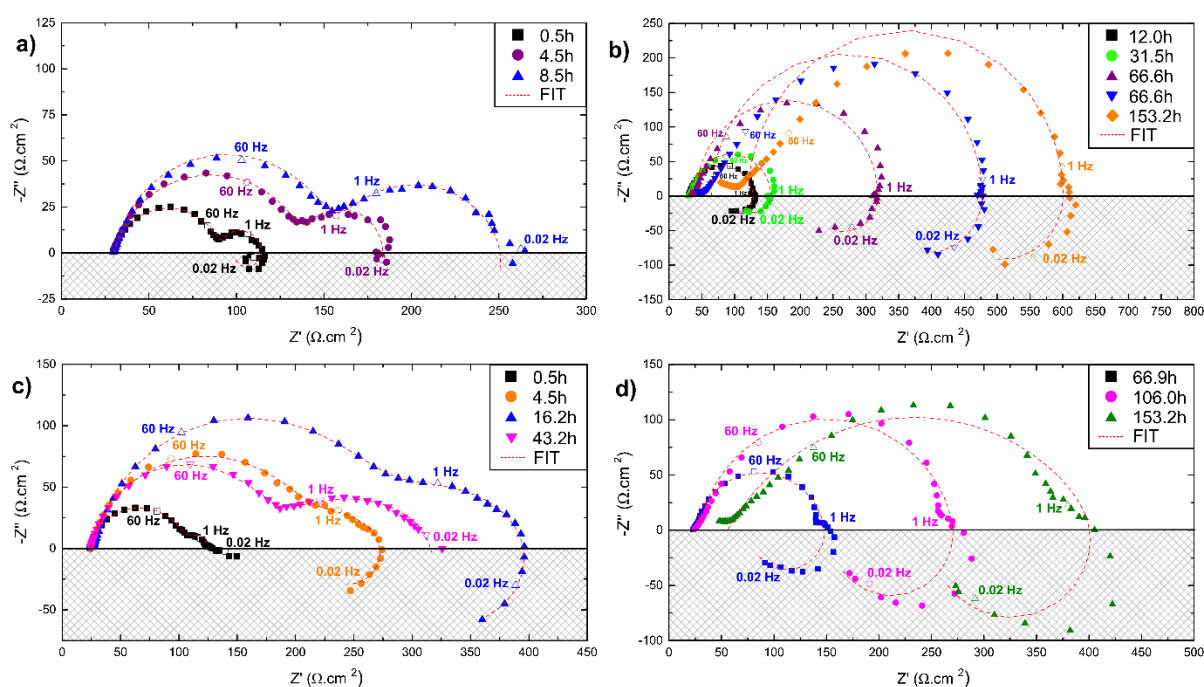


Figura 25 - Gráficos de Nyquist para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr em diferentes tempos: (a,b) fundida (c,d) T6.

Já em relação ao segundo estágio (Figura 25 – b), d)), se nota nos gráficos de Nyquist que ele ocorre após a queda do alto valor de R_p atingido anteriormente, seguido de um outro mecanismo. Desta vez, observa-se um arco capacitivo em média

frequência seguido de um arco indutivo em baixa frequência, além de um aumento da resistência do eletrólito. Em casos similares, na literatura associou-se o primeiro arco capacitivo a processos de transferência de carga e o segundo arco às espécies eletroativas no sistema.

Um importante ponto a ser mencionado é que apesar de serem percebidos valores diferentes de R_p para as duas condições, os gráficos de Nyquist revelam que o mecanismo é o mesmo, apenas alterando a efetividade do mesmo em maximizar a resistência à corrosão da liga.

Buscando representar os dois estágios previamente mencionados, foram propostos dois circuitos elétricos (Figura 26). Os circuitos foram baseados na ideia proposta no trabalho de Gouveia et al. [46], onde nesse primeiro momento há a formação da camada protetora, em razão do aumento de R_p observado nos ensaios de LPR e EIS e crescimento do potencial nas medidas de OCP.

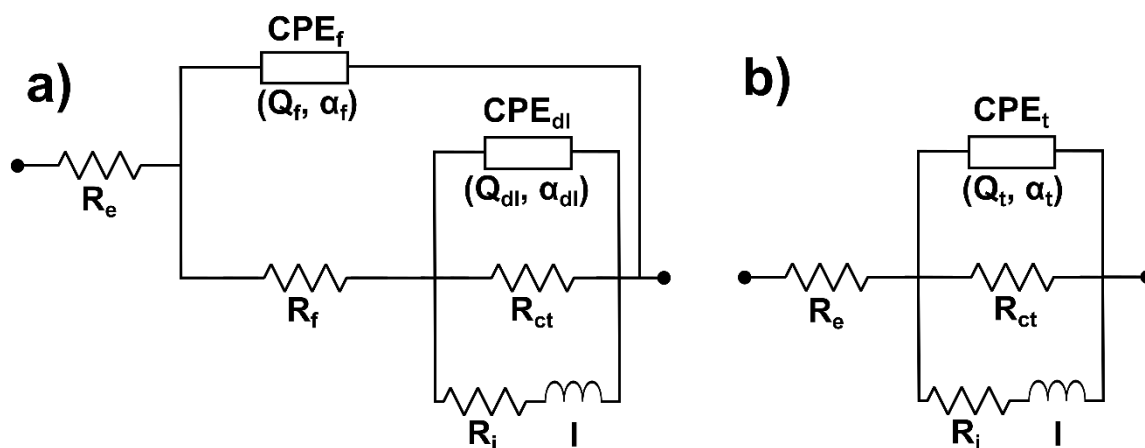


Figura 26 - Circuitos elétricos utilizados para representar a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr no **a)** primeiro estágio de corrosão e no **b)** segundo estágio de corrosão.

Para esses circuitos, foram considerados alguns pontos que serão esclarecidos neste parágrafo. Uma constante de tempo RC é um par resistor-capacitor, onde a combinação dos dois efeitos, geralmente associados a efeitos da interface física que está sendo estudada (neste caso a corrosão das ligas), gera uma capacitância mista, geralmente com arcos semelhantes aos vistos nos gráficos de Nyquist deste trabalho. Um elemento de fase constante (CPE) busca representar o efeito capacitivo a partir de dois parâmetros (Q e α), porém adicionando a heterogeneidade das superfícies, visto que não temos uma capacitância perfeita [46].

No circuito 1 (Figura 26 – a)), tem-se a resistência R_e , simbolizando a resistência do eletrólito entre o eletrodo de trabalho e o de referência, seguido de dois sistemas em paralelo, onde no primeiro tem-se um par RC formado pelo CPE_f e o R_f , sendo que esse primeiro grupo simboliza o efeito do filme protetor formado na superfície da liga. O segundo grupo em paralelo tem um par RC (CPE_{dl} , R_{dl}), correspondendo a dupla camada elétrica e a resistência de transferência de carga, além de estar em paralelo com um grupo que representa o efeito indutivo observado (R_i , l).

Seguido do primeiro momento, tem-se o surgimento do segundo mecanismo, representado nos gráficos de Nyquist por um arco capacitivo em média frequência e um arco indutivo, agora mais pronunciado, em baixas frequências. O circuito utilizado por Gouveia et al [46] foi novamente empregado aqui para simbolizar este segundo fenômeno físico. A evolução do primeiro circuito para o segundo, ainda de acordo com Gouveia [46], ocorre devido ao colapso mecânico da camada protetora, em virtude da evolução de hidrogênio que ocorre abaixo do filme, e da razão de Pilling-Bedworth entre o filme de hidróxido e o de óxido (MgO e $Mg(OH)_2$).

O circuito 2 (Figura 26 – b) portanto, é composto pela resistência do eletrólito R_e em série com um grupo em paralelo, composto pelo par RC (CPE_t , R_{ct}), onde CPE_t representa o efeito capacitivo não-ideal da nova camada de produtos corrosivos sendo formada, porém que agora tem alto nível de porosidade e defeitos, e R_t representa a combinação do efeito de transferência de carga e migração na camada porosa [46].

Esses dois circuitos foram utilizados para realizar as simulações para cada gráfico de Nyquist, sendo que o circuito 1 foi utilizado para as simulações da primeira etapa de corrosão (tempos inferiores), e o circuito 2 foi utilizado para as simulações da segunda etapa de corrosão (tempos superiores). Todos os parâmetros calculados podem ser encontrados nas Tabelas 6, 7, 8 e 9.

Tabela 6 - Parâmetros do Fit da primeira etapa para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr fundida.

Tempo	R_e (Ohm)	Q_f ($F.s^{af-1}.cm^2$)	af	R_f (Ohm)	Q_{dl} ($F.s^{af-1}.cm^2$)	adl	R_{ct} (Ohm)	R_i (Ohm)	l (H)
0.6	9	1.00E-04	0.84	19.19	0.01	1	6.83	2.7	24.18
4.5	9.09	1.20E-04	0.83	34.15	0.01	1	13.13	0.03	1746
8.4	9.35	1.00E-04	0.89	38.86	0.02	0.81	29.34	5.06E-05	3577

Tabela 7 - Parâmetros do Fit da segunda etapa para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr fundida.

Tempo	Re (Ohm)	Qt (F.s ^{αf-1}).cm ²)	αt	Rct (Ohm)	Ri (Ohm)	I (H)
12.3	9.42	9.03E-05	0.94	30.06	36.29	690.7
16.2	9.61	7.85E-05	0.98	28.49	33.37	673.1
20.1	9.69	7.48E-05	0.99	30.16	37.44	819
27.9	9.98	7.43E-05	1	34.96	48.74	791.4
31.8	10.18	7.49E-05	1	37.29	58.59	884.9
35.7	10.28	7.48E-05	1	40.25	62.82	975.1
39.6	10.47	7.44E-05	1	41.63	72.19	1165
43.5	10.55	7.44E-05	1	43.54	71.28	1005
47.4	10.79	7.53E-05	1	50.48	82.49	1154
51.3	10.97	7.59E-05	1	55.48	87.43	1235
55.2	11.19	7.64E-05	1	60.17	94.32	1613
59.1	11.66	7.78E-05	1	70.6	103.9	1766
63.0	12.15	7.79E-05	1	76.08	103	2186
66.9	12.66	7.91E-05	1	84.87	141.7	2316
70.6	13.33	7.88E-05	1	90.24	147.9	2612
82.4	16.24	8.11E-05	1	108.7	139.4	4153
94.2	19.92	8.31E-05	1	126.4	188	4719
106	23.84	8.52E-05	1	140.8	224.6	4635
117.8	28.03	8.64E-05	1	146.4	227.3	5682
129.6	32.12	8.75E-05	1	148.3	237.4	6073
141.4	34.97	8.78E-05	1	147.3	213.3	6668
153.2	37.08	9.07E-05	1	147.1	233.7	5343

Tabela 8 - Parâmetros do Fit da primeira etapa para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr T6.

Tempo	Re (Ohm)	Qf (F.s ^{αf-1}).cm ²)	αf	Rf (Ohm)	Qdl (F.s ^{αdl-1}).cm ²)	αdl	Rct (Ohm)	Ri (Ohm)	I (H)
0.6	11.09	1.30E-04	0.81	42.56	0.02	1	5.87E-06	9.14	0.03
4.5	11.46	1.10E-05	0.84	91.64	0.01	0.73	28.51	4.70E-13	347.9
8.4	12.52	7.65E-05	0.89	107	6.70E-03	0.67	51.57	1.35E-12	868.9
12.3	12.86	7.23E-05	0.89	117.4	5.86E-03	0.66	60.86	2.53E-12	1238
16.2	12.9	7.32E-05	0.88	120.2	5.97E-03	0.69	59.28	1.80E-13	1249
20.1	12.73	6.93E-05	0.86	114.6	5.66E-03	0.73	55.39	1.99E-12	1158
24.0	12.34	7.04E-05	0.85	107.1	6.05E-03	0.77	48.54	0	954.2
27.9	12.01	7.17E-05	0.86	97.36	6.42E-03	0.81	41.15	0	876.6
31.8	11.81	6.89E-05	0.86	88.17	6.50E-03	0.83	38.37	0	1334
35.7	11.78	6.41E-05	0.87	79.62	7.03E-03	0.78	40.06	0	2251
39.6	11.77	57.75	0.89	76.44	7.99E-03	0.69	51	0	3906
43.5	11.92	5.12E-05	0.91	72.69	8.42E-03	0.59	71.92	0	5777
47.4	11.74	5.83E-05	0.9	76.2	8.45E-03	0.62	68.81	71.91	1674

Tabela 9 - Parâmetros do Fit da segunda etapa para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr T6.

Time	Re (Ohm)	Qt (F.s ^α (αf-1).cm ²)	αt	Rct (Ohm)	Ri (Ohm)	I (H)
51.3	10.93	1.60E-04	0.79	83.52	80.3	1353
55.2	10.46	2.00E-04	0.75	79.79	67.53	1899
59.1	11	1.50E-04	0.8	72.9	53.98	1209
63.0	11.37	1.10E-04	0.86	66.48	48.67	1065
66.9	11.66	8.95E-05	0.89	59.06	43	573.7
70.6	11.83	7.63E-05	0.92	55.04	37.2	574.6
82.4	12.27	6.92E-05	0.93	71.31	50.77	656.7
94.2	12.58	8.04E-05	0.9	95.03	81.35	997.4
106	13.38	8.92E-05	0.88	116.1	121	1283
117.8	14.8	1.10E-04	0.84	131.3	137.4	1362
129.6	17.29	1.70E-04	0.75	148.1	173.7	1780
141.4	21.96	1.90E-04	0.73	174.3	209.1	2010
153.2	26.58	2.70E-04	0.66	169.8	197.7	1912

Após os 7 dias de imersão, o ensaio de PP foi realizado, e os resultados da Figura 27 mostram que a taxa de corrosão para as duas condições é a mesma. Esse resultado é um indício que o estágio da corrosão que realmente afeta a resistência à corrosão é o inicial, visto que apesar da taxa de corrosão (PP) ser a mesma para os dois casos com 7 dias, a taxa de corrosão (por perda de massa) após 7 dias não foi a mesma para os dois casos, com a liga tratada associada à menor taxa.

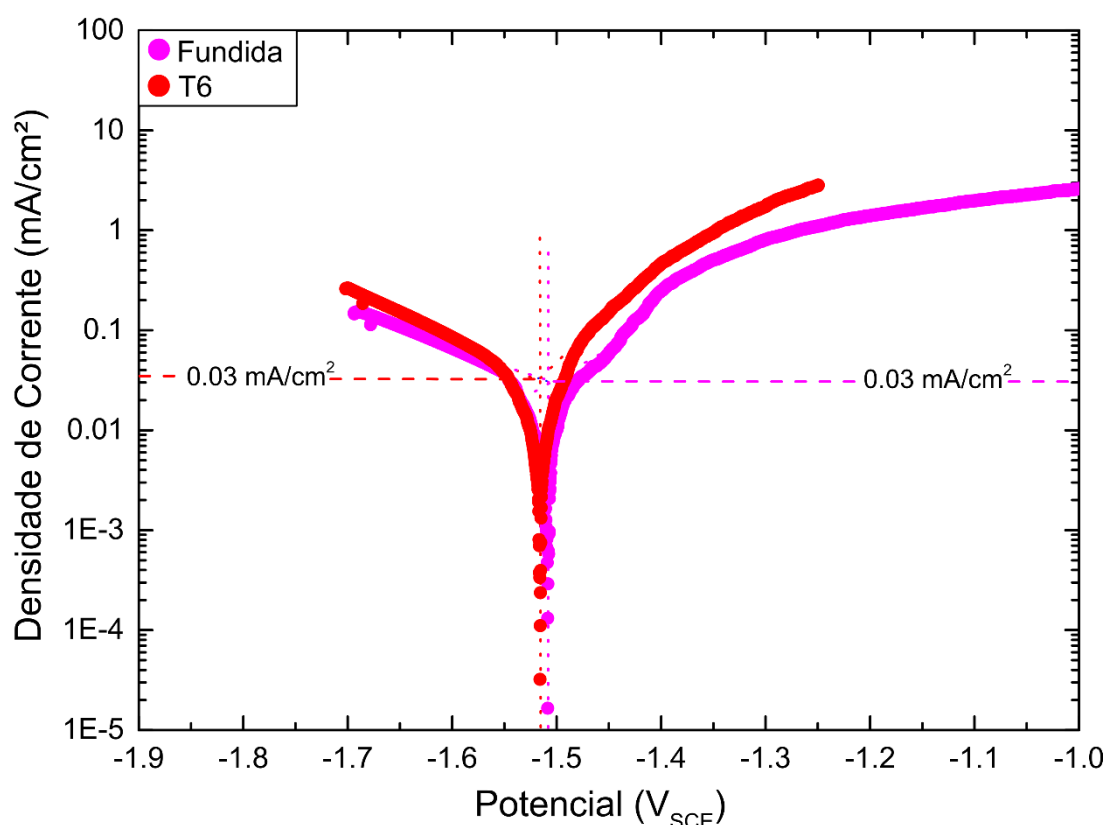


Figura 27 - Medidas de PP realizadas após 7 dias de imersão para a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr nas duas condições.

Combinando as análises microestruturais e os resultados de corrosão, é possível levantar hipóteses do porquê a liga tratada resultou em maior resistência à corrosão. A partir da tabela 4, iniciando pela fração nas regiões interdendríticas (fases secundárias) presentes em cada condição, a liga fundida tem 3 vezes maior fração de fases secundárias interdendríticas na sua microestrutura, o que pode favorecer o efeito de micro-corrosão galvânica [47]. Do mais, o espaçamento interdendrítico secundário (λ_2) é o dobro para liga tratada, isso está diretamente relacionado a fração de α -Mg na microestrutura.

Um outro ponto é a fração de terras-raras (mais especificamente o Gd neste caso) na matriz de α -Mg, sendo que as análises de EDS revelaram que a liga T6 possui quase 3 vezes mais Gd em sua matriz, o que pode ser um fator determinante, visto que caso a corrosão ocorra preferencialmente na matriz, teríamos uma maior porção de Gd indo para o filme protetor. Vale lembrar que uma maior presença de REs neste filme melhora a resistência à corrosão [45].

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho de TCC, foi estudada a liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr (% em massa), buscando entender o efeito dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento (protocolo T6) na microestrutura e na resistência à corrosão, com o objetivo de entender se há alguma correlação entre estrutura, microestrutura e corrosão, sendo as conclusões principais as seguintes:

1. A microestrutura da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr fundida é composta por uma matriz dendrítica de α -Mg, e compostos interdendríticos que podem ser divididos em duas fases, a fase W – $(\text{Mg,Zn})_3\text{RE}$, encontrada em morfologias maciça, esquelética e eutética lamelar irregular, e a fase LPSO 14H, encontrada em morfologia globular no interior do microconstituente eutético da fase W, sendo que o európio fica altamente segregado nesta fase LPSO.
2. A microestrutura da liga Mg-10Gd-1Eu-1Zn-0,2Zr T6 é composta ainda por uma matriz dendrítica de α -Mg, e os mesmos compostos interdendríticos. Houve a precipitação de uma fase riquíssima em Gd de morfologia quadrática, que foi identificada, após relato semelhante na literatura, como óxido rico em Gd.
3. O valor medido de λ_2 dobrou após os tratamentos, indicando uma microestrutura grosseira, além da diminuição da fração em área dos compostos interdendríticos, caindo de 26% para 8%. Houve um aumento da retenção de Gd na solução sólida de Mg, com o valor mais que dobrando.
4. A resistência à corrosão aumentou para a liga tratada termicamente, porém os resultados das análises eletroquímicas revelaram que o mecanismo é basicamente o mesmo para as duas condições, mudando apenas a eficácia do mesmo.
5. O mecanismo da corrosão foi dividido em duas etapas, representados por dois circuitos elétricos. A primeira etapa confere ao aumento da resistência à corrosão devido a formação de um filme protetor, enquanto a segunda etapa simboliza o colapso deste filme e o crescimento marginal de um filme defeituoso, atingindo uma espécie de equilíbrio dinâmico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Zhang, W. Wang, J. Liu, L. Wang, Y. Tang, K. Wang, A review on magnesium alloys for biomedical applications, *Front Bioeng Biotechnol* 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.953344>.
- [2] A. Kumar, A. Choudhari, A.K. Gupta, A. Kumar, Rare-Earth based magnesium alloys as a potential biomaterial for the future, *Journal of Magnesium and Alloys* (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.10.006>.
- [3] B. Straumal, N. Martynenko, D. Temralieva, V. Serebryany, N. Tabachkova, I. Shchetinin, N. Anisimova, M. Kiselevskiy, A. Kolyanova, G. Raab, R. Willumeit-Römer, S. Dobatkin, Y. Estrin, The effect of equal-channel angular pressing on microstructure, mechanical properties, and biodegradation behavior of magnesium alloyed with silver and gadolinium, *Crystals (Basel)* 10 (2020) 1–17. <https://doi.org/10.3390/cryst10100918>.
- [4] B.P. Zhang, Y. Wang, L. Geng, 9 Research on Mg-Zn-Ca Alloy as Degradable Biomaterial, n.d. www.intechopen.com.
- [5] M. Sun, D. Yang, Y. Zhang, L. Mao, X. Li, S. Pang, Recent Advances in the Grain Refinement Effects of Zr on Mg Alloys: A Review, *Metals (Basel)* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/met12081388>.
- [6] L. Wu, F. Yang, Y. Xue, R. Gu, H. Liu, D. Xia, Y. Liu, The biological functions of europium-containing biomaterials: A systematic review, *Mater Today Bio* 19 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2023.100595>.
- [7] A.A. Brouziotis, A. Giarra, G. Libralato, G. Pagano, M. Guida, M. Trifuoggi, Toxicity of rare earth elements: An overview on human health impact, *Front Environ Sci* 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.948041>.
- [8] Y. Li, A. Zhang, C. Li, H. Xie, B. Jiang, Z. Dong, P. Jin, F. Pan, Recent advances of high strength Mg-RE alloys: Alloy development, forming and application, *Journal of Materials Research and Technology* 26 (2023) 2919–2940. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.055>.
- [9] J. Tan, S. Ramakrishna, Applications of magnesium and its alloys: A review, *Applied Sciences (Switzerland)* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/app11156861>.

- [10] Horst E. Friedrich, Barry L. Mordike, *Magnesium Technology*, 1st ed., 2010.
- [11] Global Magnesium Industry, *REPORT BUYER*, (2022).
- [12] Future Market Insights, *Magnesium Metal Industry Research 2023 to 2033: Consumer Preferences Towards Nutritional Supplements and Shift towards Lightweight Materials Bolsters Growth* | FMI, (2024).
- [13] A.A. Luo, Magnesium casting technology for structural applications, *Journal of Magnesium and Alloys* 1 (2013) 2–22. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2013.02.002>.
- [14] B.L. Mordike, T. Ebert, *Magnesium Properties-applications-potential*, 2001. www.elsevier.com/locate/msea.
- [15] G. Lisboa De Gouveia, *DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL, RESISTÊNCIAS MECÂNICA E À CORROSÃO DE LIGAS Mg-Si E Mg-Si-Zn PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS*, 2024.
- [16] *Materials Park: ASM International, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.*, 10th ed., 1990.
- [17] J. Zhang, S. Liu, R. Wu, L. Hou, M. Zhang, Recent developments in high-strength Mg-RE-based alloys: Focusing on Mg-Gd and Mg-Y systems, *Journal of Magnesium and Alloys* 6 (2018) 277–291. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.08.001>.
- [18] F. Witte, N. Hort, F. Feyerabend, C. Vogt, 10 - Magnesium (Mg) corrosion: a challenging concept for degradable implants, in: G. Song (Ed.), *Corrosion of Magnesium Alloys*, Woodhead Publishing, 2011: pp. 403–425. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857091413.3.403>.
- [19] J.L. Wang, J.K. Xu, C. Hopkins, D.H.K. Chow, L. Qin, Biodegradable Magnesium-Based Implants in Orthopedics—A General Review and Perspectives, *Advanced Science* 7 (2020). <https://doi.org/10.1002/advs.201902443>.
- [20] V. Balaram, Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact, *Geoscience Frontiers* 10 (2019) 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.

- [21] T. Wu, K. Zhang, Corrosion and Protection of Magnesium Alloys: Recent Advances and Future Perspectives, *Coatings* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/coatings13091533>.
- [22] D.Z., and L.C. Guo C., A thermodynamic description of the Gd-Mg-Y system, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* (2007).
- [23] L. wei ZHENG, Y. peng ZHUANG, J. jian LI, H. xia WANG, H. LI, H. HOU, L. fei WANG, X. ping LUO, K.S. SHIN, Mechanical properties of Mg-Gd-Zr alloy by Nd addition combined with hot extrusion, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* 32 (2022) 1866–1880. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65914-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65914-4).
- [24] A. Kielbus, M. Stopyra, R. Jarosz, Influence of sand-casting parameters on microstructure and properties of magnesium alloys, *Archives of Metallurgy and Materials* 58 (2013) 635–640. <https://doi.org/10.2478/amm-2013-0050>.
- [25] Z. Gui, Z. Kang, Y. Li, Mechanical and corrosion properties of Mg-Gd-Zn-Zr-Mn biodegradable alloy by hot extrusion, *J Alloys Compd* 685 (2016) 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.241>.
- [26] A. Srinivasan, C. Blawert, Y. Huang, C.L. Mendis, K.U. Kainer, N. Hort, Corrosion behavior of Mg-Gd-Zn based alloys in aqueous NaCl solution, *Journal of Magnesium and Alloys* 2 (2014) 245–256. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2014.08.002>.
- [27] L. Blomqvist, G.F. Nordberg, V.M. Nurchi, J.O. Aaseth, Gadolinium in Medical Imaging—Usefulness, Toxic Reactions and Possible Countermeasures—A Review, *Biomolecules* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/biom12060742>.
- [28] X. Geng, J. Jiang, X. Zhang, Corrosion Behavior of Mg-xGd-1Zn-0.4Zr Alloys with Different Gd Additions for Biomedical Application, *Metals (Basel)* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/met12101763>.
- [29] W.H., Z.W.J., L.H.S., O.Y.F., and J.Z.P. *ms Thermochem.* Tao X.M., Thermodynamic description of the Mg-Eu binary system, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* (2008).

- [30] 郑江张瑞杰姜世庆, High-strength cast magnesium alloy containing europium and preparation method thereof, CN106435315B, 2018.
- [31] D. Wang, C. Guo, H. Chen, H. Huang, C. Liu, W. Ren, J. Sun, X. Zhang, S. Qin, Enhanced microstructure homogeneity of rare earth magnesium alloy under electropulsing, *Mater Des* 238 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112668>.
- [32] M.S. Geshani, P. Mahmoud Kalayeh, A.H. Asadi, H. Mirzadeh, M. Malekan, M. Emamy, A review of Mg alloys containing long-period stacking ordered (LPSO) structures with insight into the application of friction stir processing, *Journal of Materials Research and Technology* 24 (2023) 4945–4966. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.105>.
- [33] G.S. Pereira, G.Y. Koga, J.A. Avila, I.M. Bittencourt, F. Fernandez, M.H. Miyazaki, W.J. Botta, W.W. Bose Filho, Corrosion resistance of WE43 Mg alloy in sodium chloride solution, *Mater Chem Phys* 272 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124930>.
- [34] Y. Song, D. Shan, E.H. Han, Pitting corrosion of a Rare Earth Mg alloy GW93, *J Mater Sci Technol* 33 (2017) 954–960. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.01.014>.
- [35] Practice for Heat Treatment of Magnesium Alloys, (2020). <https://doi.org/10.1520/B0661-12R20>.
- [36] ISO 23317:2014 Implants for surgery — In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials., Vernier 13 (2014).
- [37] Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, (2021). <https://doi.org/10.1520/G0031-21>.
- [38] Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, (2017). <https://doi.org/10.1520/G0001-03R17E01>.
- [39] J.M. Meier, J. Miao, S.M. Liang, J. Zhu, C. Zhang, J. Caris, A.A. Luo, Phase equilibria and microstructure investigation of Mg-Gd-Y-Zn alloy system, *Journal of Magnesium and Alloys* 10 (2022) 689–696. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.09.019>.

- [40] S. Zhang, G.Y. Yuan, C. Lu, W.J. Ding, The relationship between (Mg,Zn)₃RE phase and 14H-LPSO phase in Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloys solidified at different cooling rates, *J Alloys Compd* 509 (2011) 3515–3521. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.136>.
- [41] J. Zhou, H. Yang, J. Xiao, B. Jiang, X. Luo, W. Xie, W. Li, Z. Dong, J. Song, J. Xu, G. Huang, D. Zhang, F. Pan, Optimizing LPSO phase to achieve superior heat resistance of Mg–Gd–Y–Zn–Zr alloys by regulating the Gd/Y ratios, *Journal of Materials Research and Technology* 25 (2023) 4658–4673. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.278>.
- [42] K. Kishida, K. Nagai, A. Matsumoto, A. Yasuhara, H. Inui, Crystal structures of highly-ordered long-period stacking-ordered phases with 18R, 14H and 10H-type stacking sequences in the Mg-Zn-Y system, *Acta Mater* 99 (2015) 228–239. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.004>.
- [43] W.J. Ding, Y.J. Wu, L.M. Peng, X.Q. Zeng, G.Y. Yuan, D.L. Lin, Formation of 14H-type long period stacking ordered structure in the as-cast and solid solution treated Mg-Gd-Zn-Zr alloys, *J Mater Res* 24 (2009) 1842–1854. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0215>.
- [44] Q. Wang, Z. Huang, Y. Zhu, L. Qin, J. Zou, L. Ma, Study of Corrosion Behavior of Mg–Gd-Based Soluble Magnesium Alloys, *Metals (Basel)* 15 (2025). <https://doi.org/10.3390/met15010035>.
- [45] P.W. Chu, E.A. Marquis, Linking the microstructure of a heat-treated WE43 Mg alloy with its corrosion behavior, *Corros Sci* 101 (2015) 94–104. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.09.005>.
- [46] G.L. de Gouveia, J.E. Spinelli, G.Y. Koga, Origin of the time-dependent corrosion behavior of biodegradable Mg-Si-Zn alloys in simulated body fluid, *Corros Sci* 237 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112326>.
- [47] A.E. Coy, F. Viejo, P. Skeldon, G.E. Thompson, Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion, *Corros Sci* 52 (2010) 3896–3906. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.08.006>.

