

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA,
MATERIAIS E DE MINAS**

Mariana Pessoa Medeiros de Paula

**INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO POR TORÇÃO SOB ALTA PRESSÃO
NO COMPORTAMENTO EM CORROSÃO DO MAGNÉSIO E SUAS LIGAS
PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAL BIODEGRADÁVEL**

Belo Horizonte
2024

Mariana Pessoa Medeiros de Paula

**INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO POR TORÇÃO SOB ALTA PRESSÃO NO
COMPORTAMENTO EM CORROSÃO DO MAGNÉSIO E SUAS LIGAS PARA
APLICAÇÃO COMO MATERIAL BIODEGRADÁVEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física.

Orientador: Roberto Braga Figueiredo

Belo Horizonte
2024

P324i

Paula, Mariana Pessoa Medeiros de.

Influência do processamento por torção sob alta pressão no comportamento em corrosão do magnésio e suas ligas para aplicação como material biodegradável [recurso eletrônico] / Mariana Pessoa Medeiros de Paula. -2024.

1 recurso online (129 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Roberto Braga Figueiredo.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 115-129.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses. 3. Biomateriais - Teses. 4. Corrosão - Teses. 5. Magnésio - Teses. I. Figueiredo, Roberto Braga. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A tese intitulada "**Influência do Processamento por Torção sob Alta Pressão no Comportamento em Corrosão do Magnésio e suas Ligas para Aplicação como Material Biodegradável**", área de concentração: Metalurgia Física e de Transformação, apresentada pela candidata **Mariana Pessoa Medeiros de Paula**, para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dr. Roberto Braga Figueiredo
Orientador (UFMG)

Dra. Augusta Cerceau Isaac Neta
(UFMG)

Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso
(UFSCar)

Dra. Débora Ribeiro Lopes
(UFMG)

Dra. Moara Marques de Castro
(CEMEA-SAV)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 16 de setembro de 2024

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me conceder saúde, força e sabedoria para concluir esta jornada. Sua presença me guiou nos momentos de incerteza, ansiedade, dúvidas e medo, dando-me coragem para superar os desafios ao longo deste caminho.

Ao meu orientador, Prof. Roberto Figueiredo, expresso minha profunda gratidão pela orientação, paciência e apoio. Sua expertise e dedicação foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, e sou imensamente grata por todas as lições e oportunidades de crescimento que me proporcionou durante todos esses anos.

Ao Prof. Pedro, que, mesmo antes de iniciar o doutorado, me encorajou a permanecer firme na pós-graduação. À Prof. Augusta, muito obrigada por todo o suporte, por todos os ensinamentos na área de tomografia de raios X e, principalmente, pela confiança depositada em mim. Aos Profs. Eduardo e Dagoberto, meus sinceros agradecimentos pelas conversas e direcionamentos.

A Patrícia, pelo suporte técnico no MEV. Seu trabalho minucioso e disponibilidade foram essenciais para a realização das análises desta pesquisa.

Aos amigos de laboratório, Débora, Amanda, Andressa, Leonardo e Isabella, agradeço pelo companheirismo, pela troca de ideias e pela prontidão em auxiliar em todas as fases desta jornada, principalmente durante minha gravidez. Cada um de vocês contribuiu de maneira especial para este trabalho. A Moara, que mesmo de longe, me incentivou e ajudou com todo o suporte necessário.

À UFMG, e principalmente a todos do PPGEM, pela possibilidade de realização deste trabalho e por toda a sua infraestrutura. À CAPES, pelo auxílio financeiro que me permitiu realizar este doutorado.

Ao meu marido, Christiano, agradeço por todo amor, paciência e compreensão durante este período de pós-graduação. Obrigada pelo seu incentivo, suporte e confiança em mim; foi o que me motivou a continuar e dar o meu melhor. Ao meu filho, Davi, que me trouxe alegria e tem me mostrado o verdadeiro sentido do amor incondicional.

À minha mãe, às minhas irmãs, Adriana e Ana Clara, e aos meus cunhados, Joel e Andrew, expresso toda a minha gratidão pelo amor incondicional e pelo apoio. Vocês sempre estiveram ao meu lado, acreditando em mim e me encorajando a seguir em frente. Por fim, a todos os amigos, sou muito grata por cada palavra de incentivo e por todo o carinho que me deram ao longo dessa jornada.

Á todos vocês, o meu mais sincero agradecimento.

RESUMO

Por apresentar uma boa combinação de propriedades mecânicas, biológicas e eletroquímicas, o magnésio tem apresentado um grande potencial em sua utilização em implantes biodegradáveis. Processamentos por deformação plástica severa têm se mostrado promissores para o alcance de propriedades mecânicas adequadas e taxa de degradação controlada e homogênea para o desenvolvimento de implantes biodegradáveis de magnésio e suas ligas. O presente trabalho avalia o comportamento em corrosão do magnésio e suas ligas em fluido corporal simulado por longos períodos de imersão, após serem processados pela técnica de High Pressure Torsion (HPT), da qual permite alcançar uma microestrutura de grãos ultrafinos. A metodologia adotada envolveu a análise de dados da literatura, a caracterização estrutural, testes mecânicos e de imersão em solução de Hank para avaliar a taxa de corrosão por perda de massa associada à técnica de tomografia de raios X e por evolução do hidrogênio após longos períodos de imersão em solução. Os resultados indicam que o magnésio puro e suas ligas apresentam um significativo aumento nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão quando submetidos ao processamento por HPT. As ligas Mg-1%Zn-0.5%Ca e Mg-4%Y-3%RE, mostram uma tendência à deformação localizada durante o HPT, com um refino do grão não homogêneo e corrosão localizada severa. As ligas Mg-1%Zn, Mg-4%Li-1%Y e Mg-8%Li-1%Y mantiveram uma integridade após imersão, apesar dos pontos de corrosão localizada observados. O magnésio puro apresenta boa resistência à corrosão e mantém a integridade após 28 dias de imersão. As conclusões destacam que o refinamento de grão do magnésio por HPT resulta em uma microestrutura mais homogênea e de grãos refinados, o que aumenta as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão com o aumento do tempo de imersão. A taxa de corrosão é afetada pela heterogeneidade da deformação, especialmente nas áreas próximas ao centro e às bordas dos discos processados por HPT. O efeito da estrutura do grão na taxa de corrosão é atribuído a uma mudança no mecanismo de corrosão localizada (granulação grosseira) para uma corrosão uniforme (grão fino e ultrafino). Por fim, o HPT se mostra mais eficaz do que outras técnicas de processamento para o refinamento de grãos e homogeneização da estrutura. A resistência à corrosão tende a aumentar com a diminuição do tamanho dos grãos, e as melhores combinações de resistência mecânica e resistência à corrosão são observadas em magnésio e ligas processadas por HPT e grãos ultrafinos.

Palavras-chave: biomateriais; magnésio e suas ligas; corrosão; HPT.

ABSTRACT

Due to its good combination of mechanical, biological, and electrochemical properties, magnesium has shown great potential for use in biodegradable implants. Severe plastic deformation processes have proven promising in achieving appropriate mechanical properties and a controlled, homogeneous degradation rate for the development of magnesium-based biodegradable implants and their alloys. This study evaluates the corrosion behavior of magnesium and its alloys in simulated body fluid over long immersion periods after being processed by High Pressure Torsion (HPT), a technique that enables the formation of an ultrafine-grained microstructure. The adopted methodology involved literature data analysis, structural characterization, mechanical testing, and immersion tests in Hank's solution to evaluate corrosion rates through mass loss, complemented by X-ray tomography and hydrogen evolution analysis after long immersion periods in solution. The results indicate that pure magnesium and its alloys show a significant improvement in mechanical properties and corrosion resistance when subjected to HPT processing. The Mg-1%Zn-0.5%Ca and Mg-4%Y-3%RE alloys exhibited a tendency for localized deformation during HPT, with non-uniform grain refinement and severe localized corrosion. The Mg-1%Zn, Mg-4%Li-1%Y, and Mg-8%Li-1%Y alloys maintained structural integrity after immersion, despite the observed points of localized corrosion. Pure magnesium demonstrated good corrosion resistance and maintained its integrity after 28 days of immersion. The conclusions highlight that grain refinement of magnesium through HPT results in a more homogeneous and refined grain microstructure, improving both mechanical properties and corrosion resistance with increased immersion time. The corrosion rate is affected by deformation heterogeneity, particularly in areas near the center and edges of the HPT-processed discs. The effect of grain structure on the corrosion rate is attributed to a transition from localized corrosion mechanisms (coarse grains) to uniform corrosion (fine and ultrafine grains). Finally, HPT proves to be more effective than other processing techniques for grain refinement and structural homogenization. Corrosion resistance tends to increase with grain size reduction, and the best combinations of mechanical strength and corrosion resistance are observed in magnesium and alloys processed by HPT with ultrafine grains.

Keywords: biomaterials; magnesium and its alloys; corrosion; HPT

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1: Evolução do desenvolvimento dos biomateriais conforme Holzapfel, Reichert et al. (2013).....	17
Figura 3. 2: Considerações a serem feitas na seleção de elementos para desenvolvimento de uma liga com base de Mg biodegradável. Fonte: Adaptado (Chen, Xu et al. 2014).	32
Figura 3. 3: Volumes de evolução de hidrogênio de amostras de Mg puro e Mg-1X na condição como fundido, sendo X= Al, Ag, In, Mn, Si, Sn, Y, Zn e Zr, imersas em solução SBF e solução de Hank por 500 h: (a) materiais na solução SBF; (b) materiais na solução de Hank. Fonte: Gu, Zheng et al. (2009).	43
Figura 3. 4: (a) Evolução de hidrogênio em função do tempo de imersão para as ligas ZQ30, ZW21, WZ21 e WE43 imersas em meio SBF a 37°C; (b) imagens das amostras das ligas após imersão por 7 dias em meio SBF. Fonte: Hänzi, Gerber et al. (2010).....	44
Figura 3. 5: Mudanças macroestruturais durante o teste in vitro do Mg puro e das ligas AZ91 e WE43 imersas em meio SBF. Fonte: Öcal, Esen et al. (2020).....	45
Figura 3. 6: Esquema de uma matriz de ECAP com ângulo de interseção entre canais Φ de 90°. Fonte: Adaptado de Valiev, Estrin et al. (2006).....	47
Figura 3. 7: Princípio de funcionamento do processamento por HPT. Fonte: Adaptado: (Langdon 2013).	47
Figura 3. 8: Curva tensão x deformação para o Mg puro em diferentes processamentos. Adaptado de Silva, Oliveira et al. (2017).	49
Figura 3. 9: Resultados obtidos por Li, Liu et al. (2020) e Lopes, Silva et al. (2019) para o magnésio puro, como fundido e processado por HPT, imerso em solução HBSS à 37°C para 7 e 14 dias de imersão.	61
Figura 3. 10: Teste de impedância eletroquímica a apresentação das curvas de Nyquist determinadas em solução de NaCl 3,5% em peso para magnésio puro com diferentes tipos de processamento. Fonte: Silva, Oliveira et al. (2017).	62
Figura 3. 11: Modelo esquemático do comportamento da degradação de um material como recebido (extrudado) e um material processado por HPT conforme Zhang, Zhu et al. (2016) em fluido corporal simulado.	64
Figura 3. 12: Modelo 3D por micro-tomografia de implantes (cor cinza) de Mg, Mg-1%Ca e Mg-2%Sr processados via ECAP e osso ao redor do implante (cor verde) após 2, 4, 16 e 24 semanas de degradação in vivo (Li, Shen et al. 2020).	66
Figura 3. 13: Estente metálico absorvível (Magic 3.0/10, Biotronik) totalmente dilatado. Fonte: (Erne, Schier et al. 2006).	68

Figura 3. 14: Pinos e parafusos MAGNEZIX em suas possíveis aplicações. (fonte: www.syntellix.de/en/home.html).....	69
Figura 3. 15: Radiografias pré-operatórias e pós operatório em 3 dias, 6 semanas, 3 meses e 6 meses de uma leve deformidade conhecida como joanete (hálux valgo) no pé esquerdo com parafuso de titânio e no pé direito com parafuso de magnésio. Fonte: (Windhagen, Radtke et al. 2013).	70
Figura 4. 1: Ilustração esquemática (a) do corte do corpo de prova em miniatura retirado dos discos de 30mm x 2mm e (b) dimensões finais do corpo de prova de tração.....	73
Figura 4. 2: Aspecto geral dos semianéis extraídos dos discos processados por HPT.	78
Figura 4. 3: Montagem utilizada para a medida da taxa de corrosão por meio da quantidade de hidrogênio gerada.	79
Figura 5. 1: Taxa de corrosão relatada em amostras de magnésio processadas por ECAP e HPT plotada em função do tamanho do grão. Fonte: (Medeiros, Lopes et al. 2023).....	81
Figura 5. 2: Taxa de corrosão x tensão de fluxo do magnésio e suas ligas antes e depois do processamento via ECAP e HPT. Fonte: (Medeiros, Lopes et al. 2023)	83
Figura 5. 3: Microestrutura das ligas Mg-1%Zn, Mg-1%Zn-0,5%Ca, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y e Mg-4% Y-3%RE após o processamento de 5 voltas por HPT.....	85
Figura 5. 4: Distribuição da microdureza para o magnésio puro e as ligas Mg-1%Zn, Mg-1%Zn-0,5%Ca, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y e Mg-4%Y-3%RE.....	86
Figura 5. 5: Curva tensão x deformação para os materiais processados.	87
Figura 5. 6: Tensão de fluxo plotada em função da taxa de deformação dos materiais processados.	88
Figura 5. 7: Liga Mg-1%Zn-0,5%Ca processada por HPT após 24h de imersão na solução de Hank à 37°C.....	89
Figura 5. 8: Macrografia dos discos de magnésio puro e das ligas Mg-1%Zn, Mg-1%Zn-0,5%Ca, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y e Mg-4%Y-3%RE processadas por HPT após diferentes tempos de imersão em solução de Hank à 37°C.	90
Figura 5. 9: Imagens microtomográficas de amostras dos diferentes materiais após imersão em solução de Hank. O diâmetro nominal de cada disco é de 10mm.....	91
Figura 5. 10: Imagens no MEV representativas de uma seção dos discos processados após imersão em solução de Hank por 28 dias.	94
Figura 5. 11: Imagens representativas da microestrutura das diferentes amostras.....	96
Figura 5. 12: Distribuição cumulativa da fração de área dos tamanhos dos grãos nas diferentes amostras.	97
Figura 5. 13:Gráfico tensão vs. deformação para as amostras de diferentes tamanhos de grão.	98

Figura 5. 14: Tensão de escoamento plotada em função do inverso da raiz quadrada do tamanho do grão. Dados da literatura também são mostrados para comparação (Zheng, Du et al. 2020).....	99
Figura 5. 15: (a) Evolução de H ₂ e (b) taxa de corrosão em função do tempo de imersão para amostras com diferentes tamanhos de grãos.....	101
Figura 5. 16: Características do produto de corrosão observadas após 28 dias de imersão em solução de Hank da amostra com granulometria de 1,8µm.	103
Figura 5. 17: Características do produto de corrosão observadas após 28 dias de imersão em solução de Hank das amostras com granulometria de 0,8µm, 1,0µm e 6,8µm.	104
Figura 5. 18: Imagens de MEV das seções transversais das amostras após imersão na solução de Hank e a composição química das áreas selecionadas.....	106
Figura 5. 19: Taxa de corrosão relatada no magnésio puro durante testes de imersão de longo período plotados em função do tamanho do grão. Dados da literatura (Abidin, Martin et al. 2011, Li, Guo et al. 2012, Li and Zhao 2012, Li, Huang et al. 2013, Li, Zhou et al. 2015, Saha, Roy et al. 2015, Liu, Gebresellasie et al. 2018, Lopes, Silva et al. 2019, Li, Liu et al. 2020) também são mostrados. O tamanho do grão foi estimado para alguns dados (Abidin, Martin et al. 2011, Li and Zhao 2012).....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1: Vantagem e desvantagem das classes de materiais utilizados no corpo humano conforme Park and Lakes (2007).....	19
Tabela III. 2: Principais tipos de metais ou ligas utilizadas como biomateriais e exemplos de aplicações conforme Pires, Bierhalz et al. (2015).....	20
Tabela III. 3: Comparação entre materiais metálicos permanentes e biodegradáveis conforme Zheng, Gu et al. (2014).	21
Tabela III. 4: Propriedades físicas e mecânicas de materiais metálicos utilizados em implantes ortopédicos comparados ao osso cortical humano. Adaptado (Kuśnierczyk and Basista 2017).	23
Tabela III. 5: Composição do plasma sanguíneo e de algumas das soluções comumente aplicadas para testes de corrosão in vitro Fonte: (Sanchez, Luthringer et al. 2015).	28
Tabela III. 6: Resumo dos limites de toxicidade citados na literatura para os elementos químicos relevantes aos materiais de implantes de ligas de magnésio quando ingeridos de alguma forma, adaptado de Kirkland, Staiger et al. (2011).	33
Tabela III. 7: Influência de elementos de liga sobre as propriedades de ligas de Mg.....	35
Tabela III. 8: Resumo de ligas de magnésio, método de processamento SPD, tamanho de grão (d), tensão de fluxo (σ), alongamento até a falha (Al.), taxa de corrosão (TC), meio de corrosão, testes de corrosão e SPD relatado efeito na resistência à corrosão. Fonte: (Medeiros, Lopes et al. 2023).....	51
Tabela III. 9: Resumo dos testes in vitro de citotoxicidade realizados em Mg e ligas de Mg processadas via SPD. Fonte: (Medeiros, Lopes et al. 2023).	64
Tabela III. 10: Resumo dos testes in vivo realizados em Mg e ligas de Mg processadas via SPD. Fonte: (Medeiros, Lopes et al. 2023).....	67
Tabela IV. 1: Informações técnicas do reagente Hanks' Balanced Salts Modified H1387 conforme fabricante Sigma-Aldrich Ltd.	75
Tabela V. I: Resumo das propriedades mecânicas e taxa de corrosão de diferentes ligas de magnésio processadas por HPT.....	95
Tabela V. II: Resumo das taxas de corrosão em magnésio puro submetido a testes de imersão de longo período em meios que simulam fluidos corporais. Fonte: (Medeiros, Lopes et al. 2024).	108

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	12
2 – OBJETIVOS	15
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Biomateriais.....	16
3.1.1 Biomateriais metálicos inertes e biodegradáveis	19
3.2 Magnésio como material biodegradável	21
3.2.1 Corrosão do Magnésio	25
3.2.2 Influência dos elementos de liga no magnésio	32
3.2.3 Processamento Termomecânico do magnésio e suas ligas	45
3.2.4 Influência da Deformação Plástica Severa	46
3.2.5 Resposta Biológica e Testes <i>in vivo</i> dos materiais processados por SPD	64
3.2.6 Implantes Comerciais	67
4 – METODOLOGIA	72
4.1 Análise de dados da literatura	72
4.2 Materiais.....	72
4.3 Processamento	72
4.4 Testes mecânicos.....	73
4.5 Caracterização estrutural	74
4.6 Fluido corporal sintético.....	74
4.7 Testes de imersão.....	75
4.7.1 Teste de perda de massa e tomografia de raios X	75
4.7.2 Tratamento Térmico e Teste de Evolução de Hidrogênio	77
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
5.1 Análise dados da literatura sobre relação entre tamanho de grão e taxa de corrosão do magnésio	80

5.2 Testes mecânicos, de imersão e análise por tomografia de raios X de ligas de magnésio	83
5.3 Testes mecânicos e de imersão de semianéis de magnésio em diferentes tamanhos de grãos.....	96
6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	111
6.1 Conclusões.....	111
6.2 Contribuições originais:	113
6.3 Sugestões para trabalhos futuros:.....	113
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

1 – INTRODUÇÃO

Inicialmente, os biomateriais possuíam apenas como objetivo substituir o tecido danificado e promover um suporte mecânico com o mínimo de resposta biológica. Mas com o passar dos anos, uma maior interação do implante com o tecido danificado, promovendo uma maior resposta biológica ao mesmo tem sido o objetivo. As gerações de biomateriais denominados bioativos, biodegradáveis e biomiméticos são os que possuem maior foco de estudo atualmente na área de implantes. Uma das grandes vantagens da utilização dos implantes biodegradáveis, seria a não necessidade de uma segunda cirurgia para retirada do implante após a cicatrização do tecido danificado, evitando os riscos e os custos que envolvem uma nova cirurgia, uma vez que implante seria absorvido pelo corpo após cumprir sua função estrutural, enquanto que paralelamente ocorre a recuperação do tecido.

O magnésio é o segundo elemento metálico mais abundante presente no corpo humano, sendo essencial para sua nutrição e está presente em centenas de reações metabólicas. Além de possuir boa compatibilidade biológica e não ser tóxico para o organismo; o magnésio é um material biodegradável, possui boa relação resistência/peso e módulo de elasticidade próximo ao dos ossos humanos, o que conferem ao magnésio e suas ligas grande potencial para sua aplicabilidade em implantes bioabsorvíveis, porem alguns desafios são encontrados dificultando à aplicação clínica desse material. O magnésio e suas ligas possuem elevada taxa de degradação em meio fisiológico, resultando em uma rápida liberação de bolhas de gás subcutâneas em um curto período de tempo que podem interferir na regeneração do tecido e gerar uma desintegração precoce do implante antes mesmo que a cicatrização necessária do mesmo ocorra. Ademais, o magnésio e suas ligas são muito suscetíveis à degradação localizada e não homogênea, principalmente por corrosão microgalvânica e por pites, o que pode levar a uma diminuição da resistência mecânica do implante, sujeitando o mesmo a fraturas indesejadas antes do tempo de vida previsto. Além disto, quando comparado à metais já utilizados como implantes, como aço inoxidável ou ligas de titânio, o magnésio puro apresenta propriedades mecânicas inferiores tais como ductilidade e resistência. Portanto, os desafios envolvendo o desenvolvimento de implantes biodegradáveis de magnésio e suas ligas é obter um material de boa biocompatibilidade, que possua propriedades mecânicas adequadas para o tipo de aplicação, associado com uma taxa

de degradação controlada e morfologicamente homogênea, tudo isto combinado com a taxa de cicatrização do tecido.

Para melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do magnésio, nos últimos anos uma série de novas ligas, rotas de processamento e métodos de modificação de superfície vem sido desenvolvidos e aplicados. A adição de elementos de liga para desenvolvimento de ligas que melhorem a resistência mecânica através de endurecimento por precipitação, solução sólida e refino de grão é uma estratégia muito utilizada, porem essa adição pode afetar negativamente a taxa de degradação do magnésio e com isso, mesmo elementos considerados como não tóxicos, podem ser liberados à altas taxas no organismo, podendo assim agir de forma nociva. A liga WE43, uma liga de Mg-Y-Zr com adição de uma mistura de elementos de terras raras é considerada por vários estudiosos como uma das ligas de magnésio mais promissoras para aplicação na área de implantes ortopédicos e cardiovasculares biodegradáveis. A liga WE43 já foi testada em animais e os testes clínicos em humanos foram realizados obtendo bons resultados de biocompatibilidade, propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Atualmente, a liga é comercializada no mercado de implantes em forma de pinos, parafusos e *scaffolds* biodegradáveis. Ligas comerciais à base de alumínio foram colocadas como potenciais ligas a serem utilizadas como implantes biodegradáveis, porem alguns estudos apontaram toxicidade para o alumínio, relacionando-o a doenças degenerativas e até mesmo ao câncer.

Outras linhas de pesquisas têm apontado que as ligas mais indicadas para aplicação em implantes biodegradáveis seriam ligas de magnésio com adição de Zn e ou Ca, elementos estes essenciais ao organismo, não tóxicos e que influenciam positivamente na recuperação do tecido ósseo. Além disso, o Zn como elemento de liga, possui impacto na melhoria das propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do magnésio. Já em relação ao Ca, estudos in vivo apontaram a formação de intermetálicos menos nobres do que o Mg, gerando um comportamento de degradação desejavelmente lento e homogêneo em ligas com baixa concentração de Zn e Ca. A liga Mg-Ca é atualmente comercializada na forma de fios para suturas pós operatórias, pinos e parafusos, enquanto que liga Mg-Zn-Ca atualmente está em processo de certificação para aplicação em implantes ortopédicos para crianças.

Recentemente, uma outra estratégia que vem se destacando nos estudos relacionados a aplicação do magnésio e suas ligas em biomateriais, é o processamento por deformação plástica severa, dentre os quais podemos destacar o ECAP (*Equal channel angular pressing*) e HPT (*High Pressure Torsion*). Tais processamentos produzem um refino da microestrutura do material e conseqüentemente uma modificação das suas propriedades mecânicas conforme descrito pela relação de Hall-Petch. Além disso, ligas de magnésio processadas por HPT tem apresentado características de corrosão uniforme devido a distribuição predominantemente homogênea de partículas de segunda fase sobre a matriz em relação a ligas não processados. Estudos apontam existir uma correlação entre o comportamento à corrosão e o tamanho de grão do magnésio e suas ligas, em que materiais com uma microestrutura de grãos mais finos apresentaram uma maior resistência a corrosão com menores taxas de corrosão e menor perda de massa e volume do que o mesmo material composto por grãos grosseiros. No entanto, a influência do processamento por HPT na resistência a corrosão do magnésio puro ainda é controversa, relatos com diferentes propriedades e tendências, incluindo algumas contradições, são encontrados na literatura. Estudos mostraram que o tamanho de grão pode afetar a taxa de corrosão do magnésio puro, porem esses estudos geralmente fizeram uso de soluções de NaCl e testes eletroquímicos de imersão de curta duração, sendo que a maioria destes testes avaliaram a resposta macroscópica da amostra imersa em solução. Essas condições não são apropriadas para avaliar o comportamento de corrosão a longo prazo do magnésio em meio fisiológico.

Portanto, devido ao potencial da melhora do desempenho do magnésio e suas ligas em aplicações biológicas através do processamento de HPT, o objetivo desta tese é compreender o comportamento a corrosão do magnésio puro e suas ligas quando processados por HPT e imersos por longos períodos de tempo em meio que simule o fluido corporal. O HPT permitirá obter materiais que apresentem uma estrutura de grãos ultrafina e que após tratamento térmico uma faixa de diferentes tamanhos de grãos possa ser alcançada e com isso uma análise entre tamanho de grão e corrosão possa ser realizada.

2 – OBJETIVOS

Objetivo Geral:

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do refino de grão do magnésio e suas ligas no desempenho como material biodegradável para implantes.

Objetivos Específicos:

- Analisar dados da literatura sobre relação entre tamanho de grão e taxa de corrosão do magnésio.
- Refinar a estrutura do magnésio e ligas utilizando-se a técnica de HPT.
- Controlar o tamanho de grão por tratamento térmico.
- Avaliar o comportamento em corrosão em fluido corporal simulado por longos períodos de imersão.
- Avaliar propriedades mecânicas do magnésio e suas ligas.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomateriais

Ao longo dos últimos anos, o termo biomaterial vem recebendo diversas definições conforme o ponto de vista de diferentes autores. Park and Lakes (2007) definem biomaterial como qualquer material usado para fazer dispositivos para substituir uma parte ou uma função do corpo de forma confiável, segura, econômica e fisiologicamente aceitável. Pires, Bierhalz et al. (2015) consideram a definição de biomateriais como dispositivos que entram em contato com sistemas biológicos podendo ser constituídos de compostos de origem sintética ou natural. Enquanto Schmalz and Arenholt-Bindslev (2009) referem-se o biomaterial apenas como qualquer material não vital destinado a interagir com sistemas biológicos dentro ou sobre o corpo humano. Com isso, um biomaterial pode ser definido como qualquer material, natural ou sintético, que é utilizado para interagir com sistemas biológicos, com o objetivo de tratar, melhorar ou substituir funções de tecidos, órgãos ou estruturas no corpo humano. Esses materiais devem ser biocompatíveis, ou seja, não devem causar uma resposta inflamatória quando em contato com o organismo. Os biomateriais podem ser utilizados em diversas aplicações médicas, como próteses, implantes, dispositivos médicos, e sistemas de liberação de fármacos, e são projetados para desempenhar funções terapêuticas específicas.

O estudo dos biomateriais envolve diversas áreas de pesquisa como por exemplo: biológica, médica, química, engenharias, materiais, nanobiologia e nanotecnologia, etc; sendo, portanto, um estudo multidisciplinar, solicitando profissionais de diversas áreas. O estudo dessa classe de materiais tem aumentado com o passar dos anos devido ao envelhecimento da população com maiores expectativas em relação à qualidade de vida. Atualmente os implantes ortopédicos são os implantes que possuem maior taxa de aplicação, e estima-se que os gastos com implantes utilizados para tratamento de doenças cardíacas dobrem devido ao número crescente de pacientes que apresentam alguma doença cardíaca e necessitam de tratamento (Holzapfel, Reichert et al. 2013). As características solicitadas pelos biomateriais não podem ser generalizadas, pois dependem da área de aplicação pretendida porém, algumas características são de extrema importância para realização do projeto do implante, tais como: propriedades biológicas (citotoxicidade, biocompatibilidade, alergenicidade, hemocompatibilidade,

proliferação celular e estimulação de adesão), propriedades físicas (energia superficial, encaixe anatômico, cor, porosidade, permeabilidade, morfologia da superfície e rugosidade transparência), propriedades mecânicas (alongamento, rigidez, tensão de ruptura) e propriedades químicas (estabilidade, densidade, mecanismo de corrosão no organismo quando em contato com o organismo e resistência à esterilização) (Pires, Bierhalz et al. 2015)

Com o passar dos anos o desenvolvimento dos implantes e dispositivos médicos evoluiu bastante, sendo que tal processo ainda continua em andamento. A Figura 3. 1 ilustra este conceito evolutivo do desenvolvimento dos biomateriais. A primeira geração de materiais desenvolvidos para aplicação no corpo humano, iniciada na década de 60 até o início da década de 80, era fundamentada em implantes biocompatíveis, que tinham como objetivo apenas substituir o tecido danificado e promover o suporte mecânico reduzindo ao mínimo a resposta biológica ao corpo estranho, conhecidos como biomateriais inertes (Hench and Thompson 2010). Dentro dos sistemas metálicos, os implantes utilizados podemos citar os aços inoxidáveis, ligas de cobalto-cromo e ligas de titânio fortemente passivadas, já em relação aos polímeros podemos citar a utilização dos politetrafluoretileno (PTFE), polimetilmetacrilato (PMMA), polietileno e silicones (Hench 1980, Holzapfel, Reichert et al. 2013).

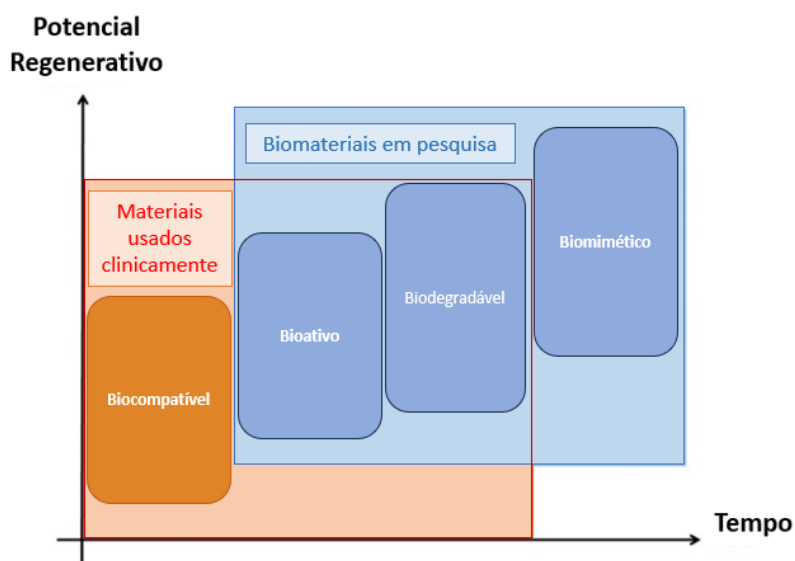


Figura 3. 1: Evolução do desenvolvimento dos biomateriais conforme Holzapfel, Reichert et al. (2013).

A segunda geração de biomateriais surge por volta da década de 80, sendo composta pelos materiais bioativos. Esses materiais provocam uma ação e reação controladas no ambiente fisiológico, estimulando a ligação ao tecido do hospedeiro, aumentando a integração do material e estimulando o crescimento de novos (Hench and Thompson 2010). Os materiais bioativos alcançaram uso clínico em uma variedade de aplicações ortopédicas, odontológicas e cardiovasculares (Holzapfel, Reichert et al. 2013). Podemos citar os vidros bioativos, as vitrocerâmica e a hidroxiapatita densa como materiais bioativos, dos quais fixam-se diretamente por ligação química com o osso estimulando o crescimento do tecido (Hench 1998).

Contudo, cada vez mais abordagens biológicas focadas no reparo, e não somente na substituição, são realizadas em pesquisas experimentais. Em seguida, focou-se no desenvolvimento de materiais biodegradáveis, conhecidos como terceira geração de biomateriais, dos quais possuem a capacidade de se degradarem e serem absorvidos pelo tecido hospedeiro e/ou excretados pelo organismo. Entre os materiais biodegradáveis podem-se citar os polímeros, as cerâmicas e vidros bioativos, porém os metais biodegradáveis vem se destacando. Muitos estudos mostraram que ligas de magnésio são uma nova classe de materiais adequados para implantes biodegradáveis, mas existem os materiais à base de Fe (Fe puro, ligas à base de Fe-Mn, etc.), à base de Zn (puro e suas ligas) entre outros (Zheng, Gu et al. 2014).

Na presente década, vemos o surgimento de uma quarta geração de biomateriais, denominados materiais inteligentes ou biomiméticos, no qual estudam-se materiais que participem ativamente do processo de regeneração de tecidos danificados, estimulando respostas celulares específicas no nível molecular. Cerâmicas, como fosfatos de cálcio, sulfatos de cálcio e vidro bioativo, exibem alta resistência à compressão, tempo de degradação variável e têm sido amplamente utilizados como material de implante na engenharia de tecido ósseo (Holzapfel, Reichert et al. 2013). Os biomateriais mais pesquisados atualmente são os biodegradáveis, os bioativos e os biomiméticos.

As classes de materiais utilizadas para confecção de biomateriais são: os metais, os cerâmicos, os polímeros sintéticos e as macromoléculas naturais. A seleção do material a ser utilizado para um determinado implante depende do tipo de aplicação do mesmo além das propriedades do material já mencionadas anteriormente (propriedades físicas, químicas e mecânicas). O ramo de aplicações dos biomateriais é vasto e inclui desde

substituições de membros e articulações, próteses ortopédicas e odontológicas, implantes de seios e implantes faciais, substituição de vasos sanguíneos, válvulas cardíacas, estentes, dentre outros. A Tabela III. 1 apresenta as classes de materiais utilizados em biomateriais no corpo humano, mostrando suas vantagens e desvantagens conforme Park and Lakes (2007), além de alguns exemplos de aplicações.

Tabela III. 1: Vantagem e desvantagem das classes de materiais utilizados no corpo humano conforme Park and Lakes (2007).

Materiais	Vantagens	Desvantagens	Exemplos
Polímeros (nylon, silicone, borracha, poliéster, etc)	Resiliente Fácil fabricação	Baixa resistência mecânica Deforma com o tempo Podem degradar	Suturas, vasos sanguíneos e outros tecidos moles, encaixe do quadril, orelha, nariz.
Metais (Ti e suas ligas, ligas Co-Cr, Au, Ag, aço inoxidável, etc)	Resistente Dúctil	Podem corroer Denso Difícil de fabricar	Substituições de articulações, implantes dentários, marcapasso e fios de sutura, placas ósseas e parafusos
Cerâmicas (alumina zircônia, fosfatos de cálcio, incluindo hidroxiapatita, carbono, etc)	Muito biocompatível	Frágil Não é resiliente Fraco sob tensão	Implantes dentais e ortopédicos.
Compósitos (carbono-carbono, cimento ósseo reforçado com arame ou fibra)	Resistente Feito sob medida	Difícil de se fabricar	Cimento ósseo, resina dentária.

3.1.1 Biomateriais metálicos inertes e biodegradáveis

Os materiais metálicos se destacam na utilização como biomaterial tendo como principal aplicação a substituição de componentes estruturais do corpo humano. Os metais, quando comparados aos materiais cerâmicos e poliméricos apresentam excelente desempenho mecânico, ou seja, maior resistência mecânica, à fadiga e à fratura, propriedades essenciais que são exigidas para materiais estruturais (Sumita, Hanawa et al. 2004). Os materiais metálicos mais utilizados na área médica, que por décadas sempre esteve na vanguarda das pesquisas de biomateriais, são os grupos dos aços inoxidáveis (316L), as ligas à base de cobalto-cromo e o titânio e suas ligas (Holzapfel, Reichert et al. 2013). Os metais têm sido utilizados em várias formas como implantes.

O primeiro metal desenvolvido especificamente para uso humano foi o “*Sherman Vanadium Steel*”, usado para fabricar placas e parafusos para fraturas ósseas (Park and Lakes 2007). Pires, Bierhalz et al. (2015) apresentam os principais tipos de metais ou ligas e os exemplos mais frequentes alguns de aplicações, dos quais são apresentados na Tabela III. 2.

Tabela III. 2: Principais tipos de metais ou ligas utilizadas como biomateriais e exemplos de aplicações conforme Pires, Bierhalz et al. (2015).

Metal ou liga	Aplicações
Aço inoxidável 316L	Fixação de fraturas, estentes, instrumentos cirúrgicos
CP-Ti, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe	Substituição de ossos e articulações, implantes dentários, encapsulação de marca-passo
Co-Cr-Mo, Cr-Ni, Cr-Mo	Substituição de ossos e articulações, restaurações e implantes dentários, válvulas cardíacas
Ni-Ti	Placas ósseas, estentes, fios ortodônticos
Ligas de ouro, amálgama de Hg-Ag-Sn	Restaurações dentárias
Prata	Agente antimicrobiano
Platina e Pt-Ir	Eletrodos

Os biomateriais metálicos denominados metais biodegradáveis (BMs: *Biodegradable Metals*) são uma nova classe de materiais biodegradáveis que estão emergindo como alternativa para aplicação em implantes biomédicos, quebrando o paradigma de que biomateriais metálicos requerem metais com alta resistência à corrosão enquanto estiverem em contato com o fluido corporal simulado (Zheng, Gu et al. 2014). Os metais biodegradáveis devem se degradar gradualmente in vivo, com uma resposta positiva do hospedeiro em relação aos produtos de corrosão liberados (os produtos dessa degradação são absorvidos pelo corpo e seus excessos expelidos pelo corpo humano) enquanto o tecido circundante se regenera. O implante somente terá sua total degradação após a cicatrização do tecido circundante, ou seja, o implante funcionará como um suporte temporário durante o processo de cura do tecido, com isso, essa classe de biomateriais fazem com que não seja mais necessária uma segunda cirurgia para remoção do implante (Zheng, Gu et al. 2014).

Em comparação com um implante permanente tradicional, um implante com material biodegradável não causará irritação física permanente ou desconforto inflamatório crônico (Song and Song 2007). A liga biodegradável Fe-35Mn, desenvolvida por Hermawan, Dubé et al. (2007), apresentou propriedades mecânicas comparáveis as do aço inoxidável 316L (uma das ligas mais utilizada em implantes inertes) além de apresentar um mecanismo de corrosão uniforme e de lenta liberação de íons. Os autores apresentam a liga como um candidato válido para ser utilizado em aplicações cardiovasculares e ortopédicas nas quais o alto desempenho mecânico é importante para a funcionalidade dos implantes degradáveis. As novas ligas binárias de Zn-Mg desenvolvidas por Vojtěch, Kubásek et al. (2011) foram obtidas variando a porcentagem de Mg até 3% em peso e para a adição de aproximadamente 1% em peso de Mg, uma significativa melhoria das propriedades mecânicas do Zn puro foi encontrada. Os autores propõem a utilização da liga com 1% em peso de Mg em implantes médicos biodegradáveis como em fixações ósseas, devido ao resultado de uma estrutura com boa resistência mecânica comparável à do osso. Segue através da Tabela III. 3, uma comparação entre materiais metálicos permanentes e biodegradáveis.

Tabela III. 3: Comparação entre materiais metálicos permanentes e biodegradáveis conforme Zheng, Gu et al. (2014).

Item	Materiais Metálicos Permanentes	Metais Biodegradáveis.
Propriedade mecânica	Estável ao longo do tempo	Degradável com o tempo e deve corresponder ao processo de recuperação de tecido
Liberação de íons	Indesejado (deve ser evitado)	A liberação dos íons deve ser aceita pelo hospedeiro tanto localmente quanto por todo o corpo.
Interação com o tecido circundante	Bioinerte	Bioativo
Campo de aplicação	Onipresente	Aplicações especiais.

3.2 Magnésio como material biodegradável

A revisão realizada por Witte (2010) para compreender a história dos implantes de magnésio biodegradáveis, menciona que seu início se deu logo após a descoberta do magnésio elementar, em 1808. As aplicações clínicas, tais como na área ortopédica,

cardiovascular e em cirurgias em geral, foram exploradas inicialmente por vários cirurgiões, dos quais relatavam suas experiências da aplicação do material. O médico Erwin Payr, foi pioneiro na investigação da utilização do magnésio puro como biomaterial, bastante influente, suas aplicações e relatórios clínicos inspiraram muitos outros médicos a avançarem seus estudos da biodegradabilidade de implantes de magnésio na área cirúrgica (Witte 2010).

O magnésio e suas ligas tem se mostrado promissores para aplicação em implantes biodegradáveis devido ao fato de apresentarem baixa densidade e baixo módulo de elasticidade quando comparado a outras ligas utilizadas tais como ligas de titânio e aço inox, valores estes próximos aos do tecido ósseo conforme apresentado na Tabela III. 4. Além disso, possuem elevada biocompatibilidade. Isso deve ao fato de o magnésio ser um dos elementos nutricionais essenciais para o corpo humano, sendo o segundo elemento metálico mais abundante presente nas células e é amplamente armazenado no tecido ósseo, estando distribuído no corpo humano em cerca de 10% na forma livre e em cerca de 90% na forma ligado (Vormann 2003). Artigos sugerem que a quantidade máxima de ingestão de Mg em um adulto/mulheres não grávidas, estariam entre 300 - 420mg/dia, sendo que não há relatos de toxicidade causado devido ao excesso de magnésio no corpo humano; normalmente as perdas de Mg no corpo humano ocorrem pela urina, excreções no intestino e possíveis perdas podem acontecer pelo suor (Council, Sciences et al. 1989, Vormann 2003, Song and Song 2007).

O magnésio e suas ligas são muito ativos quimicamente e possuem a capacidade de se degradarem naturalmente em ambiente fisiológico por meio da corrosão, liberando íons de magnésio que podem ser absorvidos e eliminados pelo organismo sem causar danos, sendo tratados como potenciais materiais biodegradáveis (Xin, Hu et al. 2011). Seu potencial eletroquímico altamente negativo, o que o classifica como um metal muito reativo. Além disso, os íons de magnésio liberados durante a corrosão são biocompatíveis, participando de processos fisiológicos como a regulação do metabolismo celular e a função óssea (Council, Sciences et al. 1989, Vormann 2003). Portanto, a alta reatividade eletroquímica e o perfil de biodegradação são as propriedades que tornam o magnésio ideal para essa aplicação.

Tabela III. 4: Propriedades físicas e mecânicas de materiais metálicos utilizados em implantes ortopédicos comparados ao osso cortical humano. Adaptado (Kuśnierczyk and Basista 2017).

Material	Densidade (g/cm³)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à compressão (MPa)
Osso cortical humano	1,8 – 2,1	7 – 30	130 – 180
Ligas de magnésio	1,74 – 2,1	44 – 45	130 – 380
Aços inoxidáveis (316L)	7,9 – 8,1	189 – 205	170 – 310
Ligas de titânio	4,4 – 4,5	110 – 117	750 – 1200

Um material biodegradável, deve ter taxa de dissolução controlada e baixa taxa de corrosão. A degradação do implante deve ser muito lenta, para manter a integridade estrutural/mecânica do mesmo durante a regeneração do tecido. Para compreender esse ponto, podemos citar a relação entre o tempo de regeneração de uma artéria do corpo humano e o tempo de degradação de um estente. Apenas esclarecendo, o estente, em inglês *stent*, é uma endo prótese expansível, caracterizada por um tubo perfurado que é inserido dentro de artérias coronárias com a função de fornecer suporte mecânico do qual tem como objetivo prevenir ou impedir uma interrupção do fluxo local. Hermawan, Dubé et al. (2010) mencionam que a regeneração de uma artéria dura entre 6 – 12 meses assim, um estente biodegradável ideal deve ser capaz de não comprometer sua integridade mecânica com sua degradação, enquanto ocorre a regeneração do tecido danificado. Com isso recomenda-se que um após a implementação do estente, a total degradação do material dure de 12 a 24 meses. Para aplicações ortopédicas, um implante de magnésio deve manter seu suporte mecânico pelo menos até a completa regeneração do osso. O tempo de cicatrização dos ossos varia dependendo de sua localização no corpo humano, sendo que fraturas distais no radio levam de 3 a 4 semanas para regeneração, fraturas na tíbia de 8 a 12 semanas e fraturas nos dedos das mãos de 4 a 8 semanas enquanto que para os dedos dos pés o tempo de cicatrização seria de 6 a 8 semanas (Zheng, Gu et al. 2014).

Implantes temporários têm potencial no tratamento ortopédico pediátrico, pois crianças estão em fase de crescimento, e implantes metálicos permanentes teriam que ser removidos eventualmente, geralmente por meio de uma segunda cirurgia. Quando falamos de implantes biodegradáveis de magnésio dos quais se degradam naturalmente

no corpo após cumprirem sua função, isso faz com que uma cirurgia adicional e os riscos associados, como infecção, trauma cirúrgico e complicações anestésica sejam evitados. Os ossos de crianças crescem e se remodelam continuamente. Um implante temporário pode ser reabsorvido pelo corpo ao longo do tempo, permitindo que o osso cresça sem barreiras rígidas, diferentemente de um implante metálico permanente que poderia interferir no crescimento ósseo. A biodegradação controlada do magnésio libera íons que participam de processos metabólicos e podem até estimular a formação óssea, contribuindo para uma cicatrização mais eficaz. Em alguns casos, implantes permanentes podem sofrer complicações, como rejeição ou resposta inflamatória do corpo. Como os pinos de magnésio são temporários e degradáveis, eles minimizam esse risco, já que o corpo gradualmente reabsorve o material. Com isso, implantes de magnésio biodegradáveis são uma solução ideal para fornecer o suporte necessário durante a recuperação óssea e, depois, integrar-se ao metabolismo natural, acompanhando o desenvolvimento do corpo da criança de forma segura e eficaz.

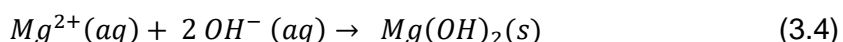
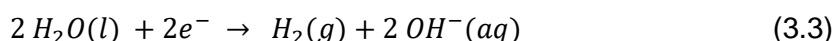
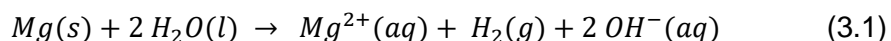
Em seu artigo, Witte (2010) mencionava que as várias análises realizadas por médicos durante os aproximadamente 100 anos de estudo da aplicação do Mg como biomaterial, apontaram o magnésio como um material com propriedades mecânicas muito limitadas e que degradava muito rapidamente, com isso, o interesse desses médicos e pesquisadores por esse tipo de material, tendo como finalidade a aplicação de implantes diminuiu. Muitos cirurgiões preferiram utilizar um material mais resistente como o aço. O avanço da tecnologia para aumento de resistência à corrosão e propriedades mecânica, para o magnésio puro e suas ligas, como por exemplo através de processos de deformação plástica severa, fez com que o interesse por esses materiais para aplicação de implantes biodegradáveis crescesse (Chen, Xu et al. 2014, Silva, Oliveira et al. 2017).

O desenvolvimento de novas ligas de magnésio, é avaliado através da adição de elementos de liga, dos quais podem conferir melhor resistência mecânica através de endurecimento por precipitação, solução sólida e refino de grão. Além disso, processos de deformação plástica severa também são outras formas efetivas de diminuição do tamanho de grão da estrutura, conferindo aumento da resistência mecânica do material (Valiev, Estrin et al. 2006). Estudos apontam que as propriedades mecânicas e o comportamento à corrosão do magnésio puro são significativamente afetados por processos termomecânicos (Silva, Oliveira et al. 2017).

Como mencionado anteriormente, o estudo dos biomateriais, e em especial os biomateriais biodegradáveis, é uma tarefa multi-disciplinar. A contribuição da Engenharia de Materiais é de grande importância pois a estrutura e o processamento dos materiais afetam significativamente suas propriedades mecânicas e sua resposta em corrosão. A revisão da literatura revela que diversos trabalhos não descrevem de maneira satisfatória a escolha das ligas, as etapas de processamento pelas quais o material passou e a caracterização da estrutura. Diversas ligas, incluindo magnésio puro (com diferentes níveis de pureza), ligas comerciais desenvolvidas para aplicações não biológicas, ligas binárias e outras são utilizadas nos trabalhos. Em alguns casos os materiais são estudados na condição como fundido, em outros casos passam por processamento termo-mecânico e alguns trabalhos relatam tratamentos térmicos. Além da diversidade de composição das ligas e processamentos, os ensaios biológicos (*in vitro* e *in vivo*) variam e os tipos de ensaios de corrosão também. Assim, o efeito da composição e do processamento ainda não é claro. Algumas informações e dados experimentais serão apresentados nas seções a seguir.

3.2.1 Corrosão do Magnésio

A aplicabilidade do magnésio em implantes é desafiadora devido sua baixa resistência à corrosão quando imerso em meios aquosos. A degradação do magnésio em meio aquoso ocorre através de uma reação eletroquímica do qual produz hidróxido de magnésio e hidrogênio gasoso. A reação de corrosão geral do magnésio em meio aquoso pode ser descrita através da equação (3.1). Essa reação geral pode incluir as reações parciais conforme apresentadas nas equações (3.2), (3.3) e (3.4).



A corrosão do magnésio, resulta na liberação de hidrogênio, do qual gera bolhas subcutâneas, das quais podem atrasar a regeneração do tecido além de poder gerar desconforto ao paciente (Song and Song 2007). A taxa de evolução do hidrogênio representa diretamente a taxa de corrosão do magnésio, conforme pode ser observado

através da equação (3.1), pois 1 mol de Mg gera 1 mol de gás de H₂, ou seja, a evolução de 1 mol de H₂ corresponde diretamente a dissolução de 1 mol de Mg. Com base na taxa de evolução de hidrogênio para a liga AZ91D, em seu estudo, Song (2007) propõe que o nível tolerável para a taxa de evolução de hidrogênio seria de 0,01ml/cm²/dia. Valor seis vezes menor que o encontrado para a liga AZ91D, propondo assim que este valor para taxa tolerável para evolução de hidrogênio durante a decomposição do magnésio pode ser utilizado para filtrar as possíveis ligas de magnésio candidatas para aplicação de implantes biodegradáveis para futuros testes em humanos. Em meio aquoso, o Mg e suas ligas produzem hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂), conforme apresentado na equação (3.4), do qual se acumula sobre a superfície do material formando uma camada protetora. Porém, o filme do óxido formado sobre a superfície do material, não fornece uma proteção suficiente meio contendo íons Cl⁻. Quando concentrações de cloreto se encontram acima de 30mmol/l, o hidróxido de magnésio começa a se converter em cloreto de magnésio (MgCl₂), altamente solúvel. O teor de cloreto nos fluidos corporais é de cerca de 150mmol/l, com isso a degradação do Mg e suas ligas se iniciam logo após sua inserção no organismo (Witte, Hort et al. 2008).

Antes de sua aplicação como biomaterial, uma compreensão mais aprofundada a respeito do comportamento de corrosão do magnésio e suas ligas deve ser alcançado. Os testes *in vitro*, ou seja, testes realizados que simulam o ambiente fisiológico humano realizado sob condições controladas e em ambiente fechado, para aplicações biomédicas, relacionados aos estudos do Mg e suas ligas para aplicação como biomaterial são bastante utilizados para análise da toxicidade do material e para análise e determinação da taxa e comportamento de degradação do material. O teste de toxicidade é quase sempre avaliado na presença de células vivas. A corrosão em fluido corporal é mais complicada quando comparada a corrosão em ambientes naturais e a seleção desse meio corrosivo é uma parte importante do teste de corrosão.

O meio mais comum para os testes de corrosão magnésio e suas ligas é a solução NaCl, do qual com concentrações de 0,85% em peso ou 0,9% em peso, proporcionariam um meio com a mesma osmolalidade do plasma humano. Porém, a solução de NaCl é um meio agressivo que normalmente leva a um significativo ataque de corrosão e não reflete a real complexidade dos fluidos corporais, sendo um meio mais adequado para diferenciar as propriedades de susceptibilidade à corrosão intrínseca do material (Mei, Lamaka et al. 2020). A necessidade de utilização de meios mais próximos a realidade

de aplicação desses materiais fez com que meios cada vez mais complexos fossem utilizados e projetados. Os meios fisiológicos podem conter vários íons inorgânicos, tais como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , HPO_4^{2-} além de alta concentração de componentes orgânicos tais como proteínas, aminoácidos e glicose, dos quais podem afetar de alguma forma a taxa de corrosão dos implantes. Porém alguns desses meios não foram inicialmente projetados para testes de corrosão de metais biodegradáveis, como por exemplo os meios SBF (*Simulated Body Fluids*) proposto por Kokubo e Oyane que foram projetados para prever a bioatividade óssea de materiais; a solução PBS (*Phosphate Buffered Saline*) e a solução de Ringer das quais foram projetados para pesquisa biológica; e as soluções MEM (*Minimum Essential Medium*) e DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle's Medium*) que foram projetados para culturas de células. O termo SBF se refere aos meios que contém todos os principais íons inorgânicos (sem compostos orgânicos, exceto para a glicose) que estão presentes no fluido corporal humano sendo que os meios mais comuns são: a solução HBSS (*Hank's Balanced Salt Solution*) e solução EBSS (*Earle's Balanced Salt Solution*) (Mei, Lamaka et al. 2020). Os meios que possuem nutrientes em sua composição, tais como meios de cultura de células e proteínas, podem ser os meios que mais se aproximam do ambiente do plasma sanguíneo, porém não são meios adequados para testes de longo prazo em um ambiente aberto devido ao alto risco de contaminação microbiana. Portanto, existe a necessidade de classificar os meios corrosivos comumente usados e esclarecer os domínios da aplicabilidade de cada um deles.

Atualmente existem muitos tipos de soluções que imitam as composições de fluidos corporais para serem empregados em teste *in vitro*. A Tabela III. 5 apresenta as composições de algumas soluções utilizadas em simulações *in vitro*, além da composição do plasma sanguíneo para comparação (Sanchez, Luthringer et al. 2015). Atualmente não existe um meio universal para todos os métodos de teste de corrosão devido à diversidade das condições de teste. Xin, Hu et al. (2011) mencionam que a adsorção de proteínas na superfície de implantes e que a grande quantidade de íons Cl^- presentes no plasma sanguíneo afetam o comportamento à corrosão do material. Alterações de temperatura corporal também podem influenciar a taxa de degradação do material. A pesquisa de Kirkland, Lespagnol et al. (2010) utilizando o Mg de alta pureza, revelou que é esperado um aumento de 50% nas taxas de corrosão considerando testes realizados à temperatura de 40°C. Tais valores estão relacionados a comparação aos valores obtidos para a taxa de corrosão quando os testes foram realizados à 37°C.

Sanchez, Luthringer et al. (2015) revelaram através de sua análise que os meios EBSS, MEM e SBF resultaram em correlações relativamente boas entre os resultados *in vitro* e *in vivo* analisados. Mei, Lamaka et al. (2020) mencionam que os testes realizados em meios SBF levam a formação de produtos de corrosão bem similares aqueles encontrados em testes *in vivo* sendo uma boa opção de meio a ser utilizado para testes de corrosão do magnésio e suas ligas. Para um mesmo material, a utilização de meios diferentes pode levar a obtenção de resultados diferentes. Walker, Shadanbaz et al. (2012) relataram, para o Mg puro, uma taxa de corrosão de 0,382mm/ano, para o material imerso na solução EBSS enquanto que para solução MEM a taxa de corrosão relatada foi de 0,659mm/ano.

Tabela III. 5: Composição do plasma sanguíneo e de algumas das soluções comumente aplicadas para testes de corrosão *in vitro* Fonte: (Sanchez, Luthringer et al. 2015).

	Plasma Sanguíneo	HBSS	SBF	EBSS	MEM
Íons inorgânicos					
Na ⁺ (mmol L ⁻¹)	142,0	142,0	142,0	144,0	143,0
K ⁺ (mmol L ⁻¹)	5,0	5,8	5,8	5,4	5,4
Ca ²⁺ (mmol L ⁻¹)	2,5	2,5	2,5	1,8	1,8
Mg ²⁺ (mmol L ⁻¹)	1,5	0,8	1,5	0,4	0,4
HCO ₃ ⁻ (mmol L ⁻¹)	27,0	4,2	27,0	26,0	26,0
Cl ⁻ (mmol L ⁻¹)	103,0	145	147,8	125,0	125,0
HPO ₄ ²⁻ (mmol L ⁻¹)	1,0	0,4	1,0	1,0	0,9
SO ₄ ²⁻ (mmol L ⁻¹)	0,5	0,8	0,5	0,4	0,4
Componentes Orgânicos					
Glicose	3,6-5,2	-	-	5,60	5,60
Albumina (g L ⁻¹)	35-50	-	-	-	-
Aminoácidos (g L ⁻¹)	Variável	-	-	-	0,95
Vitaminas (g L ⁻¹)	Variável	-	-	-	8,10

Geralmente, a corrosão do magnésio e suas ligas apresentam uma corrosão localizada, o que é inadequado para aplicações do mesmo como biomaterial, podendo assim levar

a falha de um implante antes mesmo do tempo esperado, porém, algumas vezes, essa corrosão localizada por estar apenas na superfície do material e de forma generalizada. Com isso, a morfologia da corrosão depende da composição química do material e das condições do meio (Song and Atrens 1999). Conforme Zeng, Dietzel et al. (2008) a corrosão galvânica é um dos maiores obstáculos da utilização do magnésio em ambientes agressivos, pois o magnésio é um metal muito reativo. A corrosão micro galvânica pode ocorrer através da formação de um par galvânico entre a matriz α do material e as partículas de segunda fase, intermetálicas ou impurezas. Zhang, Hou et al. (2011) associou a diminuição da resistência à corrosão da liga Mg-Zn-Ca, para valores de Zn acima de 3% em peso, a precipitação de partículas de segunda fase durante a solidificação do material, dos quais aceleraram o processo de corrosão devido a diferença de comportamento eletroquímico entre a matriz e dos precipitados. A morfologia, concentração e distribuição das partículas de segunda fase também são pontos importantes para o comportamento à corrosão do material em um meio, sendo que uma distribuição fina e contínua dessas partículas normalmente melhora o desempenho à corrosão do mesmo. Além disso, os elementos de ligas e outras fases intermetálicas formadas, que possuam um potencial eletroquímico próximo ao do magnésio podem aumentar a resistência à corrosão do mesmo, reduzindo a corrosão galvânica interna do material (Radha and Srekanth 2017).

Alguns elementos são considerados como impurezas e a redução dos mesmos como Fe, Cu, Ni à níveis abaixo ou perto do limite de tolerância à essas impurezas, evita a formação de sítios catódicos que podem gerar a degradação do material. Considerando o magnésio e suas ligas para aplicações biomédicas, as quantidades dessas impurezas devem ser estritamente controladas (Witte, Hort et al. 2008). A liga ZX50 com ultra grau de pureza (XHP ZX50) evolui significativamente menos hidrogênio do que as ligas com composição comum (CP ZX50) e com alta pureza (HP ZX50) quando submetidos ao mesmo tempo em uma solução tampão com CO_2 , imerso numa solução SBF com pH igual a 7,45 (Hofstetter, Becker et al. 2014). Para investigar o efeito do grau de pureza do magnésio puro, para aplicação como material biodegradável, Song (2007) avaliou a taxa de evolução de hidrogênio do Mg puro comercial ($26\text{ml}/\text{cm}^2/\text{dia}$) e Mg com alto grau de pureza ($0,008\text{ml}/\text{cm}^2/\text{dia}$), ambos testados em solução que simula o fluido corporal, o HBSS, e concluiu-se que a purificação reduziu significativamente a taxa de biodegradação do magnésio puro e que pode ser empregada para desacelerar a biodegradação das ligas de magnésio.

Os experimentos de perda de massa são testes simples e baratos para a determinação da taxa de corrosão *in vitro*. A amostra é colocada no meio de corrosão por um período de tempo, é retirada ao final desse tempo e sua massa final é medida e a perda de massa calculada. Nesse teste, um grau significativo de corrosão é necessário para que seja possível calcular a perda de massa, o que requer várias réplicas para fornecer confiança nos resultados. Uma das técnicas de perda de massa por imersão, o produto da corrosão, o óxido $Mg(OH)_2$ do qual afeta diretamente os resultados, pode ser removido por uma solução de ácido crômico diluída antes da medição final. A retirada do óxido através da utilização do ácido crômico, do qual é extremamente tóxico, se não for realizada corretamente pode levar a uma superestimativa ou subestimativa da real taxa de corrosão do material. O teste de evolução de H_2 é realizado colocando uma amostra no meio de corrosão e diretamente acima da amostra é colocado um coletor, que consiste em um funil invertido e uma bureta para capturar o gás H_2 liberado. Esse teste também é de baixo custo e assim como o de perda de massa, não fornece informações referentes ao mecanismo de corrosão. Além disso, nos estágios iniciais de corrosão, há um volume insuficiente de gás evoluído que requer medições precisas e reproduzíveis do H_2 evoluído. Uma vantagem desse método é a possibilidade de fazer medições em vários pontos de tempo ao longo do teste, permitindo verificar qualquer mudança que ocorra na taxa de corrosão (Kirkland, Birbilis et al. 2012). Quando comparados os valores da taxa de corrosão entre o método de perda de massa e de evolução de hidrogênio, Zong, Yuan et al. (2012) apresentaram valores bastante próximos para a liga Mg-Nd-Zn-Zr (JDBM), 0,28mm/ano para o método de perda de massa e de 0,26mm/ano para o método de evolução de hidrogênio.

Uma técnica de imagem avançada e relativamente nova, que pode contribuir para a compreensão da evolução e morfologia da corrosão é a técnica de tomografia de raios X, da qual permite uma análise da estrutura interna de materiais e amostras em alta resolução. Através dessa técnica, uma série de projeções radiográficas 2D de uma amostra são coletadas através da sua rotação em várias direções e, em seguida, o processamento dessas imagens para construir um modelo 3D detalhado permite uma análise não-destrutiva dos detalhes internos de amostras e materiais sem a necessidade de corte ou preparação que comprometa a integridade do material. A aquisição de dados para construção de um modelo 3D, foi bem estabelecido na ciência médica por meio de procedimentos de tomografia computadorizada e por ressonância magnética, no entanto, é um campo relativamente novo na área de ciência dos materiais (Hashimoto,

Zhou et al. 2010, Lu, Chiu et al. 2016). Informações obtidas por técnicas convencionais de caracterização bidimensional (2D) não são eficientes para fornecerem um reflexo preciso do comportamento verdadeiro da corrosão no aspecto tridimensional (3D), algo que é extremamente importante para compreensão da evolução do processo corrosivo do magnésio e suas ligas. Embora a tomografia 3D seja importante para estudar o material e prever o desempenho do material, existem poucos relatos de estudos microestruturais 3D de ligas de magnésio (Lu, Chiu et al. 2016). Hashimoto, Zhou et al. (2010), utilizou a técnica de nano tomografia associada com técnicas de microscopia eletrônica para correlacionar a distribuição de partículas de segunda e a iniciação e desenvolvimento da corrosão localizada em uma liga de Al. Davenport, Padovani et al. (2006) utilizaram a técnica de microtomografia para determinar a distribuição tridimensional de Y na liga WE43 e assim destacar como as regiões ricas em Y na matriz influenciavam a corrosão do material. Podemos citar também Lu, Chiu et al. (2016) que utilizou essa técnica para caracterizar a morfologia e distribuição de fases eutéticas em ligas fundidas Mg-3Zn e Mg-3Zn-0,3Ca e Witte, Fischer et al. (2008) que utilizou a microtomografia para caracterizar a distribuição de fases em ligas de Mg–Al–Zn.

O teste de polarização potenciodinâmica e o de impedância eletroquímica são caracterizados por serem testes de polarização. Testes que no qual a configuração e preparação das amostras são relativamente fáceis, sendo que as informações sobre a taxa de corrosão são instantâneas, além disso, a mesma amostra pode ser reaproveitada para múltiplos testes, porém para ambos testes é requerido equipamento específico para realização dos mesmos. Através do teste de polarização potenciodinâmica, é possível a obter informações referentes aos mecanismos de corrosão e da taxa de corrosão através da observação da resposta do processo de transferência de carga à um distúrbio controlado eletroquimicamente, além de permitir a quantificação das taxas relativas da reação anódica e catódica em diferentes potenciais. Devido às correntes excessivas obtidas em um curto período de tempo, temos que durante o teste, as reações envolvidas são artificialmente aceleradas, além de ser um teste somente de superfície e não apresentar efetivamente o processo de corrosão no volume do material. Diferentes valores para a taxa de corrosão da liga Mg-1Ca *in vitro* e *in vivo* foram encontrados por Li, Gu et al. (2008). Enquanto o teste eletroquímico apresentou uma taxa de corrosão média de 10,49mg/mm²/ano, o teste *in vivo*, do mesmo material, apresentou um valor significativamente menor de 2,28mg/mm²/ano.

3.2.2 Influência dos elementos de liga no magnésio

Para seleção de elementos de liga a serem utilizados no desenvolvimento da nova liga, tendo como objetivo a aplicação de implantes biodegradáveis, deve-se considerar: toxicidade do elemento, influência do elemento na melhoria das propriedades mecânicas e influência do elemento no comportamento de corrosivo do material. A Figura 3. 2 apresenta de forma esquemática tais considerações para a seleção dos elementos para o desenvolvimento de ligas biodegradáveis de Mg.

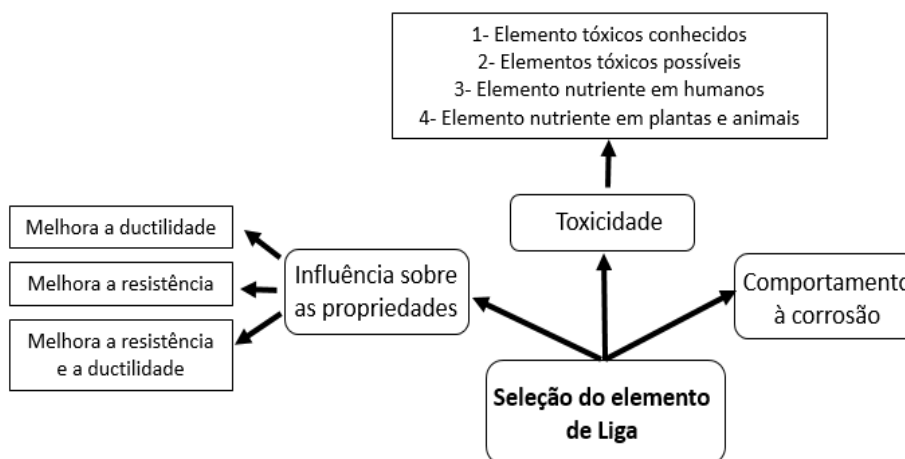


Figura 3. 2: Considerações a serem feitas na seleção de elementos para desenvolvimento de uma liga com base de Mg biodegradável. Fonte: Adaptado (Chen, Xu et al. 2014).

Toxicidade

Durante a degradação do implante biodegradável de ligas de magnésio, os elementos presentes na liga são dissolvidos no corpo humano junto com o magnésio, portanto, a principal consideração durante a escolha dos elementos de liga é em relação a toxicidade do elemento. Os elementos tóxicos, bem conhecidos que não devem ser utilizados em implantes biodegradáveis são Be, Ba, Pb, Cd, Th. Alguns outros elementos podem ser tóxicos, podendo causar hepatotoxicidade grave ou outros problemas alérgicos em humanos são: Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, La, Ce, Pr. Podemos citar os elementos: Ca, Mn, Zn, Sn e Si como elementos encontrados no corpo humano e os elementos nutritivos encontrados em plantas são: Al, Bi, Li, Ag, Sr e Zr ((Chen, Xu et al.

2014). As dosagens máximas diárias permitidas de elementos relevantes para ligas à base de Mg estão listadas na Tabela III.6 conforme Kirkland, Staiger et al. (2011). O Ca tem a dosagem máxima diária permitida mais alta, sendo conhecido por ser o mineral mais abundante no corpo e desempenhando um papel crucial na formação dos ossos (Ilich and Kerstetter 2000). O Al mesmo possuindo uma dosagem máxima permitida de 14mg conforme Tabela III. 6, alguns estudos apontam o Al como neurotóxico, podendo estar associado a doença de Alzheimer (Ferreira, Piai et al. 2008), podendo causar danos às fibras musculares e diminuir a viabilidade dos osteoclastos (Kuśnierczyk and Basista 2017). Enquanto que o Zn, mesmo possuindo uma dosagem máxima permitida bem próxima ao do Al, é um dos elementos nutricionais essenciais ao corpo humano, assim como o Ca e o Mg, sendo que mais de 85% do Zn presente está nos músculos e ossos (Radha and Sreekanth 2017).

Tabela III. 6: Resumo dos limites de toxicidade citados na literatura para os elementos químicos relevantes aos materiais de implantes de ligas de magnésio quando ingeridos de alguma forma, adaptado de Kirkland, Staiger et al. (2011).

Elemento	Máxima dosagem diária permitida (mg)	Elemento	Máxima dosagem diária permitida (mg)
Al	14	Ni	0,6
Be	0,01	Pr	4,2*
Ca	1400	Terras Raras	4,2*
Ce	4,2	Sn	3,5
Cu	6	Sr	5
Fe	40	Ti	0,8
La	4,2*	Y	0,016*
Mg	400	Zn	15
Nd	4,2*		

*Nota: a total quantidade desses elementos de terras raras (Ce, La, Nd, Pr, Y) combinadas não devem exceder o valor de 4,2mg/dia.

Avaliações de citotoxicidade *in vitro* realizadas por Zhang, Hou et al. (2011) indicaram que as ligas Mg-1.0Zn-1.0Ca, Mg-2.0Zn-1.0Ca e Mg-3.0Zn-1.0 Ca não induzem toxicidade em células L929 e são adequadas para aplicações biomédicas. Os testes de citotoxicidade *in vitro* apresentados por Gu, Zheng et al. (2009), para as ligas binárias Mg-1Al, Mg-1Sn e Mg-1Zn não apresentaram redução significativa da viabilidade celular para fibroblastos (L-929 e NIH3T3). Já para as ligas Mg-1Al, Mg -1Si, Mg-1Sn, Mg-1Y,

Mg-1Zn e Mg-1Zr não ocorreram indicações de toxicidade significativa para os osteoblastos (MC3T3-E1) enquanto que as ligas Mg-1Al e Mg-1Zn não indicaram nenhum efeito negativo sobre células relacionadas a vasos sanguíneos. Testes *in vitro* realizados por Willbold, Gu et al. (2015) mostraram que os elementos Ce, Nd e La reduziram significativamente a viabilidade das células avaliadas. A liga Mg-Ce apresentou citotoxicidade mais grave do que as ligas Mg-La e Mg-Nd, permanecendo alta mesmo após sua diluição de 10 vezes, enquanto que as ligas Mg-La e Mg-Nd após sua diluição indicaram citocompatibilidade melhorada, sendo observada maior viabilidade celular para os extratos de Mg-Nd do que para o extrato de Mg-La. Os testes de citotoxicidade realizados por Lukyanova, Anisimova et al. (2018) não apresentaram alterações significativas na sobrevivência de leucócitos mononucleares humanos mesmo após 5 dias de contato com a liga WE43. Conforme Minárik, Jablonská et al. (2017) a atividade metabólica das células L929 não foram alteradas, permanecendo muito acima do limite estabelecido de 70% de viabilidade celular relativa mesmo após exposição de amostras da uma liga de magnésio com Li, Al e terras raras liga (La, Nd e Ce).

Influência sobre as propriedades mecânicas

O magnésio puro, como material na condição como fundido, possui baixos valores de resistência mecânica, Friedrich and Mordike (2006) informam os valores tais como: limite de escoamento de 21MPa, resistência a tração de 90MPa, dureza de 30HB. Geralmente os elementos de liga, influenciam nas propriedades mecânicas e físicas das ligas de magnésio, podendo aumentar a resistência mecânica por solução sólida e precipitação através de formação de fases intermediárias e por refino de grão. Sendo que tanto o aumento da resistência mecânica por solução sólida quanto por precipitação melhora a resistência, mas diminuiu a ductilidade da liga, enquanto que por refino de grão melhora a resistência e a ductilidade (Witte, Hort et al. 2008). A Tabela III. 7 apresenta a influência de alguns elementos de liga em ligas com o magnésio.

Tabela III. 7: Influência de elementos de liga sobre as propriedades de ligas de Mg.

Elemento	Características	Referência
Al	Pode promover tanto aumento da resistência mecânica por solução sólida e por precipitação. Possui boa influência no refino de grão e ductilidade.	(Witte, Hort et al. 2008)
	Ligas Mg–Al exibem excelente capacidade de fundição, propriedades mecânicas moderadas e boa resistência à corrosão. Pode melhorar a resistência mecânica e a ductilidade simultaneamente.	(Chen, Xu et al. 2014)
	Quando comparado ao magnésio puro, a adição de Al aumenta a resistência a corrosão.	(Xin, Hu et al. 2011)
	Proporciona aumento da resistência mecânica por solução sólida e endurecimento por precipitação. Aumenta o limite de resistência a tração e o alongamento. Forma um filme protetivo de Al_2O_3 .	(Kuśnierczyk and Basista 2017)
Ca	Contribui com aumento da resistência mecânica por solução sólida e endurecimento por precipitação e até certo ponto, age como agente de refino de grãos. Aumenta a resistência a fluência. Prejudicial a resistência a corrosão.	(Witte, Hort et al. 2008)
	Atua no refino de grãos em ligas de Mg. Pode aumentar a resistência e a ductilidade simultaneamente.	(Chen, Xu et al. 2014)
	Contribui com aumento da resistência por solução sólida e endurecimento por precipitação.	(Xin, Hu et al. 2011)
	Proporciona aumento da resistência mecânica por solução sólida e por precipitação. Proporciona refino de grão. A fase Mg_2Ca aumenta a resistência mecânica por solução sólida com aumento a resistência à fluência.	(Kuśnierczyk and Basista 2017)
	Aumento do refino de grão com o aumento da concentração de Ca com conseqüente aumento da dureza. A adição de Ca pode aumentar a taxa de corrosão do material, porem pequenas concentrações de Ca, por volta de 0,7% indicou melhor performance em relação a corrosão.	(Harandi, Mirshahi et al. 2013)
	Sua solubilidade é relativamente limitada (1,34peso%) no Mg e sua supersaturação leva a precipitação da fase Mg_2Ca que se forma ao longo dos contornos de grão. Pode refinar a microestrutura e aumentar as propriedades mecânicas e propriedades de fluência a temperaturas elevadas. As fases intermetálicas são frágeis e podem atuar como potenciais fontes de trincas e possuem um efeito negativo na ductilidade do Mg, além de acelerar a degradação causada pela corrosão galvânica.	(Zheng, Gu et al. 2014)
Fe	Prejudicial a taxa de corrosão (baixa solubilidade, pode formar precipitados, promovendo sítios catódicos)	(Hofstetter, Becker et al. 2014)

Elemento	Características	Referência
Fe	Aumento da ductilidade e é prejudicial a resistência a corrosão.	(Witte, Hort et al. 2008)
	Considerado como impureza em ligas de Mg.	(Chen, Xu et al. 2014)
Li	Redução da resistência a tração. Aumento da ductilidade. Redução da resistência a corrosão.	(Witte, Hort et al. 2008)
	Aumenta a ductilidade e a resistência a corrosão	(Angrisani, Reifenrath et al. 2016)
	Capaz de reduzir a densidade da liga para valores abaixo da densidade do Mg. A adição de Li diminui a resistência, mas aumenta a ductilidade. Pequeno aumento no módulo de elasticidade.	(Friedrich and Mordike 2006)
Mn	É principalmente utilizado para aumentar a ductilidade, limite de resistência a tração, resistência a fluência. Quando associado ao Al, aumenta a resistência a corrosão.	(Witte, Hort et al. 2008)
	A função mais importante do Mn reside na melhoria da resistência a corrosão convertendo ferro e outros elementos metálicos em compostos intermetálicos relativamente inofensivos.	(Xin, Hu et al. 2011)
	Aumenta levemente o limite de escoamento tensão do material. Principalmente utilizado para aumentar a ductilidade das ligas de Mg. Converte o Fe e outros elementos metálicos em compostos intermetálicos relativamente inofensivos.	(Kuśnierczyk and Basista 2017)
Terras Raras e Y	<p>- Elementos com alta solubilidade: Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu.</p> <p>- Elementos com solubilidade limitada no Mg: Nd, La, Ce, Pr, Sm, Eu. Os elementos com solubilidade limitada, formam fases intermetálicas precocemente durante a solidificação. Assim, esses elementos podem deter crescimento dos grãos. Melhorando a resistência à fluência e à resistência à corrosão.</p> <p>Alguma quantidade de elementos de terras raras é mantida em solução sólida e, portanto, podem fortalecer o material. Além disso, todos os elementos de terras raras podem formar fases intermetálicas complexas com Al ou Mg. Essas fases intermetálicas atuam como obstáculos para o movimento de deslocamentos a temperaturas elevadas e causam endurecimento por precipitação.</p>	(Witte, Hort et al. 2008)

Elemento	Características	Referência
Terras Raras e Y	<p>As ligas à base de Mg – Terras Raras exibem normalmente as maiores resistências mecânicas e maiores valores de alongamento. Foram originalmente usados em ligas para aumentar significativamente a resistência à fluência e à corrosão e aumentar as propriedades mecânicas em temperatura ambiente e temperatura elevada</p> <p>Podem aumentar a resistência a corrosão com redução da corrosão galvânica interna, esses elementos incluem: Y, Nd e Ce.</p>	(Chen, Xu et al. 2014)
	<p>O Y possui alta solubilidade no Mg e sendo associado a outros elementos de terras raras aumenta a resistência a fluência a altas temperaturas. Aumenta a resistência a corrosão.</p>	(Xin, Hu et al. 2011)
	<p>Os elementos de terras raras podem ser divididos em dois grupos: elementos com alta solubilidade no Mg e elementos com solubilidade limitada, aumentando a resistência a altas temperaturas, aumentando a resistência a corrosão e resistência a fluência das ligas de Mg.</p>	(Kuśnierczyk and Basista 2017)
Zn	<p>Efeito mais evidente sobre o aumento de resistência mecânica sobre as ligas de Mg. Sugere menor taxa de evolução de hidrogênio em ligas de Mg.</p>	(Song 2007)
	<p>Contribui para o aumento de resistência mecânica por solução sólida, a redução de Zn pode ser eficaz para alcançar maior resistência a corrosão, porém essa redução pode diminuir a resistência mecânica.</p>	(Hofstetter, Becker et al. 2014)
	<p>Em pequenas quantidades, pode contribuir com o aumento da resistência mecânica devido ao fato de estar em solução sólida. Em altas concentrações pode influenciar negativamente na ductilidade.</p>	(Witte, Hort et al. 2008)
	<p>Contribui para o aumento da resistência por solução sólida das ligas de Mg.</p>	(Xin, Hu et al. 2011)
	<p>Possui solubilidade limitada a 6,2% em peso no Mg. Os elementos Ca, Zr, Sr, Y, Mn e Si são investigados mais intensamente como elementos a serem adicionados a ligas base de Mg–Zn, para aumentar as propriedades mecânicas por refino da microestrutura ou através da formação de estruturas especiais. Pode aumentar a resistência mecânica e a ductilidade simultaneamente.</p>	(Chen, Xu et al. 2014)
	<p>Pode aumentar o potencial de corrosão. Proporciona aumento da resistência mecânica por solução sólida e aumento da resistência mecânica pelo efeito de envelhecimento. Pode diminuir os efeitos corrosivos do Fe e Ni.</p>	(Kuśnierczyk and Basista 2017)
	<p>Contribui para o aumento com aumento da resistência por solução sólida e por envelhecimento das ligas de Mg.</p>	(Zheng, Gu et al. 2014)

Elemento	Características	Referência
Zr	Normalmente utilizado no grupo de ligas de magnésio sem Al como refinador de grãos.	(Song 2007)
	É um agente efetivo no refino de grão em ligas livres de Al, contribuindo para aumento da resistência mecânica por refino de grão. Aumento do limite de resistência a tração e ductilidade.	(Witte, Hort et al. 2008)
	É normalmente adicionado ao Mg como poderoso refinador de grão para aumentar as propriedades mecânicas e comportamento à corrosão. Apresenta baixa citotoxicidade in vitro, excelente biocompatibilidade in vivo e boa resistência à corrosão.	(Chen, Xu et al. 2014)
	Agente efetivo relacionado ao refino de grãos de ligas de Mg, mas sem a presença de Al e Mn. Atrasa a iniciação de corrosão localizada. Reduz a taxa de dissolução anódica em potenciais circuitos abertos. Purifica o material, uma vez que reage com o ferro em Mg fundido. Em grandes quantidades leva a precipitação de Zr na matriz, do qual é prejudicial para a resistência à corrosão.	(Kuśnierczyk and Basista 2017)

Em seu estudo de ligas binárias, Gu, Zheng et al. (2009) observaram que a adição de vários elementos de liga ao Mg puro, no estado fundido, exibiram dois padrões de influência na resistência à tração das ligas Mg-1X. A adição separada dos elementos Al, Ag, In, Si, Sn, Zn ou Zr influenciaram no aumento do limite de escoamento (LE) e do limite de resistência à tração (LR), sendo que os elementos que apresentaram maior contribuição para esse aumento quando comparados ao Mg puro (LE: 21MPa; LR: 87MPa), foram o Al (LE: 40MPa; LR: 160MPa), Zr (LE: 68MPa; LR: 172MPa) e Si (LE: 79MPa; LR: 194MPa). A adição de Mn ou Y não influenciaram significativamente nos limites de resistência de escoamento e de tração do material, mas influenciaram na diminuição do alongamento Mn = 8% e Y= 10%, enquanto que os elementos Zn, Sn e Zr apresentaram um aumento do alongamento (18%, 20% e 27% respectivamente) em relação ao Mg puro (13%). Liu, Ding et al. (2014) avaliaram a influência da adição dos elementos Nd e Ce (La) nas propriedades mecânicas da liga Mg-Y-Zr (como fundida), formando assim a liga WE43, concluindo que quando os elementos Nd e Ce (La) foram adicionados na liga os limites de escoamento e resistência aumentaram de 116Mpa para 158MPa e de 178MPa para 22MPa respectivamente, enquanto que o alongamento diminuiu ligeiramente de 13% para 10%. A liga Mg-Y-Zr era composta pelas fases α -Mg e $Mg_{24}Y_5$. Com a adição dos elementos Nd e Ce (La), foram detectados alguns compostos intermetálicos, sendo que a maioria desses compostos se distribuíam ao longo do contorno de grão e alguns se espalham dentro dos cristais como um constituinte de endurecimento.

Comparado ao magnésio puro no estado fundido, maiores valores de dureza, limite de resistência tanto à tração quanto de compressão de ligas de magnésio contendo até 5% em peso de Zn foram encontrados por Cai, Lei et al. (2012). O alongamento para a liga com 1% em peso de Zn exibiu valor máximo de aproximadamente 14%, sendo este, superior ao encontrado para o magnésio puro (7,4%). Com o aumento do percentual de Zn para 5% e 7% os valores reduziram para 8,5% e 6% respectivamente. A adição de Zn também resultou num refino de grão da microestrutura do material. Quando comparado ao magnésio puro, tamanho médio de grão de 350 μ m, as ligas Mg-1Zn, Mg-5Zn e Mg-7Zn apresentaram tamanhos médio de grãos de 100 μ m, 55 μ m e 56 μ m, sendo que para concentrações de Zn de 5 a 7%, partículas de segunda fase formaram-se ao longo dos contornos de grão. Cai, Lei et al. (2012), relacionaram o aumento de resistência por solução sólida, por partículas de segunda fase e por refino de grão como os responsáveis pela melhoria das propriedades mecânicas de ligas Mg-Zn com até 5%

de Zn. As propriedades mecânicas das ligas Mg-xZn-1,0Ca, quando comparadas a liga Mg-1,0Ca, tiveram seus valores aumentados sendo a quantidade de Zn acrescida de até 4.0% em peso. No entanto, ligas contendo acima de 4,0% em peso de Zn, as propriedades mecânicas das ligas de Mg-x Zn-1,0 Ca diminuíram. A resistência à tração pôde ser aumentada de 105MPa para 182MPa e o alongamento pôde ser aumentando de 4.2% para 9.1% (Zhang, Hou et al. 2011).

A influência do cálcio em ligas Mg-Ca no estado fundido estudadas por Harandi, Mirshahi et al. (2013), apresentou que o aumento do teor de cálcio ocasionou um refino de grão das microestruturas e um aumento na fração de volume da fase Mg₂Ca, distribuída sobre a matriz α de magnésio, entre as áreas interdendríticas e ao longo dos contornos de grão. Isso resultou em um aumento ascendente da dureza com o aumento da concentração de cálcio. Sendo que para as ligas Mg-0,7Ca e Mg-1,0Ca, tal aumento pode ser atribuída principalmente ao efeito da solução sólida e com o aumento do teor de Ca, o aumento da dureza pode ser atribuído à solução sólida de cálcio em magnésio juntamente com o refinamento da microestrutura e distribuição da fase intermetálica de Mg₂Ca na microestrutura. Valores acima de 46HV foram encontrados para a liga com 4% em peso de Ca, valor este bem superior ao 26,7HV obtido para o magnésio puro.

A influência da adição do elemento Gd estudada por Hort, Huang et al. (2010) em ligas binárias na condição como fundida, mostraram que um aumento da quantidade de Gd aumenta a resistência a tração da liga por volta de 330% para limite de escoamento e de aproximadamente 170% para a resistência a tração, enquanto que para o alongamento observou-se uma redução dos valores de 6%(Mg-2Gd) até valores menores que 1% (Mg-15Gd). O aumento nos valores de limite de escoamento e resistência à tração com quantidades crescentes de Gd é atribuído principalmente ao aumento de Gd em solução sólida na matriz α , sendo a diferença significativa quando tais valores da liga Mg-15Gd são comparados às ligas com 10% em peso de Gd ou menos. Os níveis de Gd acima de 10% em peso melhoram adicionalmente a resistência devido ao endurecimento por precipitação.

Influência sob à corrosão

As adições de elementos de liga no Mg podem influenciar em algumas importantes propriedades mecânicas do material, além de impactar na corrosão do Mg. Em relação às ligas de Mg, os principais fatores no controle da taxa de corrosão são: composição química e microestrutura. A solubilidade de um elemento de liga é um fator chave na determinação de seu efeito nas propriedades do Mg e essa solubilidade dos elementos químicos no Mg que ditará a presença de quaisquer outras segundas fases ou partículas de impureza (Gusieva, Davies et al. 2015).

A influência do Zn na degradação do Mg foi avaliada por Song (2007) através da comparação da taxa de evolução do hidrogênio entre o Mg puro comercial (26ml/cm²/dia) e a liga Mg-1,0Zn (0,280ml/cm²/dia) sendo encontrado uma menor taxa para a liga Mg-1,0Zn, sugerindo assim que a utilização do Zn seja efetiva na diminuição da taxa de corrosão em materiais biodegradáveis. Ligas de Mg contendo Zn com uma pequena quantidade de Mn são colocadas por Song (2007) como potencial liga biodegradável. A hipótese é colocada devido aos estudos relacionados a liga Mg-2Zn-0,2Mn, do qual atingiu taxa de evolução de hidrogênio de 0,012ml/cm²/dia, valor próximo ao colocado pelo autor como nível aceitável de taxa para um material biodegradável (0,01ml/cm²/dia). Os testes de imersão assim como os testes eletroquímicos realizados por Cai, Lei et al. (2012) apontaram um aumento na resistência à corrosão de ligas Mg-xZn com o aumento da concentração de Zn entre 1% a 5%, apesar da presença do intermetálico MgZn, que é potencialmente prejudicial à corrosão do material. A adição excessiva de Zn, acima de 7% em peso, resultou em uma microestrutura que acelerou o processo de corrosão micro galvânica.

A adição de Zn em ligas Mg-xZn-Ca, avaliadas por Zhang, Hou et al. (2011), revelaram que o Zn elevou o potencial de corrosão das ligas de Mg. As taxas de degradação *in vitro*, avaliada pelo método de imersão utilizando a solução de Hank, das ligas de Mg-xZn-Ca com alto teor de Zn foram mais rápidas (3,16mm/ano para Mg-1,0Zn-1,0Ca e 9,21mm/ano para a liga Mg-6,0Zn-1,0Ca) do que a taxa de degradação do Mg de alta pureza (2,08mm/ano). A influência da adição do Ca analisada por Li, Gu et al. (2008) para as ligas binárias, Mg-1Ca (12,56mm/ano), Mg-2Ca (12,98mm/ano) e Mg-3Ca (25mm/ano) mostraram que um aumento do teor de Ca acarretava em um aumento da taxa de corrosão. A amostra da liga Mg-3Ca, quando imersa na solução SBF, se

degradou muito rápido, se fragmentando logo após 24h de exposição ao meio. Harandi, Mirshahi et al. (2013) mostraram que para concentrações de Ca até 2%, a resistência a corrosão do magnésio puro em estado fundido quando imerso em meio SBF, foi aumentada. A liga Mg-0,7Ca indicou melhor desempenho à corrosão dentre as ligas investigadas diminuindo a taxa de corrosão do magnésio puro em aproximadamente 32%.

Gu, Zheng et al. (2009) verificaram que a adição dos elementos Al, In, Mn, Zn ou Zr reduziram a taxa de corrosão das ligas de Mg-1X, na condição como fundida, em testes realizados nas soluções de Hank e SBF, sendo a taxa de corrosão maior na solução SBF do que na solução de Hank, assim como está apresentada na Figura 3. 3. Já as ligas Mg-1Y e o Mg-1Si indicaram maiores taxas de evolução de hidrogênio em ambas as soluções do que o Mg puro. As ligas Mg -1Al e Mg -1Zn apresentaram menor taxa de evolução de hidrogênio entre as ligas Mg-1X. Hort, Huang et al. (2010) reportaram que o aumento de Gd até 10% em peso no Mg, impacta em um aumento da resistência a corrosão, variando de 12,8mm/ano para a liga Mg-2Gd, 3,7mm/ano para Mg-5Gd e 1,1mm/ano para Mg-10Gd, sendo tais testes realizados através de testes de imersão em meio com 1%NaCl. Valores maiores de Gd, como na liga Mg-15Gd, levaram a um aumento drástico na taxa de corrosão para 22,3mm/ano. A evolução de hidrogênio para as ligas Mg-La, Mg-Ng e Mg-Ce avaliadas por Willbold, Gu et al. (2015) mostraram que a evolução de hidrogênio segue a seguinte relação: Mg-La > Mg-Ce > Mg-Nd. As taxas de corrosão correspondentes das ligas Mg-La, Mg-Ce e Mg-Nd foram calculadas como 14,7mm/ano, 9,6mm/ano e 4,1mm/ano, respectivamente. A liga Mg-Ce mostrou um ataque de corrosão severo após 250h de imersão em meio SBF apresentando uma morfologia de superfície rugosa. Em contraste, as ligas de Mg-Nd exibiram um filme de produto de corrosão relativamente uniforme e compacto, com apenas algumas microtrincas e alguns pontos de pites.

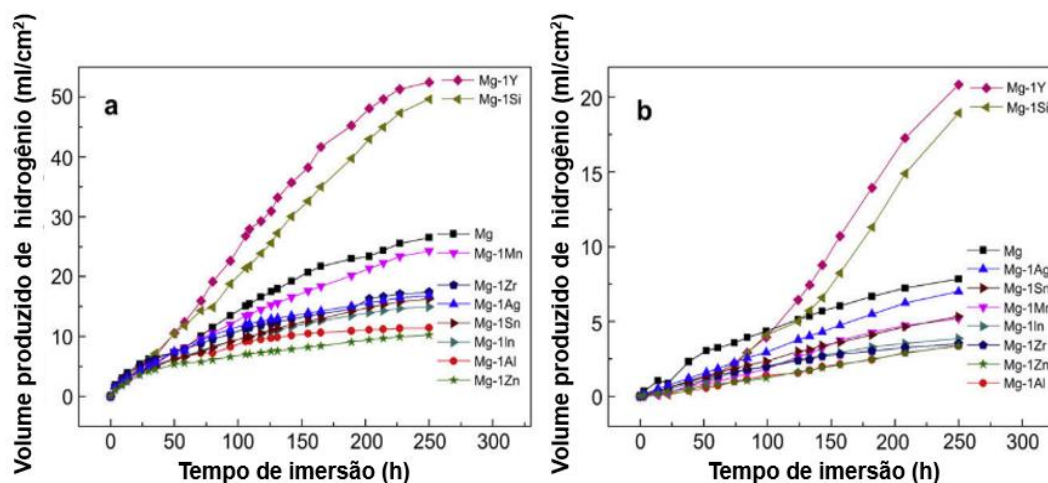


Figura 3. 3: Volumes de evolução de hidrogênio de amostras de Mg puro e Mg-1X na condição como fundido, sendo X= Al, Ag, In, Mn, Si, Sn, Y, Zn e Zr, imersas em solução SBF e solução de Hank por 500 h: (a) materiais na solução SBF; (b) materiais na solução de Hank. Fonte: Gu, Zheng et al. (2009).

Comparando as ligas AZ31 e a liga JDBM (Mg-Nd (2,0 - 4,0)-Zn (0,1 - 0,5)-Zr (0,3 - 0,6) % em peso), Zong, Yuan et al. (2012) observaram que a taxa de degradação da liga JDBM (0,28mm/ano) foi muito menor que da AZ31 (1,02mm/ano) em teste estático de imersão calculadas pela perda de peso. Resultados bastante consistentes com os resultados das taxas de degradação médias calculadas pelo método de evolução de hidrogênio que foram cerca de 0,98mm/ano (AZ31) e 0,26mm/ano (JDBM). Assim a liga JDBM exibiu excelente resistência à corrosão na solução fisiológica de Hank.

Amostras da liga ZQ30 avaliadas por Hännzi, Gerber et al. (2010) liberaram aproximadamente 5 vezes mais hidrogênio, considerando o mesmo tempo de imersão, que amostras das ligas ZW21 e WZ21, essas que por sua vez, mostram um desempenho de degradação muito semelhante ao da liga de WE43 conforme está apresentado na Figura 3. 4(a) que apresenta a evolução de hidrogênio para as ligas ZQ30, WE43, ZW21 e WZ21 das quais estão no estado extrudado. As ligas ZW21 e WZ21 exibiram comportamento de degradação bastante homogêneo, quando imersas por 7 dias em solução SBF, parecendo serem um pouco mais sensíveis às variações na qualidade da superfície em comparação com a liga WE43, como indicado na Figura 3. 4(b), apresentando uma suscetibilidade ligeiramente maior à corrosão localizada como por exemplo nas bordas da amostra.

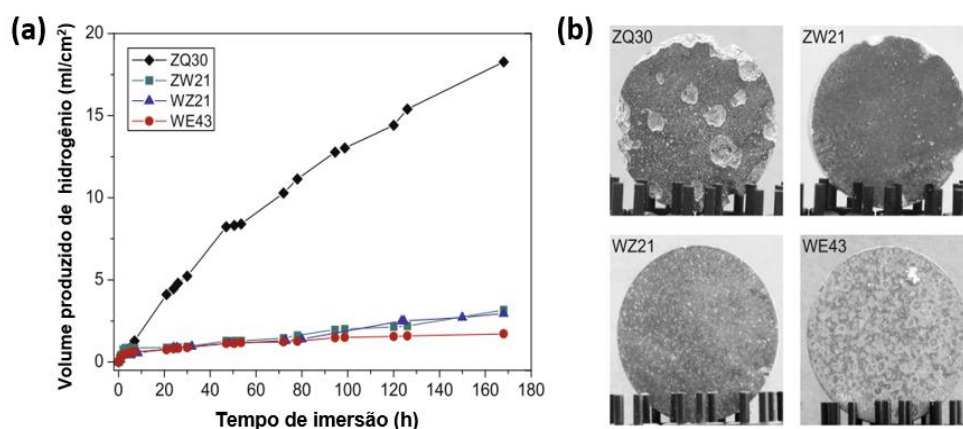


Figura 3. 4: (a) Evolução de hidrogênio em função do tempo de imersão para as ligas ZQ30, ZW21, WZ21 e WE43 imersas em meio SBF a 37°C; (b) imagens das amostras das ligas após imersão por 7 dias em meio SBF. Fonte: Hänzi, Gerber et al. (2010).

Na comparação entre as ligas AZ91 e WE43, Öcal, Esen et al. (2020) observaram que a liga AZ91 exibiu uma menor taxa de corrosão quando testada em meio SBF pelo método de imersão. O teste eletroquímico em solução SBF revelou que a taxa de corrosão da liga WE43 (17,91mm/ano) foi a mais alta, enquanto a liga AZ91 apresentou a taxa mais baixa (2,72mm/ano), enquanto que o Mg puro apresentou uma taxa de 7,91mm/ano. A Figura 3. 5 apresenta as imagens da macrografia das amostras em diferentes intervalos de tempo dos testes *in vitro*. A corrosão severa nas amostras WE43 começou após 5 dias de imersão com a formação de pites e após 15 dias uma corrosão localizada foi observada. As superfícies apresentaram um aspecto esponjo e altamente corroído. Por outro lado, a corrosão localizada na liga AZ91 não foi tão severa quanto na liga WE43 e uma corrosão relativamente uniforme foi observada e a amostra foi capaz de preservar sua forma retangular. Uma tendência semelhante também foi observada em amostras de Mg puro, mas uma mudança significativa de forma foi detectada em 20 dias, sugerindo que seja devido à corrosão localizada comparativamente mais alta em algumas regiões. Analisando o Mg puro e as ligas AZ31, Mg-0,8Ca, Mg-1Zn, Mg-1Mn, Mg-1,34Ca-3Zn nas soluções EBSS, MEM e MEM contendo sêrum com albumina bovina, pelo tempo de 21 dias, Walker, Shadanbaz et al. (2012) encontraram as menores taxas de corrosão *in vitro* para o Mg puro (0,382mm/ano), para as ligas Mg-0,8Ca (0,38mm/ano) e para a liga Mg-1Zn (0,303mm/ano), quando imersas no meio EBSS.

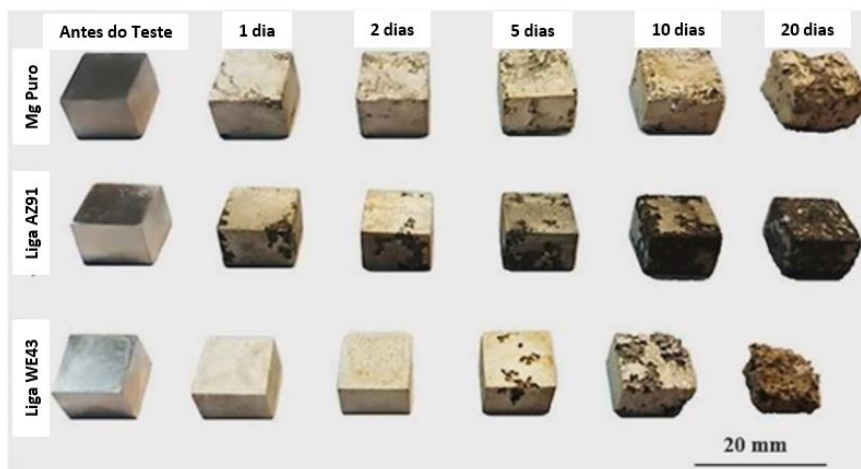


Figura 3. 5: Mudanças macroestruturais durante o teste in vitro do Mg puro e das ligas AZ91 e WE43 imersas em meio SBF. Fonte: Öcal, Esen et al. (2020).

3.2.3 Processamento Termomecânico do magnésio e suas ligas

A adição de elementos de liga ao magnésio é uma maneira efetiva de ganho de propriedades mecânicas, mas no geral essa adição pode afetar negativamente a corrosão do material. A formação de partículas de segunda fase e intermetálicos devido a adição de elementos de liga podem comprometer a corrosão do material através dos processos de corrosão galvânica e por pites, alguns dos tipos de corrosão mais comuns para magnésio e suas ligas em fluidos corporais simulados (Zeng, Dietzel et al. 2008). Tratamentos termo-mecânicos e térmicos são frequentemente utilizados para controlar a quantidade e distribuição de quaisquer precipitados de segunda fase e para refinar a estrutura do grão que, em algumas situações, levam a uma melhoria na resistência à corrosão (Lopes, Silva et al. 2019).

Li, Gu et al. (2008) apresentaram um aumento das propriedades mecânicas após a laminação a quente e a extrusão a quente para amostras de liga Mg-1Ca fundidas. O limite de resistência a tração e o alongamento da liga fundida Mg-1Ca (71,4MPa e 1,9%) aumentaram após a laminação à quente (166,7MPa e 3%) e extrusão à quente (239,6MPa e 10,6%). Além disso, os processamentos termo-mecânicos reduziram a taxa de corrosão da liga Mg-1Ca. Os testes de corrosão *in vitro* em fluido corporal simulado (SBF) indicaram que a microestrutura e histórico de processamento das ligas

Mg-Ca afetaram fortemente seus comportamentos à corrosão. As taxas de corrosão calculadas a partir das densidades de corrente de corrosão em meio SBF para a liga Mg-1Ca no estado fundido, laminado e após extrusão foram 12,56mm/ano, 1,63mm/ano e 1,74mm/ano respectivamente. Os menores valores para a taxa de corrosão encontrados são consequência da formação de uma microestrutura mais fina, ou seja, uma diminuição do tamanho de grão, causada pelos processos de laminação e extrusão. Os resultados dos ensaios de tração e de corrosão *in vitro*, conforme Li, Gu et al. (2008), indicaram que as propriedades mecânicas podem ser ajustadas através do controle do teor de Ca e através do tratamento do processamento.

3.2.4 Influência da Deformação Plástica Severa

Uma outra estratégia, que recentemente vem se destacado dentre os pesquisadores dessa área, com a capacidade de melhorar as propriedades e desempenho de implantes à base de magnésio devido ao seu impacto no refinamento de grãos e homogeneização da estrutura é o processamento por deformação plástica severa, SPD (*Severe Plastic Deformation*), que refere-se a vários procedimentos de conformação, que podem ser utilizados para impor tensões muito altas nos materiais, tais como torção de alta pressão HPT (*High Pressure Torsion*) e prensagem angular de canal igual ECAP (*Equal Channel Angular Pressing*). Os materiais de granulação ultrafina produzidos por esse tipo de processamento, têm estruturas de grãos submicrométricos (100 - 1.000nm) e nanômetros (menos de 100nm) (Valiev, Estrin et al. 2006).

O processamento mecânico por ECAP consiste em pressionar uma amostra, em forma de haste, através de uma matriz que possui um canal, do qual é dobrado em um ângulo abrupto. Uma deformação de cisalhamento é introduzida quando a amostra passa pelo ponto de intersecção das duas partes do canal. Uma vez que as dimensões da seção transversal da amostra permanecem inalteradas, as prensagens podem ser repetidas para atingir deformações excepcionalmente altas (Valiev, Estrin et al. 2006). A Figura 3.6 apresenta o esquema de uma matriz de ECAP com ângulo de intersecção entre canais Φ de 90°.

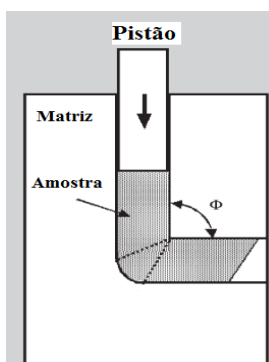


Figura 3. 6: Esquema de uma matriz de ECAP com ângulo de interseção entre canais Φ de 90° . Fonte: Adaptado de Valiev, Estrin et al. (2006).

O processo HPT consiste na aplicação de esforços de compressão e de torção, simultaneamente, sobre uma amostra metálica em formato de disco é prensada entre duas matrizes. O princípio do processamento por HPT é ilustrado esquematicamente na Figura 3. 7. As amostras são colocadas entre as duas matrizes maciças e são submetidas a uma pressão aplicada P e depois um dos cilindros executa um movimento de rotação com velocidade constante (Langdon 2013).

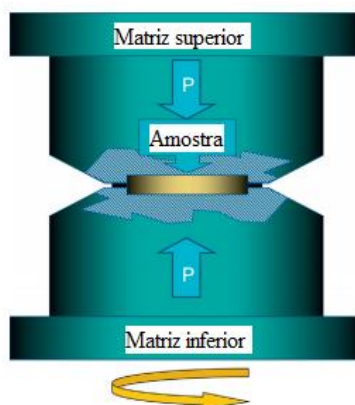


Figura 3. 7: Princípio de funcionamento do processamento por HPT. Fonte: Adaptado: (Langdon 2013).

Conforme Figueiredo, Sabbaghianrad et al. (2017), o processamento por HPT também mostra o desenvolvimento de superplasticidade e dureza aprimorada em ligas de magnésio, conforme relatado em seu estudo, obtendo alongamentos maiores que 100% no magnésio processado por HPT puro à temperatura ambiente em taxas de

deformação de 10^{-3}s^{-1} e uma ductilidade excepcional de $\sim 360\%$ a taxa de deformação de 10^{-5}s^{-1} . Lopes, Silva et al. (2019) menciona que para o Mg puro fundido, o tamanho de grão de aproximadamente $1000\mu\text{m}$ apresentou um tamanho de grão de $\approx 0.51\mu\text{m}$ após o processamento por HPT. Já para a liga AZ91 (tratada por solubilização) que apresentava um tamanho de grão inicial $\approx 110\mu\text{m}$ após o HPT apresentou $\approx 0,10\mu\text{m}$. Quando comparados os valores de tamanho de grão de Mg puro para diferentes estados de fornecimento Silva, Oliveira et al. (2017) reportaram os valores de $\approx 480\mu\text{m}$ para o estado fundido, $\approx 16\mu\text{m}$ após laminação à quente, $\approx 24\mu\text{m}$ após laminação à quente mais recozimento, $\approx 3.2\mu\text{m}$ após laminação à quente e ECAP e $\approx 0.56\mu\text{m}$ após HPT. Além disso, Silva, Oliveira et al. (2017) também apresentou a influência do HPT nas propriedades mecânicas do Mg puro. Sabe-se através da relação de Hall-Petch, que pequenos tamanhos de grão é algo extremamente vantajoso porque leva a um significativo aumento de resistência do material. Através dessa relação, apresentada na equação 3.5 abaixo, prevê-se que materiais que apresentem grãos em níveis de nanômetros exibam excelente resistência mecânica, uma vez que: σ_y é proporcional à $d^{-1/2}$; onde σ_y é o limite de escoamento do material, d é o tamanho do grão, σ_o e k constantes. (Abbaschian, Abbaschian et al. 2010).

$$\sigma_y = \sigma_o + k \frac{1}{\sqrt{d}} \quad (3.5)$$

A Figura 3. 8 apresenta as propriedades mecânicas para o Mg puro no estado fundido, após laminação à quente, após laminação à quente + recozimento, após laminação à quente + ECAP e após HPT conforme Silva, Oliveira et al. (2017). O Mg como fundido, exibiu baixos valores de resistência mecânica apresentando um limite de escoamento de aproximadamente 34MPa e um alongamento de 5% . Os materiais submetidos a laminação a quente e recozimento após a laminação, exibiram um aumento do limite de escoamento para 110MPa , mas sem grandes impactos na ductilidade. Já o material processado por ECAP após laminação a quente exibiu os maiores valores de resistência a tração, sendo aproximadamente 140MPa para o limite de escoamento, exibindo um alongamento de 8% . O material processado por HPT apresentou moderados valores de resistência mecânica, mas excepcional ductilidade (130%). Li, Liu et al. (2020) processaram o Mg puro por HPT e os valores encontrados para os limites de escoamento e resistência assim como pra o alongamento foram de $\approx 117\text{MPa}$, 167MPa e 29.2% respectivamente. Enquanto que as ligas Mg-Ca (limite de escoamento $\approx 229\text{MPa}$; limite de resistência de $\approx 316\text{MPa}$; alongamento de $\approx 1,6\%$) e Mg-Sr (limite de

escoamento de $\approx 166\text{MPa}$; limite de resistência de $\approx 253\text{MPa}$; alongamento de $\approx 2,6\%$) também processadas por HPT, apresentaram valores de resistência maiores que Mg puro, porém baixos valores de alongamento.

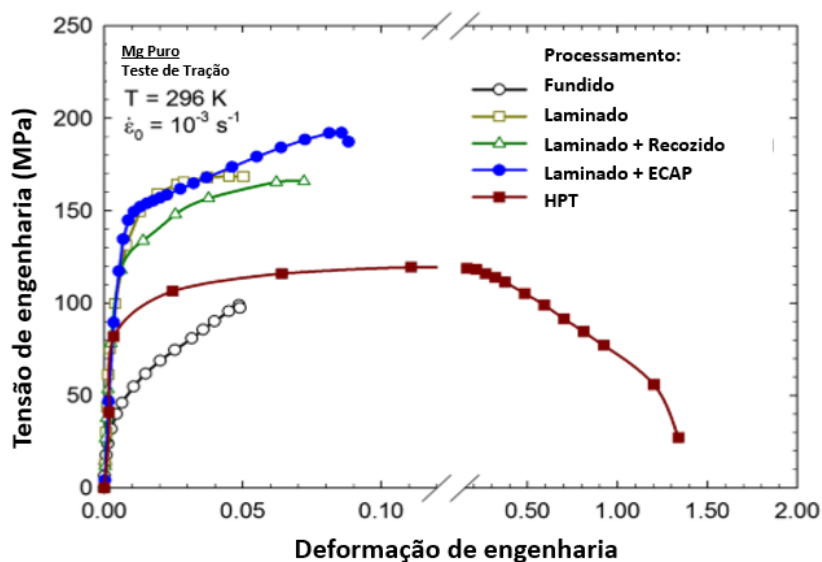


Figura 3. 8: Curva tensão x deformação para o Mg puro em diferentes processamentos. Adaptado de Silva, Oliveira et al. (2017).

A influência do processamento por HPT, sobre a resistência a corrosão do magnésio puro e suas ligas é bastante controverso, pois enquanto alguns autores apontam existir uma melhoria da resistência a corrosão, outros acreditam que não exista uma influência evidente sobre o mesmo. Até o momento, existe um grande número de investigações sobre o comportamento da corrosão do magnésio e suas ligas processado via ECAP e HPT. A Tabela III. 8 apresenta um resumo dessas investigações, abrangendo material, método de processamento SPD, tamanho de grão, propriedades mecânicas, condições e resultados do teste de corrosão. Apesar de um grande número de investigações, não é fácil estabelecer tendências no comportamento de corrosão do Mg devido às múltiplas variáveis, incluindo composição da liga, tipo de teste e meio de corrosão, que afetam o resultado final. Muitos artigos relataram que o SPD melhora a resistência à corrosão do Mg e suas ligas, mas também há relatos de que não afeta, ou até diminui, a resistência à corrosão.

A Figura 3. 9 apresenta os resultados encontrados por Lopes, Silva et al. (2019) e Li, Liu et al. (2020) para amostras de Mg puro, antes e após processamento por HPT, para 7 e 14 dias de imersão em solução HBSS á 37°C. Conforme Lopes, Silva et al. (2019) severa corrosão localizada ocorreu na amostra de Mg fundido após 7 dias, com à formação de um orifício no disco após 14 dias, enquanto que as áreas distantes do orifício não apresentaram uma corrosão significativa. A amostra de Mg processada por HPT exibiu uma corrosão mais uniforme em toda a superfície da amostra, embora a corrosão localizada fosse observada na borda do disco após 14 dias de imersão, da qual não se propagou nos próximos dias, sugerindo que o processamento HPT reduz a tendência de o material apresentar corrosão localizada. Enquanto que Li, Liu et al. (2020), observou que após 7 dias de imersão, uma severa corrosão localizada ocorreu sobre a superfície da amostra de Mg puro processada por HPT com a ocorrência de corrosão por pites. Após 14 dias de imersão, a amostra processada por HPT foi severamente corroída enquanto que uma corrosão relativamente uniforme foi observada sobre a superfície do Mg puro como fundido. Silva, Soares et al. (2019) concluiu que o processamento por HPT melhorou a resistência a corrosão do magnésio puro quando imerso em solução aquosa de NaCl 3,5% em peso, porém Ahmadkhaniha, Huang et al. (2018) aponta que para o magnésio puro, quando também imerso em solução aquosa de NaCl 3,5% em peso, a resistência a corrosão do mesmo não foi significativamente afetada pelo processamento de HPT.

Tabela III. 8: Resumo de ligas de magnésio, método de processamento SPD, tamanho de grão (d), tensão de fluxo (σ), alongamento até a falha (Al.), taxa de corrosão (TC), meio de corrosão, testes de corrosão e SPD relatado efeito na resistência à corrosão. Fonte: (Medeiros, Lopes et al. 2023)

Material	Método	d (μm)	σ (MPa)	Al. (%)	T.C. (mm/ano)	Meio *	Teste de Corrosão **	Efeito do SPD sobre a resistência à corrosão	Referência
Mg Puro	Fundido	1500	12	5.9	3.62	SBF	E.P.	Melhorou	(Li, Zhou et al. 2015)
		365	37	8.1	0.13		W.L.		
	ECAP (4 passes)	65	48	10.3	0.09		E.P.		
		30	51	16.5	0.38		W.L.		
					0.32		E.P.		
		9	58	15.9	0.73		W.L.		
Mg Puro	Fundido	125.00			0.67	0.1 M NaCl	E.P.	Melhorou	(Birbilis, Ralston et al. 2010)
		25.00			0.59		E.P.		
	ECAP (8 passes)	2.60			0.36		E.P.		
Mg Puro	Fundido	1150.00			12.60	3.5 wt%. NaCl	W.L.	Deteriorou	(Song, Ma et al. 2010)s
					1.14		E.P.		
	ECAP (1 passe)	150.00			121.00		W.L.		
	ECAP (6 passes)	75.00			2.74		E.P.		
236.00					W.L.				
Mg Puro	Fundido	1500.00	13	5.9	3.12	HS	E.P. / H.E.	Melhorou	(Li, Huang et al. 2013)
		9.00	58	15	0.51				
	ECAP (4 passes)								

Material	Método	d (μm)	σ (MPa)	Al. (%)	T.C. (mm/ano)	Meio *	Teste de Corrosão **	Efeito do SPD sobre a resistência à corrosão	Referência
Mg Puro	ECAP (6 passes)	1.00	30	12	0.55			Deteriorou	
Mg-1%Ca	ECAP (6 passes)	1.00	125	7	0.24	In Vivo	μ -T.	Melhorou	(Li, Shen et al. 2020)
Mg-2%Sr	ECAP (6 passes)	2.00	110	8	0.30			Melhorou	
Mg Puro	Fundido	250.00	44	4.4	1.02	PBS	E.P.	Sem efeito significante	(Mostaed, Vedani et al. 2014)
	ECAP (6 passes)	22.00	45	10.3	1.02	PBS	E.P.		
	Extrudado	2~15	290	15	1.38	PBS	E.P.		
ZK60	ECAP (4 passes)	0.70	220	33	1.28	PBS	E.P.	Melhorou	
AE21	ECAP (8 passes)	2.50				0.1 M NaCl	E.I.	Deteriorou	(Minárik, Král et al. 2013)
AE42	ECAP (8 passes)	2.50						Melhorou	
AE42	Extrudado	4.50			2.54	KSBF	Atomic Absorption Spectrometry	Melhorou	(Minarik, Landa et al. 2015)
AE42	ECAP (8 passes)	1.50			2.29				
AZ31	Fundido por compressão	450.00			0.32	HS	W.L.	Melhorou	(Wang, Estrin et al. 2007)
	ECAP (4 passes)	2.5			0.27				
AZ31	Extrudado	28.00			2.09	HS	E.P.	Melhorou	

Material	Método	d (μm)	σ (MPa)	Al. (%)	T.C. (mm/ano)	Meio *	Teste de Corrosão **	Efeito do SPD sobre a resistência à corrosão	Referência
	ECAP (4 passes)	8.5			0.38				(Gu, Li et al. 2011)
	ECAP-BP (4 passes)	1.70			0.58				
	Fundido	30.00			125.00				
AZ31	ECAP (4 passes)	12.00	200		220.00	3.5 wt%. NaCl	E.P.	Deteriorou	(Hamu, Eliezer et al. 2009)
	Recozido	47.00			18.00	SBF			
AZ31	ECAP (4 passes)	1~5			6.00	In Vivo	W.L.	Melhorou	(Sunil, Kumar et al. 2016)
	Como recebido	27.5	97.7	14.2	4.92				
	ECAP (1 passe)	8.3	122.7	22.8	1.91				
AZ31	ECAP (2 passes)	6.8	109.5	36.0	6.54	KSBF	E.P./H.E.	Deteriorou	(Peron, Skaret et al. 2020)
	ECAP (4 passes)	6.5	86	46.8	7.97				
AZ91	ECAP (12 passes)	1.50			120	3.5 wt%. NaCl	W.L. E.P.	Deteriorou	(Song, Ma et al. 2011)
LAE442	ECAP (12 passes)	1.5			3.15	0.1 M NaCl	E.P.	Melhorou	(Minárik, Král et al. 2015)
	Extrudado	21.00			0.80	KBM			(Minárik, Jablonská et al. 2017)
LAE 442	ECAP (12 passes)	1.7			0.92 0.59 0.69	MEM KBM MEM	W.L.	Melhorou	
WE43	Extrudado	9.1 [70]	189	20.9	0.494	HS	E.P.	Melhorou	

Material	Método	d (μm)	σ (MPa)	Al. (%)	T.C. (mm/ano)	Meio *	Teste de Corrosão **	Efeito do SPD sobre a resistência à corrosão	Referência
WE43	ECAP (1 passe)	6 [70]	245	15	0.15	In Vivo		Melhorou	(Zhang, Gao et al. 2020)
	ECAP (2 passes)	8 [70]	285	14	0.23				
	Fundido	135.00	170	9.70					
WE43	ECAP (4 passes + extrusão)	50.00	225	12.2					(Torkian, Faraji et al. 2021)
WE43	Homogeinizado	65	161	9	0.49 2.29	0.9% NaCl	E.P. W.L.	Melhorou	(Martynenko, Lukyanova et al. 2020)
	ECAP (12 passes)	0.69	260	13.2	0.50 1.17		E.P. W.L.		
ZE41A	ECAP (60 passes)	2.5			2.46 0.47	DMEM solution	H.E. E.P.	Melhorou	(Jiang, Zhang et al. 2015)
ZE41	Fundido	48.00			24.70 3.00	1 M NaCl 0.1 M NaCl	E.P.	Melhorou	(Sekar, Sanna et al. 2020)
	ECAP (6 passes)	15.00			12.20 5.00	1 M NaCl 0.1 M NaCl			
	Extrudado	5.00	261	8.4	0.16				
ZFW MP	ECAP (1 passe)		269	2.3	1.13				(Gholami-Kermanshahi, Neubert et al. 2018)
	ECAP (3 passes)	0.50	291	11.4	1.2	HS	E.P.	Deteriorou	
	ECAP (4 passes)		303	5.8	1.76				
ZK60	Extrudado	1~20	290	18	4.03 1.38	PBS	W.L. E.P.	Melhorou	(Mostaed, Hashempour et al. 2014)
	ECAP (4 passes)	0.6	280	30	2.88 1.28		W.L. E.P.		

Material	Método	d (μm)	σ (MPa)	Al. (%)	T.C. (mm/ano)	Meio *	Teste de Corrosão **	Efeito do SPD sobre a resistência à corrosão	Referência
ZM21	Laminado	45.00	150	20	1.03				
	ECAP (1 passe)	18.4	136	21	3.34				
	ECAP (2 passes)	10.9	154	22	1.08	HS	E.P.	Deteriorou	(Prithvirajan, Nyahale et al. 2021)
	ECAP (3 passes)	5.0	128	23	1.28				
	ECAP (4 passes)	5.4	137	27	1.99				
Mg-2.9Gd- 1.5Nd- 0.3Zn- 0.3Zr	Fundido	40.00	85.8	11.8	0.24	SBF	W.L. E.P. W.L.	Melhorou	(Zhang, Kang et al. 2016)
	ECAP (4 passes)	2.50	217.3	18.5	0.13				
					0.19				
Mg-4.7% Gd-1.42% Nd-0.59% Zn-0.37% Zr	Homogeinizado	80.00	125	22.7	0.25	HS	H.E. E.P. H.E.	Deteriorou,mas a corrosão mudou de localizada para uniforme	(Liu, Kang et al. 2016)
	ECAP (4 passes)	1.50	215	30.1	0.09				
	ECAP (8 passes)	1.00 ***	223	36.2	0.80 0.19 1.20 0.29				
Mg- 1.0%Zn- 0.3%Ca	Como recebido (Homog. + Extr.)	106.00	92	13		0.9 wt%. NaCl	W.L.	Sem efeito significativa	(Martynenko, Lukyanova et al. 2019)
	ECAP (4 passes)	6.00	106	24					
Mg- 1.0%Zn- 0.3%Ca	Como recebido (Homog. + Extr.)	106.00	92	13	1.15	FBS	W.L.	Sem efeito significativa	(Martynenko, Anisimova et al. 2021)
	ECAP (4 passes)	6.00	106	24	2.74	0.9 wt%. NaCl	E.P.		
					0.94	FBS	W.L.		
					2.17	0.9 wt%. NaCl	E.P.		

Material	Método	d (μm)	σ (MPa)	Al. (%)	T.C. (mm/ano)	Meio *	Teste de Corrosão **	Efeito do SPD sobre a resistência à corrosão	Referência
Mg-2%Zn- 0.5%Mn- 1%Ca- 1.35%Ce	Fundido	60.00	75	4.7	0.63				
	ECAP (12 passes)	1 ***	170	12.5	0.90	HS	E.P.	Deteriorou	(Song, Li et al. 2019)
	Homogeinizado	260.00	92	5.8	7.03				
	ECAP (1 passe)	64.00	117	7.5	14.38				
	ECAP (2 passes)	40.00	124	16.5	17.79				
Mg-4%Zn- 1%Mn	ECAP (3 passes)	12.00	174	18	20.38	HS	E.P.	Deteriorou	(Ramesh, Kumar et al. 2021)
	ECAP (4 passes)	8.00	156	21	27.19				
	Homogeinizado	210.00	86	7	9.08		E.P.		
					9.34		H.E.		
	ECAP (1 passe)	44.00	105	8.2	9.84		E.P.		
					10.90		H.E.		
Mg-4%Zn- 1%Si	ECAP (2 passes)	20.00	109	8.7	14.02	SBF	E.P.	Deteriorou	(Ramesh, Anne et al. 2021)
	ECAP (3 passes)	12.00	126	9.4	23.75		H.E.		
	ECAP (4 passes)	6.00	120	12	24.14		E.P.		
					32.70		H.E.		
	Fundido	54.5	178	6.2	0.83		W.L.		
Mg- 4.71%Zn- 0.6%Ca	ECAP (4 passes)	1.6	246	11.3	2.08	HS	E.P.	Melhorou	(Ly, Yang et al. 2020)
					0.60		W.L.		
					0.72		E.P.		

Material	Método	d (μm)	σ (MPa)	Al. (%)	T.C. (mm/ano)	Meio *	Teste de Corrosão **	Efeito do SPD sobre a resistência à corrosão	Referência
Mg-6%Zn	Homogeinizado		75	26	10.00				
	ECAP (4 passes)		302	0.7	20.00				
Mg-12%Zn	Homogeinizado	150.00	150	19	20.00	0.9 wt%. NaCl	H.E.	Deteriorou	(Němec, Jäger et al. 2017)
	ECAP (4 passes)		385	0.6	45.00				
Mg Puro	Fundido	480.00	34	5	0.16		E.P.		
	ECAP (4 passes)	3.20	140	8	0.91	3.5 wt%. NaCl	H.E.	Melhorou	(Silva, Oliveira et al. 2017)
Mg Puro	HPT (N = 10)	0.56	80	130	0.20		E.P.		
	Fundido		18	46	-	3.5 wt%. NaCl	H.E.		
Mg Puro	HPT (N = 5)	2.00	142	38	-		E.I.	Sem efeito significativa	(Ahmadkhaniha, Huang et al. 2018)
	HPT (N = 5)	1.20	116.9	29.2	0.41			Deteriorou	
Mg-1%Ca	HPT (N = 5)	0.17	229.4	1.6	0.29	In vivo	μ -T.	Melhorou	(Li, Liu et al. 2020)
Mg-2%Sr	HPT (N = 5)	0.72	166.4	2.6	0.28			Melhorou	
Mg Puro	Fundido	1000.00			0.03			Melhorou	
	HPT (N = 10)	0.51			0.03				
AZ31	Extrudado	16.00			0.02				
	HPT (N = 10)	0.13			0.02			Sem efeito significativa	
AZ91	Tratado por solução	110.00			0.01	HS	E.P.		(Lopes, Silva et al. 2019)
	HPT (N = 10)	0.10			0.02			Sem efeito significativa	
ZK60	Extrudado	2.9			0.22				
	HPT (N = 5)	0.16			0.04			Deteriorou	

Material	Método	d (μm)	σ (MPa)	Al. (%)	T.C. (mm/ano)	Meio *	Teste de Corrosão **	Efeito do SPD sobre a resistência à corrosão	Referência
Mg Puro			140		0.12				
Mg-1% Zn		1.30	235		0.18				
Mg-1% Zn- 0.5% Ca			223						
Mg-4% Li- 1% Y	HPT (N = 5)	0.18	330		0.42	HS	μ -T.	Sem efeito	(Medeiros, Carvalho et al. 2023)
Mg-8% Li- 1% Y		0.21	360		0.28				
WE43			275		0.11				
Mg Puro	Fundido	1000.00			0.4			Melhorou	
	HPT (N = 10)	0.51	212		0.30				
AZ31	Extrudado	16.00			0.37			Sem efeito significativa	
	HPT (N = 10)	0.13	392		0.39				
AZ91	Tratado por solução	110.00			0.8	3.5 wt%. NaCl	E.P.	Sem efeito significativa	(Silva, Soares et al. 2019)
	HPT (N = 10)	0.10	457		0.60				
ZK60	Extrudado	2.9			2.5			Sem efeito significativa	
	HPT (N = 5)	0.16	359		3.40				
ZK60	Extrudado	-			1.32				
	HPT (N = 5)	0.7			1.41	0.1 M NaCl	H.E.	Melhorou (após 20 voltas)	(Torbati-Sarraf, Torbati-Sarraf et al. 2019)
WE43	Homogeinizado	65.00	161	9.0	0.47				(Lukyanova, Martynenko et al. 2017)
	HPT (200 °C, N = 10)	0.05 ***	333	1	0.43	0.9 wt%. NaCl	E.P.	Melhorou	

Material	Método	d (μm)	σ (MPa)	Al. (%)	T.C. (mm/ano)	Meio *	Teste de Corrosão **	Efeito do SPD sobre a resistência à corrosão	Referência
Mg-1%Ca	HPT (200 °C, N = 10) + T.T. (200 °C/2 h)	0.07	383	1	1.16			Deteriorou	
	Fundido	42.00			1.18				
	HPT (N = 10)	0.10			0.11	Solução de Ringer's	E.P.	Melhorou	(Parfenov, Kulyasova et al. 2020)
	HPT (N = 10) + T.T. (250 °C/6h)	1.1			0.07			Melhorou	
Mg-0.45%Zn-0.45%Ca	HPT (N = 10)	1.70				PBS	E.I.	Deteriorou	(Brunner, Brumbauer et al. 2021)
Mg-2%Zn-0.24%Ca	Fundido	97.00			12.11	KSBF	E.P.	Melhorou	(Gao, Guan et al. 2011)
	HPT (N = 5)	1.2			0.07			Melhorou	
Mg-2%Zn-0.24%Ca	Fundido	11.00			3.92	SBF	E.P.	Melhorou	(Zhang, Zhu et al. 2016)
	HPT (N = 5)	0.13			0.50			Melhorou	
Mg-2%Zn-0.24%Ca	Tratado por solução				5.90				
	HPT (N = 5)	0.10			4.40	SBF	H.E.	Melhorou	(Zhang, Guan et al. 2017)
Mg-1%Zn-0.2%Ca	HPT (N=5) + T.T (210 °C/30 min)	0.31			1.80				
	Homogeinizado	270.00	134		1.67				
	HPT (N = 10)	0.090	323		1.22				
	HPT (N = 10) + T.T. 200 °C	0.24	327		1.12	Solução de Ringer's	E.P.	Melhorou	(Mukaeva, Kulyasova et al. 2019)
HPT (N = 10) + T.T. 250 °C	0.55	212		1.04	Melhorou				

Material	Método	d (μm)	σ (MPa)	Al. (%)	T.C. (mm/ano)	Meio *	Teste de Corrosão **	Efeito do SPD sobre a resistência à corrosão	Referência
	HPT (N = 10) + T.T. 300 °C	4.00	196		1.01				

* Meios de corrosão: Solução Salina Tamponada com Fosfato (PBS), Fluido Corporal Simulado (SBF), Fluido Corporal Simulado de Kokubo (KSBF), solução de Hank (HS). ** tipo de teste de corrosão: polarização eletroquímica (EP), impedância eletroquímica (EI), perda de peso (WL), evolução de hidrogênio (HE), microtomografia (μ -T). ***tamanho de grão estimado.

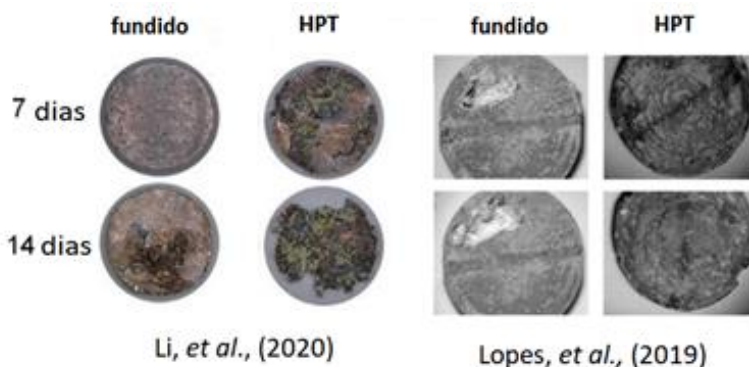


Figura 3. 9: Resultados obtidos por Li, Liu et al. (2020) e Lopes, Silva et al. (2019) para o magnésio puro, como fundido e processado por HPT, imerso em solução HBSS à 37°C para 7 e 14 dias de imersão.

A Figura 3. 10 apresenta os resultados do teste eletroquímico de impedância para o Mg puro, em solução aquosa de NaCl 3,5% em peso, nos estados fundido, laminado, laminado + recozido, laminado + ECAP e processado por HPT, realizados por Silva, Oliveira et al. (2017). Os resultados mostraram que os materiais processados por deformação plástica severa (ECAP ou HPT) exibiram maiores potenciais de corrosão, ou seja, exibiram maior resistência a corrosão, do que o Mg no estado fundido, laminado e laminado + recozido, sugerindo maior resistência contra a formação de pites em materiais processados por deformação plástica severa.

As amostras processadas por HPT da liga Mg-2,0Zn-0,24Ca por Gao, Guan et al. (2011) apresentarem uma menor taxa de degradação quando comparadas amostras no estado fundido e extrudado. As amostras processadas por HPT exibiram uma corrosão uniforme devido a distribuição homogênea de nano-partículas de segunda fase enquanto que as amostras no estado fundido e extrudado apresentaram uma distribuição heterogênea das partículas de segunda fase com consequente corrosão por pites. Na avaliação da liga Mg-2,0Zn-0,24Ca por Zhang, Zhu et al. (2016), após o processamento por HPT, a liga obteve um refino de grão de 11µm para 130–150nm e apresentou partículas de segunda fase uniformemente distribuídas. Além disso, a morfologia da corrosão das amostras processadas por HPT tornou-se mais uniforme com o aumento do número de voltas (N) utilizadas pelo processamento. A quantidade de evolução de hidrogênio do material processado por HPT diminui em uma taxa mais rápida com o aumento de N. Após 5 voltas na matriz, a corrosão que o material

apresentou quando imerso em meio SBF, ocorreu preferencialmente e simultaneamente, nas regiões próximas aos limites dos contornos de grãos e das partículas de segunda fase, tendo como resultado, a formação de uma camada de produto de corrosão compacta e uniforme.

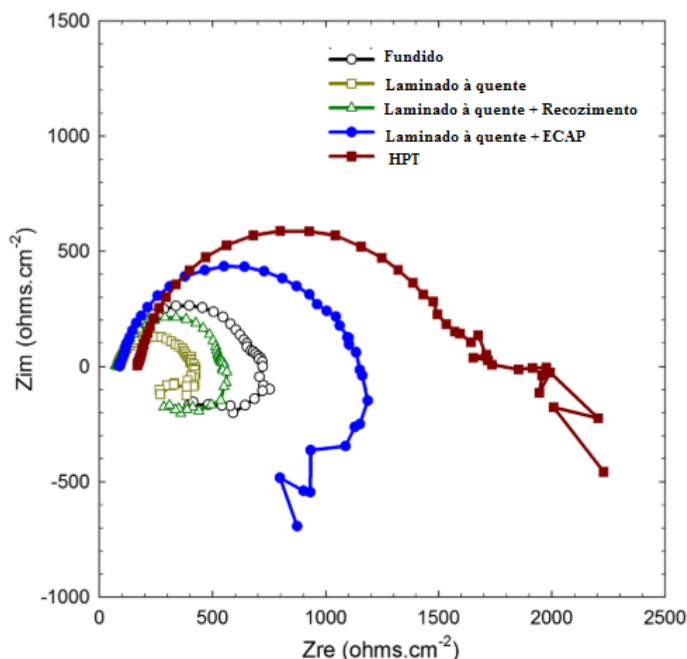


Figura 3. 10: Teste de impedância eletroquímica a apresentação das curvas de Nyquist determinadas em solução de NaCl 3,5% em peso para magnésio puro com diferentes tipos de processamento. Fonte: Silva, Oliveira et al. (2017).

A Figura 3. 11 apresenta esquematicamente, conforme Zhang, Zhu et al. (2016) a influência do processamento HPT sobre as partículas de segunda fase e na morfologia de corrosão do material estudado em questão. O material como recebido, neste caso como extrudado, apresentava uma matriz α -Mg e partículas de segunda fase distribuídas ao longo dos contornos de grãos do material. Devido ao fato da matriz e das partículas de segunda fase possuírem diferentes potenciais de corrosão, assim como os precipitados encontrados nas ligas de magnésio, o processo denominado corrosão galvânica ocorre, sendo que a matriz atua como um anodo e as partículas de segunda fase e precipitados como catodo. Com isso, para esta distribuição microestrutural, a corrosão ocorrendo preferencialmente próxima as partículas de segunda fase e precipitados. A região de contorno de grão é uma região de alta energia e instabilidade,

com isso os átomos nessas áreas se desprendem mais facilmente da matriz e pontos de severa corrosão por pites são formados. Nessa região da formação dos pites, não há a formação de uma camada protetora uniforme e o efeito de cobertura e proteção das camadas de produto de corrosão na matriz se enfraquecem, ocorrendo seu desprendimento e com isso não havendo nada que impeça o contato entre a matriz de Mg e o meio. Os materiais processados por HPT apresentam as partículas de segunda fase e precipitados de forma dispersa e uniforme sobre a matriz e quando o mesmo entrou em contato com o meio, o fluido corporal simulado, o processo de corrosão galvânica ocorreu nas regiões próximas às essas partículas, semelhantemente ao material recebido.

Obviamente as regiões de iniciação de corrosão do material processado por HPT aumentaram em comparação com o material recebido, porem a corrosão se difundiu por toda a interface de contato entre a amostra e o meio se distribuindo com pontos de pequeno diâmetro e de forma uniforme e compacta, resultando em uma melhor resistência à corrosão ao material quando comparado ao material no estado como recebido. Estudos relacionados a liga Mg-1,0Ca com diferentes microestruturas, realizados por Parfenov, Kulyasova et al. (2020), em solução de Ringer, revelaram que o mecanismo de corrosão é controlado pelo tamanho e uniformidade da distribuição das partículas de segunda fase Mg_2Ca . Os materiais com microestrutura ultrafina apresentavam uma melhoria de pelo menos 5 vezes na resistência a corrosão do que materiais com grãos grosseiros.

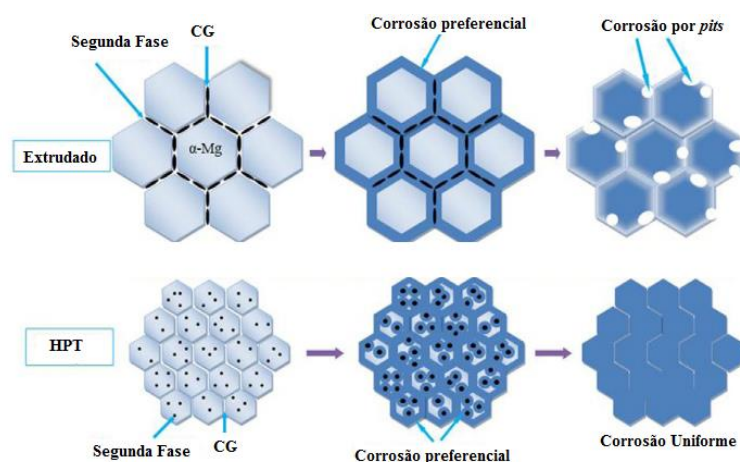


Figura 3. 11: Modelo esquemático do comportamento da degradação de um material como recebido (extrudado) e um material processado por HPT conforme Zhang, Zhu et al. (2016) em fluido corporal simulado.

3.2.5 Resposta Biológica e Testes *in vivo* dos materiais processados por SPD

A respeito da influência dos processamentos de SPD sobre a resposta biológica do material, a Tabela III. 9 resume os testes de citotoxicidade realizados em magnésio processado via ECAP ou HPT encontrados na literatura. Diferentes ligas e diferentes tipos de células foram considerados nessas investigações e, na prática, não há relato de nenhuma toxicidade significativa. De fato, um aumento na viabilidade celular e proliferação celular foi relatado em uma liga de magnésio WE43 processada via ECAP em comparação ao estado homogeneizado (Martynenko, Lukyanova et al. 2020).

Tabela III. 9: Resumo dos testes *in vitro* de citotoxicidade realizados em Mg e ligas de Mg processadas via SPD. Fonte: (Medeiros, Lopes et al. 2023).

Material	SPD	d (µm)	Teste	Tipo de célula	Tempo (Dias)	Resultado	Ref.
Mg Puro	ECAP	3.2	Citotoxicidade Viabilidade celular Live/Dead	Human osteosarcoma cell line (SAOS-2)	1	Nenhuma alteração significativa na atividade metabólica mitocondrial. As células expostas preservaram um estado vital.	(Silva, Oliveira et al. 2017)
Mg Puro		0.5~1.5				Viabilidade celular próxima ou superior a 80%.	
Mg-1%Ca	ECAP	1	Citotoxicidade Viabilidade celular	Pre-osteoblasts MC3T3-E1 e human mesenchymal stem cells (hMSC)	5	Viabilidade celular próxima ou superior a 80%.	(Li, Shen et al. 2020)
Mg-2%Sr		2				Viabilidade celular próxima ou superior a 80%.	
AZ31	ECAP	1.7	Citotoxicidade Viabilidade celular	MG63 cells	3	Viabilidade celular acima de 70% na amostra com 4 passes de ECAP. Viabilidade ligeiramente menor foi observada na amostra com apenas 3 passes.	(Gu, Li et al. 2011)
AZ31	ECAP	1~5	Citotoxicidade Viabilidade celular	Rat skeletal muscle (L6) cells	3	Viabilidade celular próxima ou superior a 80%	(Sunil, Kumar et al. 2016)
LAE 442	ECAP	1.7	Citotoxicidade Viabilidade celular	L929 cells (murine fibroblasts)	4	Viabilidade celular superior a 70%	(Minárik, Jablonská et al. 2017)
WE43	ECAP	0.69	Citotoxicidade Viabilidade celular	Mouse white blood cells	1	Melhor viabilidade celular em comparação ao estado inicial.	(Martynenko, Lukyanova et al. 2020)

Material	SPD	d (µm)	Teste	Tipo de célula	Tempo (Dias)	Resultado	Ref.
			Hemólise	Mouse red blood cells	1	Nenhum efeito significativo em comparação ao estado inicial.	
ZM21	ECAP	5.4	Proliferação celular	Mouse Multipotent mesenchymal stromal cells (MMSCs)	7	Melhoria da proliferação celular em comparação ao estado inicial.	(Prithivirajan, Nyahale et al. 2021)
			Citotoxicidade Viabilidade celular	Human osteoblast-like cells (MG63)	3	Viabilidade celular superior a 99%. Grande número de células vivas encontradas.	
			Live/Dead				
			Citotoxicidade Viabilidade celular	Mouse mononuclear leucocytes (ML)	1	Nenhum efeito de hemólise e citotóxico estatisticamente comprovado	
Mg-1% Zn-0.3% Ca	ECAP	4~8	Adesão celular		7	Excedeu 100% de adesão.	(Martynenko, Anisimova et al. 2021)
			Proliferação celular	Mouse Multipotent mesenchymal stromal cells (MMSCs)	7	Diminuição da proliferação celular em comparação ao controle.	
			Diferenciação osteogênica		21	Aumento de 14% da atividade osteoindutora em comparação ao controle.	
Mg Puro	HPT	0.56	Citotoxicidade Viabilidade celular	Human osteosarcoma cell line (SAOS-2)	1	Nenhuma alteração significativa na atividade metabólica mitocondrial	(Silva, Oliveira et al. 2017)
			Live/Dead			As células expostas mantiveram um estado vital.	
Mg Puro		0.59~1.8				Excedeu 80% da viabilidade celular.	(Li, Liu et al. 2020)
Mg-1%Ca	HPT	0.171	Citotoxicidade Viabilidade celular	MC3T3-E1 cells and human mesenchymal stem cells (hMSCs)	5	Excedeu 80% da viabilidade celular.	
Mg-2%Sr		0.72				Excedeu 80% da viabilidade celular.	
Mg Puro		0.51	Citotoxicidade Viabilidade celular			Atividade metabólica celular superior a 80%.	(Lopes, Silva et al. 2019)
			Live/Dead			A maioria das células expostas mantiveram um estado vital.	
AZ31	HPT	0.13	Citotoxicidade Viabilidade celular	Human osteosarcoma cell line (SAOS-2)	1	Atividade metabólica celular superior a 80%.	
AZ91		0.10	Live/Dead			A maioria das células expostas mantiveram um estado vital.	
ZK60		0.16	Citotoxicidade Viabilidade celular			Atividade metabólica celular superior a 80%.	
			Live/Dead			A maioria das células expostas mantiveram um estado vital.	

Além dos testes de citotoxicidade, muitos estudos avaliaram a resposta *in vivo* de implantes produzidos a partir de magnésio processado via ECAP e HPT. Esses estudos foram realizados usando ratos, camundongos, coelhos e cães como modelos animais,

e a maioria deles focou em implantes ósseos. A Tabela III. 10 resume esses testes, e é mostrado que, geralmente, os implantes de magnésio processado via SPD apresentam boas respostas *in vivo*. Uma das principais preocupações em relação à degradação do magnésio em aplicações biológicas é o acúmulo de gás hidrogênio, que é um subproduto da corrosão. No entanto, apenas um dos estudos, no qual os implantes de uma liga de Mg–Zn–Ca foram inseridos subcutaneamente, relatou a formação de gás sob a pele (Martynenko, Anisimova et al. 2021). Uma boa resposta biológica, incluindo formação óssea ao redor do implante, foi observada em magnésio puro e ligas de Mg–Ca e Mg–Sr processadas via ECAP (Li, Shen et al. 2020) e via HPT (Li, Liu et al. 2020). A Figura 3. 12 mostra a reconstrução tridimensional dos implantes de material processado via ECAP (cinza) e o osso circundante (verde). Todos os materiais se degradaram gradualmente, mantiveram o formato de haste do implante durante todo o período de implantação e nenhuma corrosão local grave foi observada. Após 12 semanas de pós-operatório, o volume dos implantes permaneceu em torno de 75% de seus volumes originais e, em 24 semanas, para o grupo de Mg puro processado por ECAP, cerca de ~25% do volume do implante permaneceu, enquanto mais de 50% do volume do implante foi deixado para os grupos de liga de Mg–1Ca e liga de Mg–2Sr processados por ECAP.

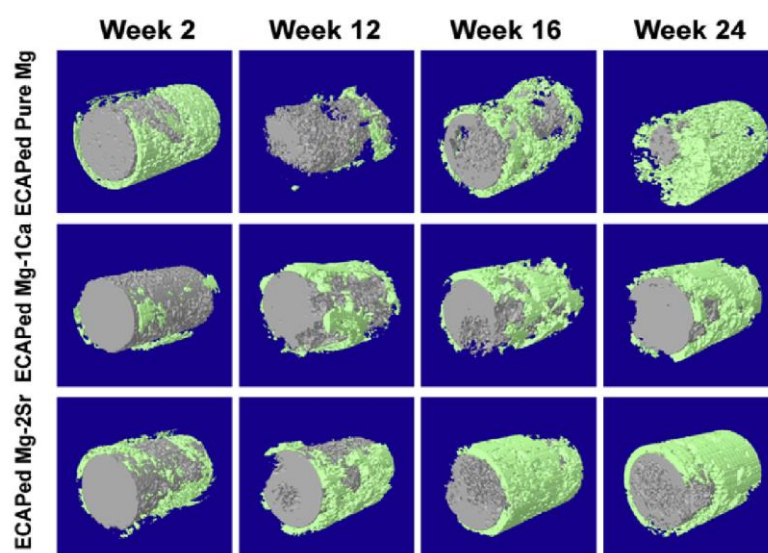


Figura 3. 12: Modelo 3D por micro-tomografia de implantes (cor cinza) de Mg, Mg–1%Ca e Mg–2%Sr processados via ECAP e osso ao redor do implante (cor verde) após 2, 4, 16 e 24 semanas de degradação *in vivo* (Li, Shen et al. 2020).

Tabela III. 10: Resumo dos testes in vivo realizados em Mg e ligas de Mg processadas via SPD.

Fonte: (Medeiros, Lopes et al. 2023)

Material (SPD)	Animal (localização)	Tempo implantado	Design do implante	Corrosão in vivo	Resultados	Ref.
Mg puro (HPT)	Ratos (Epicôndilo lateral do fêmur)	24 semanas	Barras cilíndricas	0.41 mm/ano	Novo osso formado ao redor da superfície do implante. Boa biocompatibilidade.	
Mg-1%Ca (HPT)	Ratos (Epicôndilo lateral do fêmur)	24 semanas	Barras cilíndricas	0.29 mm/ano	Novo osso formado ao redor da superfície do implante. Boa biocompatibilidade	(Li, Liu et al. 2020)
Mg-2%Sr (HPT)	Ratos (Epicôndilo lateral do fêmur)	24 semanas	Barras cilíndricas	0.28 mm/ano	Novo osso formado ao redor da superfície do implante. Boa biocompatibilidade	
Pure Mg (ECAP)	Ratos (Epicôndilo lateral do fêmur)	24 semanas	Barras cilíndricas	0.55 mm/ano	Em 24 semanas, cerca de ~25% do volume do implante ainda permaneceu. Boa osseointegração.	
Mg-1%Ca (ECAP)	Ratos (Epicôndilo lateral do fêmur)	24 semanas	Barras cilíndricas	0.24 mm/ano	Em 24 semanas, cerca de ~50% do volume do implante ainda permaneceu. Boa osseointegração	(Li, Shen et al. 2020)
Mg-2%Sr (ECAP)	Ratos (Epicôndilo lateral do fêmur)	24 semanas	Barras cilíndricas	0.30 mm/ano	Em 24 semanas, cerca de ~50% do volume do implante ainda permaneceu. Boa osseointegração	
AZ31 (ECAP)	Coelhos (Osso femoral)	60 dias	Placas finas	1.1 mm/ano	Nenhuma indicação de acúmulo de hidrogênio e novo osso formado. A presença de resposta inflamatória leve indica que o material usado é biocompatível. Uma resposta inflamatória leve em comparação com a amostra não processada.	(Sunil, Kumar et al. 2016)
Mg-Zr-Y-Nd-La (ECAP + Extrusion)	Cachorro (Osso femoral)	12 semanas	Parafusos	Redução da taxa de corrosão pelo ECAP	Nenhum sinal de acúmulo de hidrogênio e nenhum efeito prejudicial à saúde no corpo do animal. Novo osso formado.	(Torkian, Faraji et al. 2021)
Mg-1%Zn-0.3%Ca (ECAP)	Ratos (via subcutânea)	4 semanas	Placas finas	Perda de massa de 20% em 2 semanas.	Rápida biodegradação das amostras. Volume significativo de gás liberado sob a pele perto do implante. Penetração de tecidos adjacentes por cristais de produtos de biodegradação.	(Martynenko, Anisimova et al. 2021)

3.2.6 Implantes Comerciais

Para aplicação de implantes coronários bioabsorvíveis de magnésio, a empresa Biotronik desenvolveu estentes metálicos absorvíveis a partir de uma liga base de magnésio. A liga consiste em magnésio (Mg > 90%), Zr, Y, e elementos de terras raras. O estente que é esculpido através de laser tem como base um tubo bioabsorvível da liga de magnésio desenvolvida. A Figura 3. 13 apresenta o estende em sua forma dilatada. Estudos clínicos e experimentos demonstraram que os estentes coronarianos bioabsorvíveis oferecem uma real possibilidade para melhorar revascularização coronária além de oferecer a possibilidade de integração com a administração local de medicamentos, transferência genética e radiação. Além disso, a utilização de implantes

biodegradáveis geometricamente modificados possui grande potencial em sua utilização como portadores de medicamentos para tratamento de doenças (por exemplo, cânceres) e alvos em tecidos específicos (Erne, Schier et al. 2006). A Biotronik atualmente comercializa o Magmaris®, um *scaffold* coronário de magnésio reabsorvível com eluição do fármaco sirolimus. No catálogo do produto, é mencionado a forte resistência radial do implante, do qual não apresentou nenhuma mudança significativa de diâmetro sob crescente pressão fisiológica e que o diâmetro do *scaffold* diminuiu menos que 6% em sua primeira hora de aplicação, valor bem inferior a um *scaffold* polimérico, que teve seu diâmetro diminuindo mais de 20% e que aproximadamente 95% do magnésio do implante é reabsorvido em 12 meses (site: <https://www.biotronik.com/pt-pt/products/coronary/magmaris>).

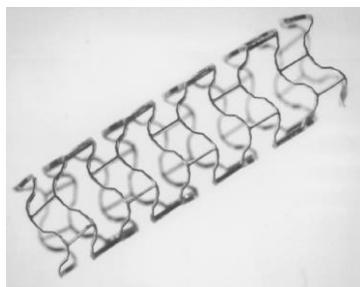


Figura 3. 13: Estente metálico absorvível (Magic 3.0/10, Biotronik) totalmente dilatado. Fonte: (Erne, Schier et al. 2006).

O primeiro implante ortopédico à base de Mg, bioabsorvível, foi introduzido no mercado pela empresa SYNTELLIX. A Figura 3. 14 apresenta os parafusos e pinos MAGNEZIX®, que foram confeccionados com a primeira liga de magnésio do mundo para implantes biodegradável a obter aprovação oficial. Até início de 2016, mais de 5000 operações foram realizadas envolvendo os implantes MAGNEZIX® em mais de 15 países. Derivada da liga WE43, ou seja, do sistema de liga Mg, Y, Zr e Terras Raras, de acordo com a norma DIN EN 1753, essa liga desenvolvida pela empresa SYNTELLIX, possui uma concentração de magnésio superior a 90%, um tamanho de grão inferior a 10 μ m, alongamento > 8%, módulo de elasticidade de aproximadamente 45GPa, limite de escoamento e resistência acima de 260MPa e 290MPa respectivamente (Seitz, Lucas et al. 2016). Os impactos positivos a respeito das propriedades mecânicas e a taxa de degradação do material, são consequências não somente da composição química da

liga, mas também da rota de processamento utilizada (fundição, metalurgia do pó e de extrusão) até a aplicação final do material.

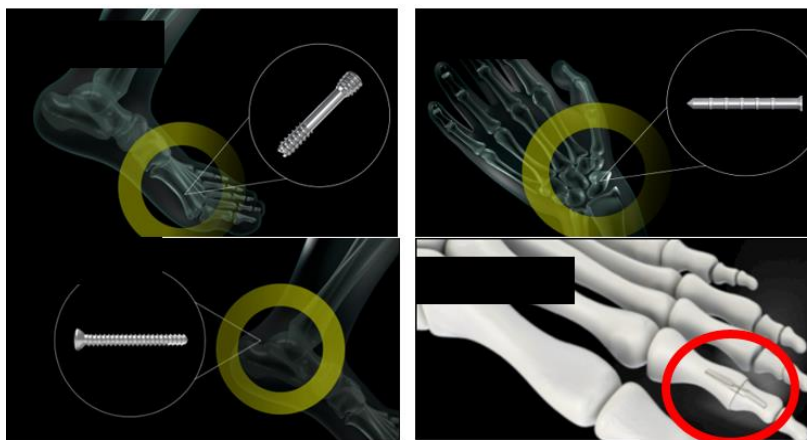


Figura 3. 14: Pinos e parafusos MAGNEZIX em suas possíveis aplicações. (fonte: www.syntellix.de/en/home.html).

Logo após a fundação da empresa SYNTELLIX em 2008, o desenvolvimento da nova liga e da rota de processamento foram iniciados. Entre 2010 e 2012 diversos testes clínicos para aplicação dos implantes ocorrem, sendo que a aprovação oficial para comercialização do primeiro implante de metal biodegradável foi concedida à empresa no ano de 2013. A distribuição desses implantes ocorreu em 2014, somente para alguns países selecionados e em 2015 a empresa começa a ampliar seu portfólio de produtos (Seitz, Lucas et al. 2016).

O material dos implantes MAGNEZIX® é caracterizado por possuir estabilidade metálica semelhante ao titânio. Testes clínicos realizados em um grupo de pacientes com implantes MAGNEZIX® e outro grupo de pacientes utilizando implantes de titânio, resultaram em uma taxa de 100% para consolidação óssea em ambos os grupos. Em resumo o estudo mostrou nenhuma inferioridade clínica dos implantes de MAGNEZIX® em relação aos parafusos de titânio, sendo essa uma das bases clínicas que resultaram na aprovação final para comercialização desse produto (Windhagen, Radtke et al. 2013). A Figura 3. 15 apresenta radiografias de uma deformidade conhecida como joanete que foi tratada com implante de titânio no pé esquerdo e com o implante MAGNEZIX® no pé direito. O mesmo procedimento foi realizado no pé direito do paciente anos antes com parafusos de titânio o qual servem de comparação.

Dentre as vantagens apresentadas aos pacientes no site da empresa, os implantes MAGNEZIX® destacam-se por possuir elasticidade muito semelhante aos ossos humanos, evitando assim problemas de *stress shielding*; possuir alta biocompatibilidade; evitar despesas e riscos associados a uma segunda cirurgia já que o material é absorvido pelo organismo; criar um ambiente antibacteriano do qual inibe a infecção durante a degradação do material e de ser osteocondutor, promovendo o crescimento ósseo na vizinhança do implante e em zonas de reabsorção do implante. A partir dos testes realizados, dos estudos e das experiências clínicas, Seitz, Lucas et al. (2016), informaram que o implante desaparece em 12 meses após implantação e após 3 anos, no máximo, o mesmo é completamente substituído por tecido semelhante ao tecido ósseo.

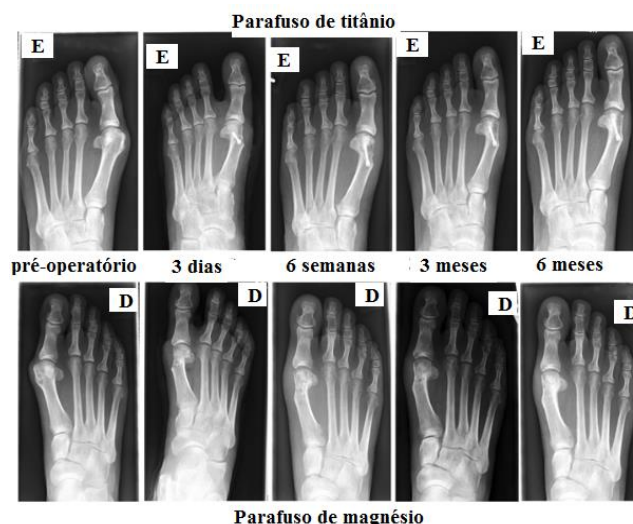


Figura 3. 15: Radiografias pré-operatórias e pós operatório em 3 dias, 6 semanas, 3 meses e 6 meses de uma leve deformidade conhecida como joanete (hálux valgo) no pé esquerdo com parafuso de titânio e no pé direito com parafuso de magnésio. Fonte: (Windhagen, Radtke et al. 2013).

A empresa Coreana U&I Corporation, desenvolvedora de produtos ortopédicos, desde 2015, obteve aprovação pelo órgão certificador MFDS (*Ministry of Food and Drug Safety*) para seu produto de uma liga metálica bioreabsorvível de MgCa e biocompatibilidade comprovada pela ISO. Atualmente a empresa comercializa pinos, parafusos e fios denominados resomet™. A empresa garante completa absorção do material entre 6 meses a 18 meses, dependendo das indicações de aplicação, que podem utilizados em metatarsos, falanges, tornozelos e em várias outras regiões de fraturas ósseas, promovendo um processo de cicatrização natural do tecido. Já a

empresa BRI.Tech, que tem como foco o tratamento cirúrgico de fraturas ósseas em crianças através de implantes de magnésio biodegradáveis. Conforme a BRI.Tech, a liga utilizada nos implantes, que foi desenvolvida ao longo de oito anos, é de magnésio-zinco-cálcio, com alto grau de pureza e possui desempenho mecânico e características de degradação que o tornam adequada para aplicação clínica. Os implantes são denominados BRI.Mag e a empresa busca sua certificação e entrada no mercado de implantes.

4 – METODOLOGIA

4.1 Análise de dados da literatura

Nesta etapa do trabalho serão coletados e analisados criticamente os dados encontrados na literatura referentes às características estruturais e propriedades mecânicas sobre o comportamento de corrosão do magnésio e suas ligas quando processados por ECAP e HPT para aplicações biológicas.

4.2 Materiais

Foram utilizadas amostras de magnésio comercialmente puro (CP-Mg) fornecido pela empresa RIMA (Bocaiúva-MG, Brasil) no estado fundido dos quais foram cortados e usinados em torno mecânico para obter cilindros de 10mm de diâmetro. Dos cilindros foram extraídos discos de 1mm de espessura para a etapa de processamento por HPT. As ligas de magnésio Mg-1%Zn, Mg-1%Zn-0.5%Ca, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y e Mg-4%Y-3%RE (Rare Elements), ou seja, a liga comercial WE43, foram fornecidas em forma de haste por colaboradores da Charles University da República Tcheca. E discos de magnésio puro, processados por HPT, nas dimensões de 30mm de diâmetro x 2mm de espessura, foram fornecidos por colaboradores do *Erich Schmid Institute of Materials Science* na Áustria.

4.3 Processamento

Os discos de magnésio puro e das ligas de magnésio foram processados no equipamento de HPT localizado no laboratório de Conformação Mecânica do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG. Os parâmetros utilizados no processamento do magnésio puro e das ligas foram: pressão nominal de 3,8GPa e taxa de rotação de ≈ 1 rpm e número de voltas iguais a 5. A Figura 3. 7 apresentada anteriormente, mostra esquematicamente a posição de uma amostra entre os mandris de uma máquina de HPT. Os discos de 30mm de diâmetro x 2mm de espessura foram processados por 2 voltas, operando com pressão nominal de 2GPa pelos colaboradores do Erich Schmid Institute of Materials Science. Um conjunto de discos foi processado à

temperatura ambiente e outro conjunto foi processado a 200°C usando um sistema de aquecimento por indução para aquecer os mandris.

4.4 Testes mecânicos

Para determinação da dureza das amostras processadas por HPT, ao longo da direção radial do disco, medições de dureza foram realizados nas amostras com uma carga de 300gf e um tempo de permanência de 10s. Testes de compressão no estado plano de deformação foram realizados em duplicata nas amostras processadas. Uma taxa de deformação inicial nominal de 10^{-3} s^{-1} foi usada para esses testes. Os discos foram levemente retificados para 0,7mm de espessura para obter superfícies superior e inferior paralelas e para obedecer ao critério da espessura para atingir o estado plano de deformação. Mais detalhes dos testes de compressão de deformação plana estão disponíveis em Carvalho, Reis et al. (2022). A Figura 4. 1 apresenta as amostras de tração extraídas dos discos de 30mm de diâmetro de magnésio puro através da técnica de eletroerosão realizada na empresa Valtec. O comprimento útil foi de 10mm e a seção transversal foi de $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Os testes de tração foram realizados em duplicata em temperatura ambiente à uma taxa de deformação inicial de 10^{-4} s^{-1} em corpos de prova conforme ilustrados na Figura 4. 1b sem tratamento térmico e também em corpos de prova que foram previamente tratados termicamente à 473K (200°C), 573K (300°C), 673K (400°C) e 773K (500°C) para atingir diferentes tamanhos de grãos.

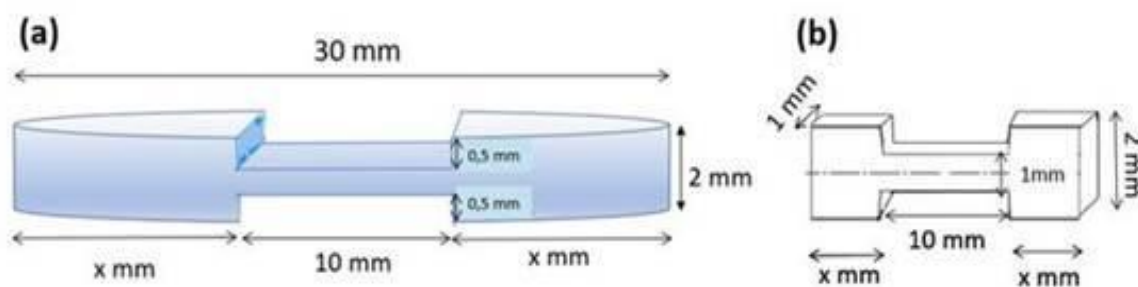


Figura 4. 1: Ilustração esquemática (a) do corte do corpo de prova em miniatura retirado dos discos de 30mm x 2mm e (b) dimensões finais do corpo de prova de tração.

4.5 Caracterização estrutural

A análise microestrutural do magnésio puro e as ligas Mg-1% Zn, Mg-1%Zn-0.5%Ca, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y e Mg-4%Y-3%RE foram observadas através da microscopia eletrônica de transmissão (MET). As lamelas transparentes à elétrons foram preparadas utilizando o sistema de polimento de íons de precisão (PIPS) e foram observadas em um microscópio FEI Tecnai G2 F20 operando a 200kV. As amostras de tração apresentadas na Figura 4. 1 foram submetidas a tratamento térmico por 1 hora as temperaturas de 200°C, 300°C, 400°C e 500°C para atingir diferentes tamanhos de grãos. Após tratamento térmico, as amostras foram embutidas e a superfície lixada e polida. As amostras foram atacadas com Nital e observadas através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise e determinação do tamanho de grão.

4.6 Fluido corporal sintético

A utilização de meios que simulam o fluido corporal é indispensável em testes *in vitro* relacionados a estudos envolvendo a degradação de biomateriais de magnésio e suas ligas. Dentre as várias soluções destacadas na literatura envolvendo estudos do Mg e suas ligas *in vitro*, a solução HBSS apresenta todos os sais inorgânicos fisiológicos e em concentrações semelhantes aquelas encontradas no corpo humano (veja Tabela III. 5) A solução HBSS é muito utilizada e foi utilizada neste estudo permitindo comparação entre resultados relatados na literatura. O reagente Hanks' Balanced Salts Modified H1387, adquirido através da empresa Sigma-Aldrich Ltd, foi misturada em água deionizada para preparo da solução e o pH foi ajustado com ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, caso houvesse necessidade, até atingir a faixa de pH conforme orientações do fabricante. Foi adicionado 0,35g de bicarbonato de sódio á solução de Hank para ajudar a manter o pH estável durante os experimentos, neutralizando possíveis variações de acidez e alcalinidade, garantindo que o meio permaneça dentro de uma faixa de pH adequada, similar ao ambiente fisiológico. O uso de bicarbonato é comum em soluções biológicas por sua capacidade de imitar o sistema tampão natural do corpo humano. As informações a respeito da especificação do produto conforme Certificado de Análise e Safety Data Sheet fornecidos pelo fabricante estão apresentados na Tabela IV. 1.

Tabela IV. 1: Informações técnicas do reagente Hanks' Balanced Salts Modified H1387 conforme fabricante Sigma-Aldrich Ltd.

Característica	Especificação
pH	6,3 - 6,9
Osmolaridade	262 - 289mOs/kg
CaCl ₂ . 2H ₂ O	0,185g/L
MgSO ₄	0,098g/L
KCl	0,4g/L
KH ₂ PO ₄	0,06g/L
NaCl	8,0g/L
Na ₂ HPO ₄	0,048g/L
Glicose	1,0g/l

4.7 Testes de imersão

A fim de avaliar o desempenho da degradação do magnésio e suas ligas, após o processamento por HPT, quando imersos em um meio que simula o fluido corporal e sua evolução como tempo de imersão, o método por perda de massa e evolução de hidrogênio foram utilizados neste trabalho. Os métodos gravimétricos como avaliação da resistência à corrosão do magnésio e suas ligas são métodos consolidados e bastante empregados na literatura para avaliação de corrosão.

4.7.1 Teste de perda de massa e tomografia de raios X

A tomografia de raios X (TRX) é uma técnica não-destrutiva que fornece informações da estrutura interna de amostras. Adicionalmente, análises quantitativas das variações da estrutura interna de amostras, que foram previamente escaneadas por TRX, podem fornecer informações sobre a perda de massa do material. Para a determinação da taxa de corrosão in vitro, os experimentos de perda de massa e análises quantitativas de imagens de TRX foram realizados da seguinte maneira. Os discos processados por HPT das ligas Mg-1%Zn, Mg-1%Zn-0,5%Ca, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y, assim como as amostras de magnésio puro e da liga Mg-4%Y-3%RE (WE43), das quais estão sendo utilizadas neste experimento para fornecer uma base de comparação para os resultados, foram colocados cada um em um béquer com aproximadamente 200ml da solução HBSS, ou seja, a proporção entre a superfície da amostra e o volume de solução HBSS foi de aproximadamente de 1cm²:100mL. Os béqueres com a solução HBSS e

as amostras permaneceram em banho térmico à temperatura de aproximadamente 37°C por todo o tempo de teste. Essa temperatura é utilizada para simular a temperatura corporal humana.

Para a análise do comportamento da corrosão, observando as mudanças de volume após diferentes períodos de tempo, as amostras foram previamente escaneadas pelo processo de microtomografia para determinação do volume inicial e após o período de 8, 14, 21 e 28 dias de imersão, as mesmas foram novamente escaneadas obtendo assim um volume final. O equipamento utilizado foi um scanner de microtomógrafo SkyScan 1174 (Bruker, Alemanha) com uma câmera CCD 1.3-megapixel acoplada a um sintilador por uma lente com um alcance de zoom de 1:6. As amostras foram registradas a 50kV usando um filtro de alumínio de 0,5mm de espessura para reduzir quaisquer artefatos de endurecimento do feixe. As projeções foram registradas em incrementos angulares de 0,7° entre 0° e 360°. Um tamanho de voxel de cerca de 12,18µm foi alcançado. Para a geração e análise das imagens, os softwares Image J® e Avizo® foram utilizados. Por meio desses softwares, modelos 3D foram reconstruídos, isso é possível pois a amostra é posicionada entre uma fonte de raios X e um detector. A fonte emite raios X que atravessam a amostra, e o detector captura imagens de sombra (projeções) da amostra em diferentes ângulos enquanto ela gira. Durante esse processo são tiradas centenas de imagens ao redor de 360 graus. A quantidade de raios X absorvida (atenuação) pela amostra cria contraste nas imagens, permitindo que diferentes fases ou estruturas internas apareçam com intensidades diferentes no detector. A série de imagens 2D obtidas é então processada por algoritmos computacionais específicos dos quais “reconstroem” a estrutura tridimensional ao mapear os diferentes níveis de atenuação nas várias projeções, permitindo a construção de fatias transversais virtuais da amostra. As fatias foram processadas primeiramente aplicando um filtro Gaussiano (Gaussian), para reduzir o ruído gerado nas imagens. Após isso, foi realizada uma segmentação das imagens (limiar) para distinguir entre a matriz de magnésio e os óxidos formados. Isto é possível devido à diferença significativa entre os fatores de atenuação dessas fases, do qual depende da densidade do material (materiais com maior densidade atenuam mais os raios X, resultando em uma maior absorção e, portanto, um fator de atenuação mais elevado) e número atômico dos elementos (onde elementos com números atômicos mais altos, como o cálcio por exemplo, absorvem mais os raios X do que elementos com números atômicos baixos como o magnésio) o que eleva o fator de atenuação. Foram observados dois tipos de

óxidos formados, através da análise de MEV: (i) na superfície externa, um óxido com tom cinza mais claro, constituído por Mg, O e elementos presentes na solução e (ii) um óxido formado apenas por Mg e O, com tom cinza mais escuro. Conforme descrito na literatura (Hashimoto, Zhou et al. 2010, Witte, Fischer et al. 2010), a segmentação entre matriz e óxido é realizada pela diferença dos valores da escala de cinza na imagem. Um limite foi determinado para os modelos 3D reconstruídos, a fim de separar o óxido formado e acumulado sobre a superfície das amostras da matriz de magnésio e assim poder estimar o volume real da amostra.

A taxa de corrosão pode ser calculada utilizando a relação entre volume inicial (V_0), volume final da amostra após determinado tempo de imersão (V_t), a área superficial inicial (A) e tempo de imersão (t). A taxa de corrosão foi calculada através da equação 4.1 abaixo.

$$TC = \frac{(V_t - V_0)}{At} \quad \text{Equação 4.1}$$

Após 28 dias de imersão, as amostras foram cortadas ao longo do diâmetro, embutidas em resina, levemente polidas e observadas no MEV a fim de distinguir características de corrosão localizadas e estimar a composição química dos óxidos e da camada de produto de corrosão usando EDS (Energy Dispersive Spectrometry).

4.7.2 Tratamento Térmico e Teste de Evolução de Hidrogênio

Semianéis foram extraídos dos discos processados por HPT de 30mm de diâmetro processados à temperatura ambiente e a 473K (200°C) para testes de corrosão através do processo de eletroerosão. Este formato de semianéis, foi utilizado para reduzir a heterogeneidade inerente de deformação induzida por HPT. Sabe-se que a quantidade de deformação imposta neste processo é relativamente baixo no centro e aumenta linearmente com o raio. Assim espera-se que em amostras em forma de anel, as mesmas exibam uma distribuição mais homogênea de deformação e uma estrutura mais homogênea. A porção da borda de cada disco foi descartada e o diâmetro externo dos semianéis maiores ficou com 25mm de diâmetro. Uma imagem dos semianéis é mostrada na Figura 4. 2. Os semianéis foram submetidos a tratamento térmico por 1h

as temperaturas de 473K (200°C), 573K (300°C), 673K (400°C) e 773K (500°C) para atingir diferentes tamanhos de grãos.

CP-Mg

HPT: N=2 (R.T.) P=2 GPa

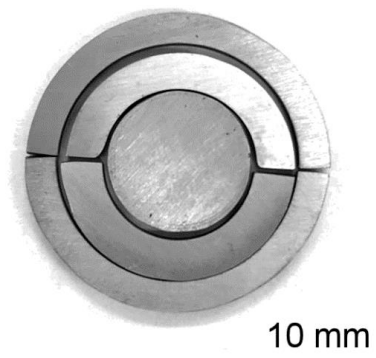


Figura 4. 2: Aspecto geral dos semianéis extraídos dos discos processados por HPT.

Os semianéis foram imersos em solução HBSS em temperatura ambiente e mantidos em suspensão através de um fio de náilon. Um funil e um cilindro graduado foram utilizados para coletar as bolhas de hidrogênio e estimar a taxa de corrosão. A solução foi protegida do ambiente usando um filme polimérico para cobrir todo o aparelho. Uma imagem da montagem utilizada é apresentada na Figura 4. 3. Após 28 dias de imersão, as amostras foram cuidadosamente secas e o produto de corrosão foi observado através do MEV equipado com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Porções dos semianéis corroídos foram embutidas em resina e cortadas usando uma lâmina coberta de diamante para revelar a seção transversal. Esta seção também foi observada em MEV após um cuidadoso polimento.



Figura 4. 3: Montagem utilizada para a medida da taxa de corrosão por meio da quantidade de hidrogênio gerada.

Para cálculo da taxa de corrosão por meio da quantidade de hidrogênio gerada, a equação base utilizada foi a equação geral de corrosão para o magnésio puro, a equação (3.1). A taxa de evolução de hidrogênio V_H ($\text{ml.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$) pode ser convertida em perda de massa ΔW ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$) utilizando a seguinte relação (Zhao, Schmutz et al. 2009):

$$\Delta W = 1,085 * V_H \quad \text{Equação 4.2}$$

Com isso, a taxa de corrosão expressa em mm/ano pode ser calculada da seguinte maneira (Zhao, Schmutz et al. 2009)

$$TC = 2,10 * \Delta W \quad \text{Equação 4.2}$$

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise dados da literatura sobre relação entre tamanho de grão e taxa de corrosão do magnésio

Até o momento, existe um grande número de investigações sobre o comportamento da corrosão de magnésio processado via ECAP e HPT e a Tabela III. 8 exibe um abrangente resumo desses estudos. Apesar de encontrarmos um grande número de investigações, não é fácil estabelecer tendências no comportamento de corrosão do Mg devido às múltiplas variáveis, incluindo composição da liga, tipo de teste e meio de corrosão, dos quais afetam os resultados finais. Muitos artigos relataram que o SPD aumenta a resistência à corrosão do Mg e suas ligas, mas há também relatos de que não afeta, ou até diminuiu a resistência à corrosão. Portanto, a taxa de corrosão em amostras processadas via ECAP e HPT foram plotados em função do tamanho do grão na Figura 5. 1, e diferentes símbolos foram utilizados para separar os resultados em que os autores relataram que o SPD aumentou a resistência à corrosão (na Figura 5. 1 está indicado como *improved*), os resultados em que não afetou (na Figura 5. 1 está indicado como *no effect*) e aqueles que diminuíram à resistência à corrosão (na Figura 5. 1 está indicado como *deteriorated*). Para separar os resultados das amostras processadas via ECAP e HPT, diferentes símbolos também foram usados.

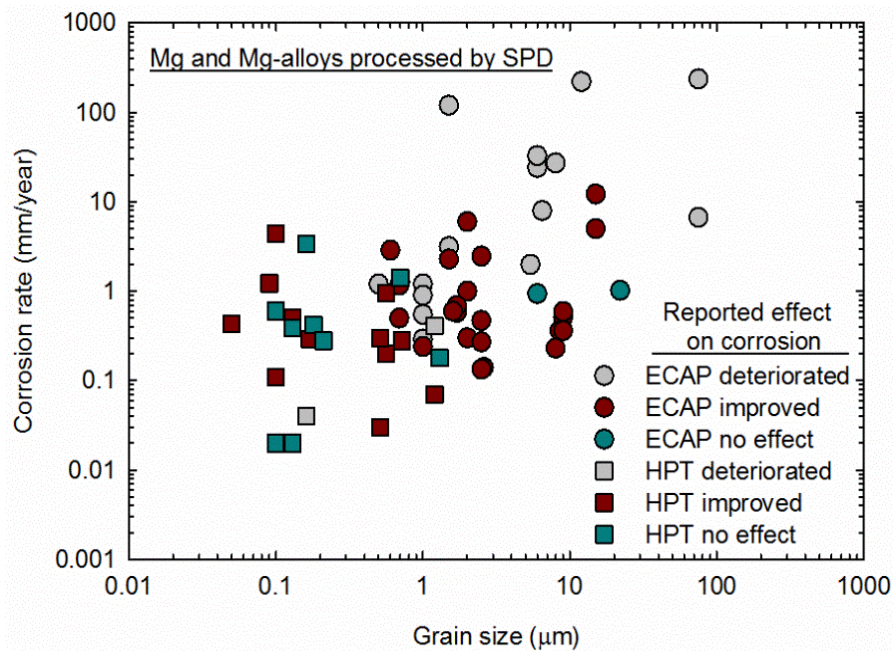


Figura 5. 1: Taxa de corrosão relatada em amostras de magnésio processadas por ECAP e HPT plotada em função do tamanho do grão. Fonte: (Medeiros, Lopes et al. 2023)

Uma observação cuidadosa dos dados presentes na Figura 5. 1 mostra que com a diminuição do tamanho do grão, há uma diminuição da taxa de corrosão, apesar das diferentes composições químicas das ligas magnésio e dos métodos de teste. Esta observação apoia a teoria de que durante a corrosão o interior do grão atua como um cátodo e o contorno de grão como um ânodo e que uma diminuição na proporção entre a fração de área do cátodo e do ânodo pode diminuir a taxa de corrosão (Li, Zhou et al. 2015, Miyamoto, Yuasa et al. 2019). E também é evidente que as amostras produzidas por HPT apresentam tamanhos de grãos menores e taxas de corrosão mais baixas do que os materiais processados por ECAP.

O processamento via ECAP geralmente é realizado em altas temperaturas devido à ductilidade limitada do magnésio e suas ligas em temperaturas mais baixas. O processamento em altas temperaturas compromete a capacidade do refino do grão e, portanto, muitos artigos relataram estruturas heterogêneas e de grãos grosseiros após o processamento via ECAP. Com isso, muitos dos estudos que utilizaram o ECAP não conseguiram produzir amostras com tamanhos de grãos ultrafinos (menos de $1\mu\text{m}$). Além disso, a maioria dos estudos que relataram que o SPD diminuiu a resistência a corrosão utilizaram amostras nas quais a estrutura do grão não era ultrafina. E o fato de

processamento via HPT ser normalmente realizado à temperatura mais baixa, há uma redução do tamanho do grão e à maior quantidade de deformação imposta durante o processamento aumenta a homogeneidade da estrutura.

Vale ressaltar que a homogeneidade da estrutura pode afetar significativamente o comportamento à corrosão do magnésio processado pelo SPD. Um artigo anterior relatou o processamento de magnésio puro por ECAP em diferentes temperaturas, o que levou a diferentes tamanhos e distribuições dos grãos. Uma taxa de corrosão mais alta foi relatada em uma amostra na qual a distribuição dos grãos era menos homogênea (Li, Zhou et al. 2015). Uma diminuição a resistência à corrosão foi relatada em uma liga de magnésio ZK60 processada por algumas voltas de HPT e também foi atribuída à distribuição heterogênea do tamanho de grão (Torbat-Sarrafi, Torbat-Sarrafi et al. 2019). No entanto, o processamento adicional desta liga para um maior número de voltas causou a homogeneização da estrutura do grão e aumentou a resistência à corrosão (Torbat-Sarrafi, Torbat-Sarrafi et al. 2019). Portanto, é de grande importância que rotas de processamento de SPD sejam desenvolvidas a fim de produzir estruturas homogêneas.

Uma análise entre a relação taxa de corrosão e resistência mecânica é apresentada na Figura 5. 2 para amostras de não processadas e amostras processadas por ECAP e HPT. Observa-se que os dados das amostras processadas via ECAP não diferem significativamente dos dados apresentados pelos materiais não processados. A gama de dados sugere um ligeiro aumento na resistência, mas também um ligeiro aumento na taxa de corrosão. Observa-se que há uma tendência de que os dados das amostras processadas por HPT apresentam uma melhoria em seu desempenho geral. A gama de dados para essas amostras se estende até maiores valores de resistência com menores taxas de corrosão. Este melhor desempenho do magnésio e suas ligas processadas pelo HPT é então atribuído à capacidade do HPT de promover um significativo refino dos grãos e uma melhor homogeneização estrutural. Esta modificação da estrutura tem um efeito favorável na resistência e na suscetibilidade à corrosão do material. Numa superfície mais homogênea, o comportamento da corrosão tende a mudar de corrosão localizada para corrosão generalizada e uniforme.

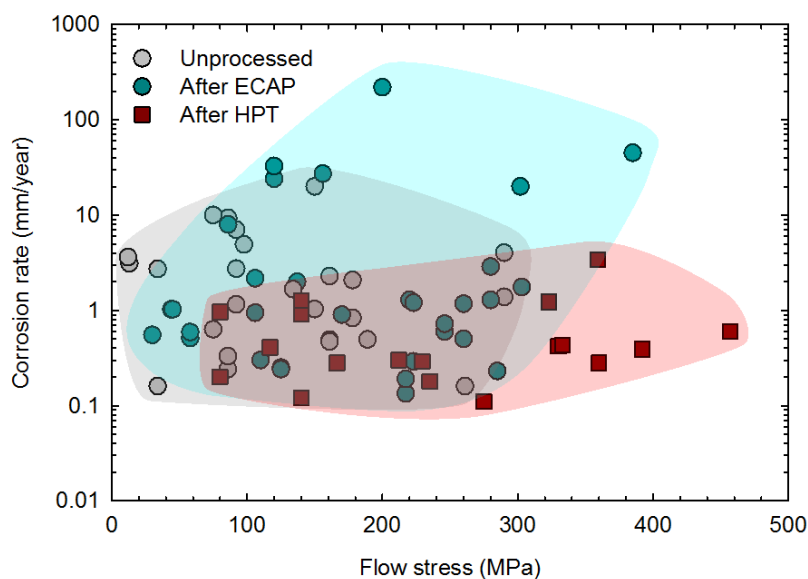


Figura 5. 2: Taxa de corrosão x tensão de fluxo do magnésio e suas ligas antes e depois do processamento via ECAP e HPT. Fonte: (Medeiros, Lopes et al. 2023)

5.2 Testes mecânicos, de imersão e análise por tomografia de raios X de ligas de magnésio

As micrografias realizadas por microscopia eletrônica de transmissão das ligas Mg-1%Zn, Mg-1%Zn-0,5%Ca, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y e Mg-4%Y-3%RE (WE43), após o processamento de HPT estão representadas na Figura 5. 3. Observa-se que estruturas de grãos homogêneos foram alcançadas na liga Mg-1%Zn e nas ligas Mg-4%Li-1%Y e Mg-8%Li-1%Y. Porém o tamanho de grão médio foi significativamente diferente entre o Mg-Zn e o Ligas Mg-Li-Y. O primeiro apresenta um tamanho de grão médio de $\sim 1,3\mu\text{m}$, enquanto que grãos ultrafinos de $\sim 0,18\mu\text{m}$ e $\sim 0,21\mu\text{m}$ foram observados nas ligas Mg-4%Li-1%Y e Mg-8%Li-1%Y, respectivamente. Por outro lado, é evidente que o processamento por HPT nas ligas Mg-Zn-Ca e Mg-Y-RE não conduziu à um refino homogêneo do grão. Embora alguns grãos e subgrãos ultrafinos possam ser distinguidos em áreas isoladas, a maioria das áreas observadas no MET exibiram grãos grosseiros e deformados. Isso sugere que a deformação não foi suficiente para atingir um refino de grão em estado estacionário na área observada.

As distribuições de microdureza Vickers nos discos processados são mostradas na Figura 5. 4. O magnésio puro apresenta menor dureza e os valores estão de acordo

com os dados da literatura para magnésio puro processado por HPT (Silva, Tristão et al. 2017, Silva, Soares et al. 2019). As ligas Mg-Zn e Mg-Li-Y apresentaram valores intermediários de dureza e esses valores parecem saturar abaixo de 100Hv, valores significativamente maiores que o magnésio puro, mas ligeiramente inferiores aos valores observados na maioria das ligas comerciais de Mg após o processamento por HPT (Figueiredo and Langdon 2019). A dureza da liga Mg-1%Zn-0,5%Ca é semelhante ao valor relatado para uma liga Mg-1%Zn-0,13%Ca processada por HPT (Kulyasova, Islamgaliev et al. 2015) e os valores observados na liga Mg-4%Y-3%RE concordam com os valores relatados para uma liga semelhante após processamento via HPT (Lukyanova, Martynenko et al. 2016).

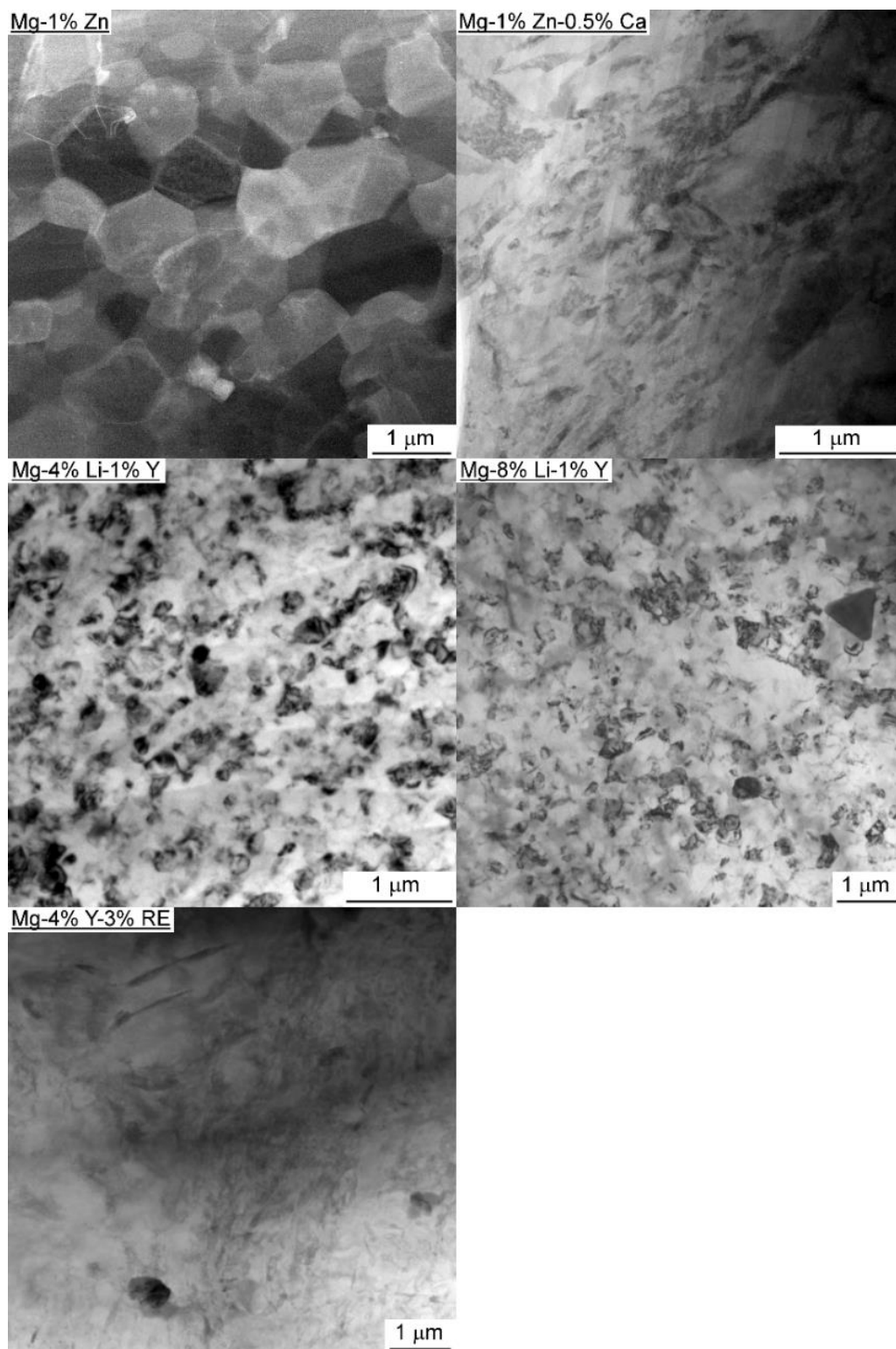


Figura 5. 3: Microestrutura das ligas Mg-1%Zn, Mg-1%Zn-0,5%Ca, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y e Mg-4% Y-3%RE após o processamento de 5 voltas por HPT.

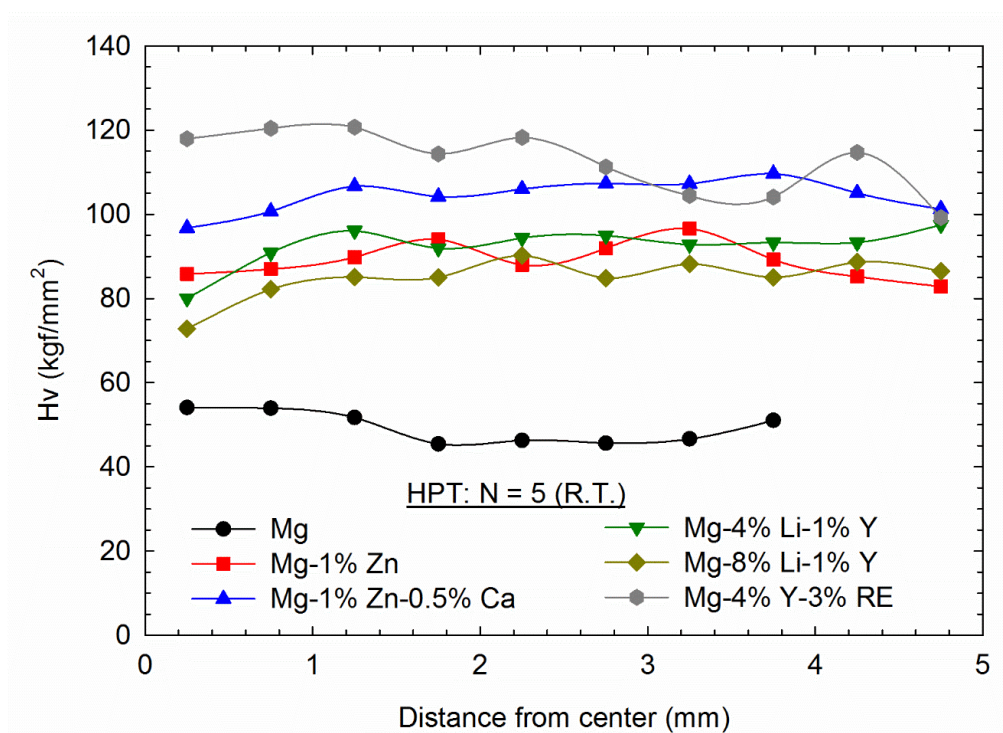


Figura 5. 4: Distribuição da microdureza para o magnésio puro e as ligas Mg-1%Zn, Mg-1%Zn-0,5%Ca, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y e Mg-4%Y-3%RE.

A Figura 5. 5 mostra as curvas de tensão (σ) versus deformação (ϵ) obtidas a partir de testes de compressão no estado plano de deformação dos materiais processados. As ligas Mg-Zn, Mg-Zn-Ca e Mg-Y-RE exibiram propagação de trincas na fase inicial do teste. Como esperado, o magnésio puro apresentou menor resistência com tensão de fluxo inicial de ~ 160 MPa e um leve encruamento com a tensão aumentando para ~ 200 MPa em uma deformação de $\sim 0,3$. As ligas de magnésio apresentam uma transição rápida da porção elástica da curva para a porção plástica e o pico de tensão com menos de 10% de deformação. Embora esta transição possa sugerir a presença de um forte endurecimento por deformação no estágio inicial da deformação, espera-se que pequenas imperfeições na amostra e nas ferramentas de teste façam com que diferentes áreas da amostra fluam em níveis de tensão ligeiramente diferentes. Assim, embora esta transição possa abranger uma pequena porcentagem de deformação, isto não pode ser atribuído ao endurecimento por deformação e parece que as ligas Mg-Li-Y não apresentaram endurecimento. É interessante observar que as ligas Mg-Li-Y apresentaram a maior resistência entre as ligas, o que difere dos testes de dureza. Isto

é atribuído à propagação de trincas em outras ligas que levaram à falha das amostras em níveis de tensão relativamente baixos.

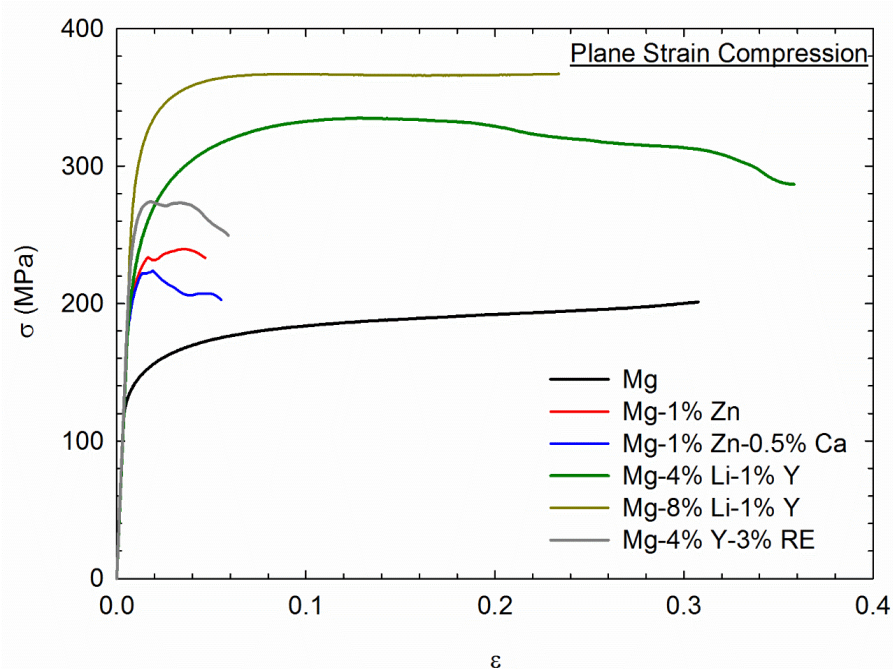


Figura 5. 5: Curva tensão x deformação para os materiais processados.

Testes de dureza dinâmica foram usados para estimar a sensibilidade à taxa de deformação dos materiais processados. A Figura 5. 6 mostra a tensão de fluxo plotada em função da taxa de deformação e linhas de tendência foram obtidas através dos dados. A sensibilidade à taxa de deformação aumenta com o aumento da inclinação das linhas de tendência. Observa-se que as ligas Mg-Y-RE e Mg-Zn-Ca apresentaram maiores valores de tensão de fluxo, mas elas exibem menor sensibilidade à taxa de deformação. O magnésio puro exibiu menor tensão de fluxo e uma alta sensibilidade à taxa de deformação de $\sim 0,19$, o que está de acordo com valores relatados na literatura para magnésio puro processado por HPT (Figueiredo, Poggiali et al. 2016, Figueiredo, Sabbaghianrad et al. 2017, Figueiredo, Pereira et al. 2020). As ligas Mg-Li-Y também exibiram alta sensibilidade à taxa de deformação, de $\sim 0,20$. Vale a pena observando que alta sensibilidade à taxa de deformação foi relatada em a liga Mg-8%Li processada por HPT (Matsunoshita, Edalati et al. 2015). A liga Mg-Zn exibiu uma sensibilidade da taxa de deformação de valor intermediário.

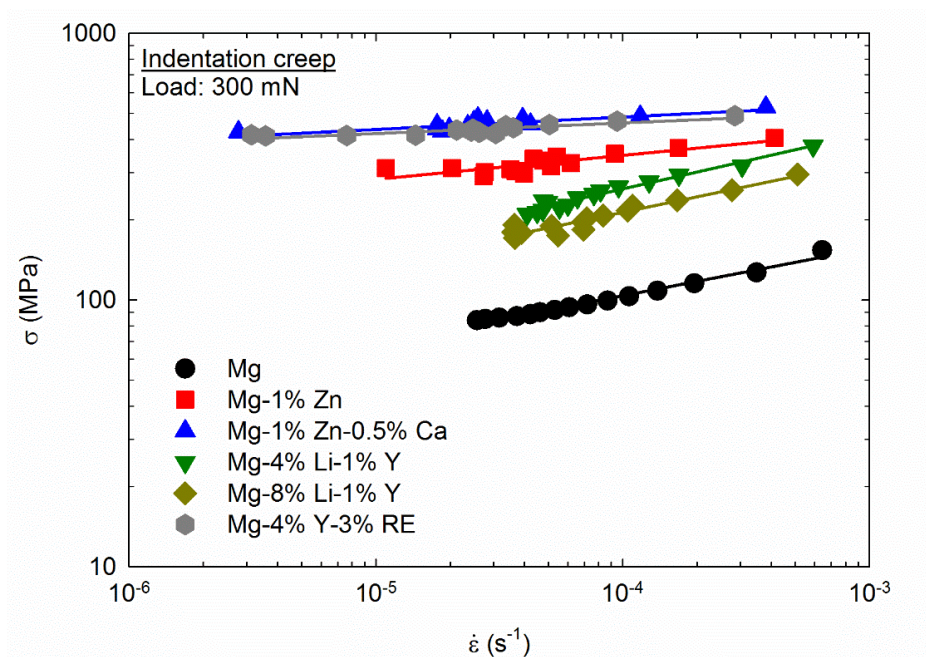


Figura 5. 6: Tensão de fluxo plotada em função da taxa de deformação dos materiais processados.

Os discos de magnésio puro e das ligas Mg-1%Zn, Mg-1%Zn-0,5%Ca, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y e Mg-4%Y-3%RE processados e imersos em solução de Hank à 37°C foram submetidos ao microtomógrafo após 8, 14, 21 e 28 dias. A liga Mg-1%Zn-0,5%Ca apresentou rápida corrosão localizada e o disco se separou em três partes em menos de 24 horas de imersão e a corrosão nesta liga não foi rastreada. A Figura 5. 7 apresenta o disco da liga Mg-1%Zn-0,5%Ca fragmentada após 24 horas de imersão. Alguns estudos relacionados às ligas Mg-Zn-Ca processadas por HPT (Gao, Guan et al. 2011, Zhang, Guan et al. 2017) mostraram corrosão uniforme em toda a superfície do material e devido a isso resultados semelhantes eram esperados neste trabalho, mas isso não aconteceu. Portanto, devido à fragmentação da amostra, o que não é desejado quando correlacionamos material/aplicação para um implante biodegradável, a liga Mg-1%Zn-0,5%Ca, neste estudo não apresentou boa resistência à corrosão quando processada por HPT.

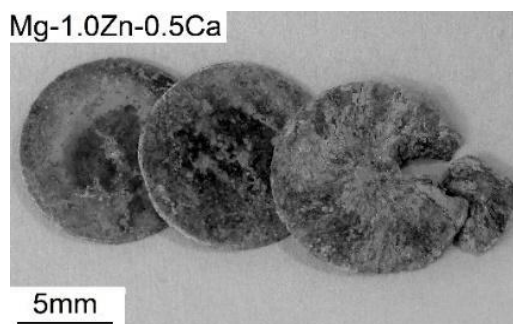


Figura 5. 7: Liga Mg-1%Zn-0,5%Ca processada por HPT após 24h de imersão na solução de Hank à 37°C.

A Figura 5. 8 mostra a aparência visual dos discos processados por HPT após diferentes tempos de imersão. Após 24 horas, o disco de Mg puro apresentou um furo localizada no meio do disco, o Mg-4%Li-1%Y produziu grande quantidade de pó branco em solução e; as ligas Mg-8%Li-1%Y e Mg-4% Y-3%RE apresentaram uma pequena trinca localizada na borda do disco. Após 8 dias, o disco de Mg puro apresentou pontos de degradação localizados em suas bordas e uma severa corrosão localizada após 21 dias. O disco da liga Mg-1%Zn apresentou visualmente uma degradação uniforme na região das bordas s do disco até 21 dias de imersão, mas com 28 dias, na metade do raio do disco, é possível visualizar uma acentuada corrosão localizada. Para a liga, Mg-4%Y-3%RE após 8 dias de imersão, um pedaço de material se desprende do disco, caracterizando uma corrosão localizada e após 21 de imersão foi observado um pite. Visualmente, a liga Mg-4%Y-3%RE parece ter apresentado um bom desempenho quando imersa em solução por 28 dias, devido ao fato de não apresentar grande perda de material. A liga Mg-4%Li-1%Y exibiu uma degradação uniforme na região de borda do disco com 8 dias de imersão. Após 14 dias foram observados pontos de corrosão localizados dos quais se intensificaram até 28 dias de imersão. Aparentemente, a liga Mg-8%Li-1%Y apresentou corrosão uniforme em sua superfície, exceto na região que apresentou uma pequena trinca com 24h de imersão, que se desprende do disco entre 21 e 28 dias de imersão.

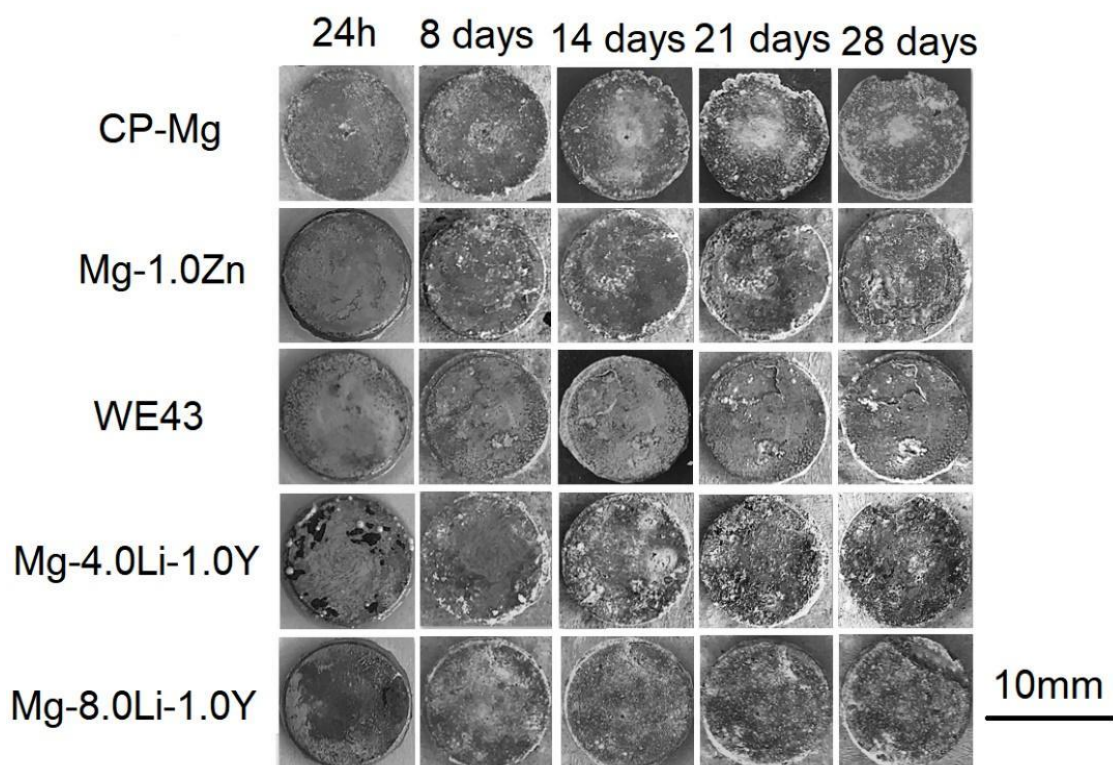


Figura 5. 8: Macrografia dos discos de magnésio puro e das ligas Mg-1%Zn, Mg-1%Zn-0,5%Ca, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y e Mg-4%Y-3%RE processadas por HPT após diferentes tempos de imersão em solução de Hank à 37°C.

Os modelos 3D reconstruídos dos discos, com a remoção dos produtos de corrosão, são apresentadas na Figura 5. 9. As imagens mostram vistas de todos os discos e seções para facilitar a visualização das características internas. Corrosão localizada próxima à borda dos discos foi observada nas ligas Mg-Li-Y e Mg-Y-RE. Alguns pontos de corrosão localizada por pite foram observados na liga Mg-4% Li-1%Y. A liga Mg-4%Y-3%RE apresentou uma corrosão localizada mais severa, da qual levou à separação de um pequeno pedaço do disco. Corrosão por pites foi observada em algumas áreas da liga Mg-1%Zn após 14 dias de imersão da qual não se propagou significativamente até 28 dias. Já para o magnésio puro, um ponto de corrosão localizada desenvolveu-se no centro do disco no estágio inicial de imersão, mas não se desenvolveu significativamente até 28 dias. O magnésio puro também apresentou uma corrosão mais rápida perto da borda do disco.

Immersion tests

Medium: Hank's solution

T = 37 °C

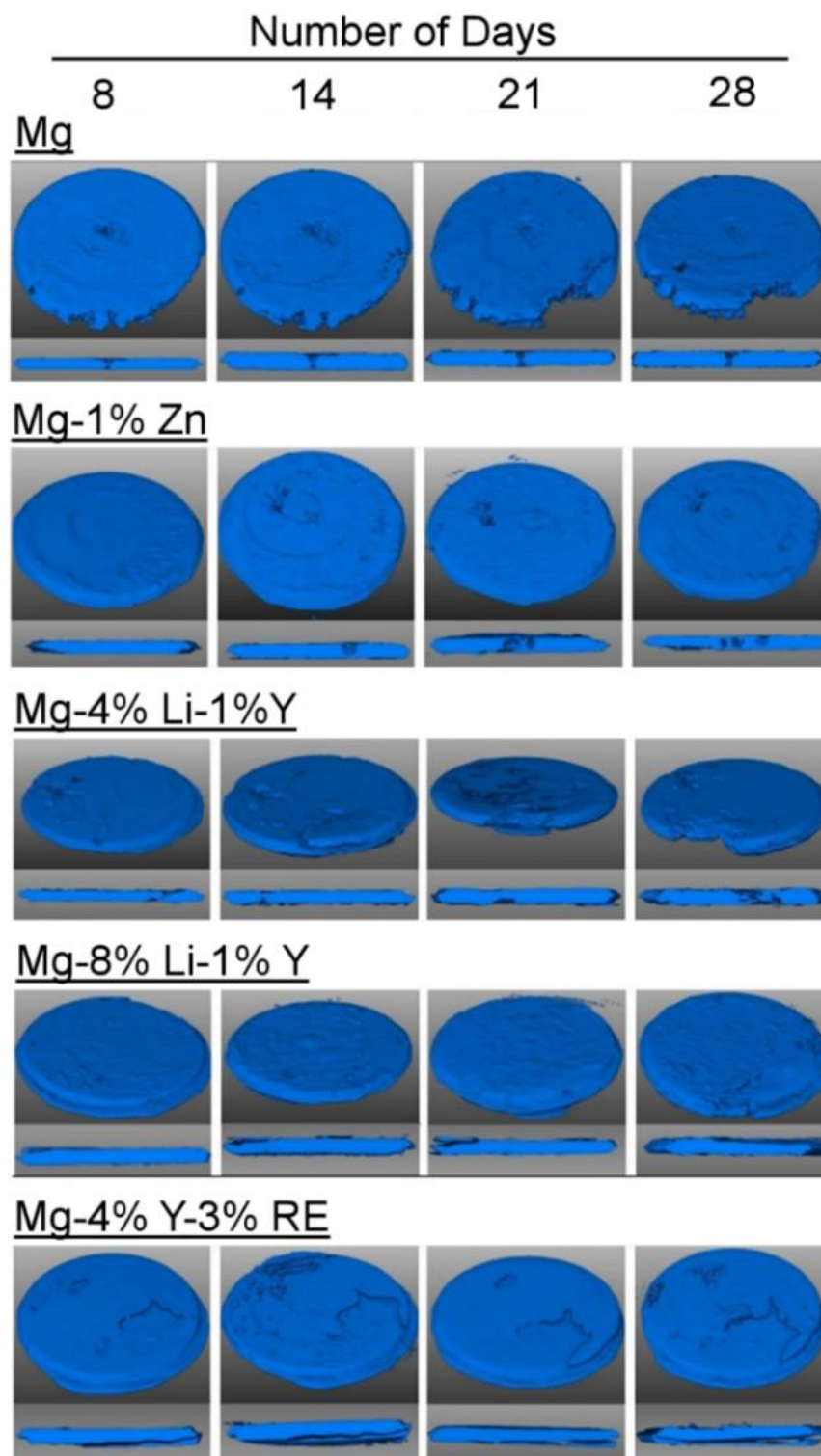


Figura 5. 9: Imagens microtomográficas de amostras dos diferentes materiais após imersão em solução de Hank. O diâmetro nominal de cada disco é de 10mm.

Após 28 dias de imersão na solução de Hank, os discos foram cuidadosamente cortados, embebidos em resina e observados no MEV. A Figura 5. 10 mostra imagens representativas dos discos e também a análise da composição química nas posições selecionadas. Produtos de corrosão razoavelmente contínuos são observados ao longo da superfície em todos os materiais. Os produtos foram divididos em uma camada interna de MgO e uma camada externa contendo elementos do meio de solução, principalmente Ca, P e Na. A formação de apatita de magnésio, com Ca e P, tem sido relatada na literatura durante a corrosão do magnésio na solução de Hank (Kuwahara, Al-Abdullat et al. 2001). Pontos de pites, com produtos de corrosão MgO foram observados nas ligas Mg-Li-Y. A liga Mg-4%Y-3%RE apresentou corrosão localizada severa. É aparente que um pedaço do disco estava se separado do volume próximo à borda da amostra. Já os discos de Mg puro e liga de Mg-1%Zn observa-se que os mesmos mantêm boa integridade apesar da presença de um pite ao longo do centro do disco de Mg puro.

Os presentes resultados mostram que o processamento por HPT aumentou significativamente a resistência das ligas de magnésio. Porém, é importante observar detalhadamente os resultados obtidos para as ligas Mg-Zn-Ca e Mg-Y-RE. A estrutura destas ligas não pareceu evoluir completamente após 5 voltas de HPT e grãos grosseiros com alta densidade de discordâncias e estrutura de subgrãos são visíveis no MET. Geralmente este número de voltas no HPT leva ao desenvolvimento de estruturas homogêneas de granulação ultrafina em ligas de magnésio. A aparente divergência é atribuída à ocorrência de deformações localizadas nessas ligas. A deformação localizada pode ser observada em amostras espessas de HPT (Sakai, Nakamura et al. 2005, Figueiredo, Aguilar et al. 2012) e em ligas de magnésio (Figueiredo, Aguilar et al. 2011, Figueiredo and Langdon 2011), dando origem a heterogeneidades na distribuição das deformações. Algumas áreas sofrem grandes deformações, ao contrário de outras áreas que sofrem menos deformação. As bordas dos discos são mais suscetíveis à ocorrência de deformação localizada.

O padrão de corrosão encontrado nas ligas Mg-Zn-Ca e Mg-Y-RE também suporta a ocorrência da deformação localizada. Essas ligas apresentavam corrosão localizada na qual a corrosão se propagou ao longo das superfícies. A corrosão foi mais severa na liga Mg-Zn-Ca e separou o disco em pedaços dentro de 24 horas após imersão na solução de Hank. A corrosão na liga Mg-Y-RE foi menos severa, mas mesmo assim

causou a separação de fragmentos próximos à borda do disco. É importante notar que estas ligas apresentaram o menor valor de sensibilidade à taxa de deformação, que é um parâmetro de grande influência no desenvolvimento da localização de deformações.

A ocorrência de deformações localizadas provoca um aumento local na taxa de deformação e, portanto, materiais com maiores valores de sensibilidade à taxa de deformação são menos suscetíveis ao desenvolvimento de localização de deformação. Pesquisas futuras devem analisar este tópico e há muitos parâmetros que podem afetar a homogeneidade da deformação durante o HPT, incluindo a proporção da amostra, a pressão de processamento e a temperatura. O recozimento pós-processamento também pode ser usado para aumentar a homogeneidade da estrutura e relatos na literatura sugerem que ele pode melhorar a resistência (Lukyanova, Martynenko et al. 2017) e a resistência à corrosão (Zhang, Guan et al. 2017) de ligas de magnésio processadas por HPT.

Para facilitar a discussão, os resultados obtidos na presente investigação estão resumidos na Tabela V. I. A tabela inclui propriedades mecânicas e taxa de corrosão, uma vez que ambas afetam o desempenho de um implante estrutural biodegradável. Assim, o magnésio puro apresenta menor dureza e tensão de fluxo em comparação com as ligas de magnésio, o que está de acordo com relatos da literatura. Este material apresenta alta sensibilidade à taxa de deformação, o que pode impedir a deformação localizada durante o processamento HPT e aumentar a ductilidade do material processado e boa resistência à corrosão. O disco de magnésio puro apresentou baixa taxa de corrosão e manteve boa integridade durante 28 dias de imersão na solução de Hank. Os presentes resultados mostram que uma pequena adição de Zn aumenta significativamente a resistência do magnésio. A liga Mg-1%Zn apresenta dureza de 90Hv e mais de 200MPa de tensão de fluxo após o processamento HPT. Este ganho de resistência não compromete significativamente a resistência à corrosão e a liga Mg-1%Zn manteve boa integridade após 28 dias de imersão na solução de Hank. Uma pequena adição de Ca a esta liga melhorou a resistência, porém comprometeu significativamente a resistência à corrosão. É interessante notar que uma taxa de corrosão de ~4,3mm/ano foi relatada em uma liga de Mg-2%Zn-0,24%Ca processada por HPT (Zhang, Guan et al. 2017) e este valor é uma ordem de grandeza maior que a taxa observada em liga pura.

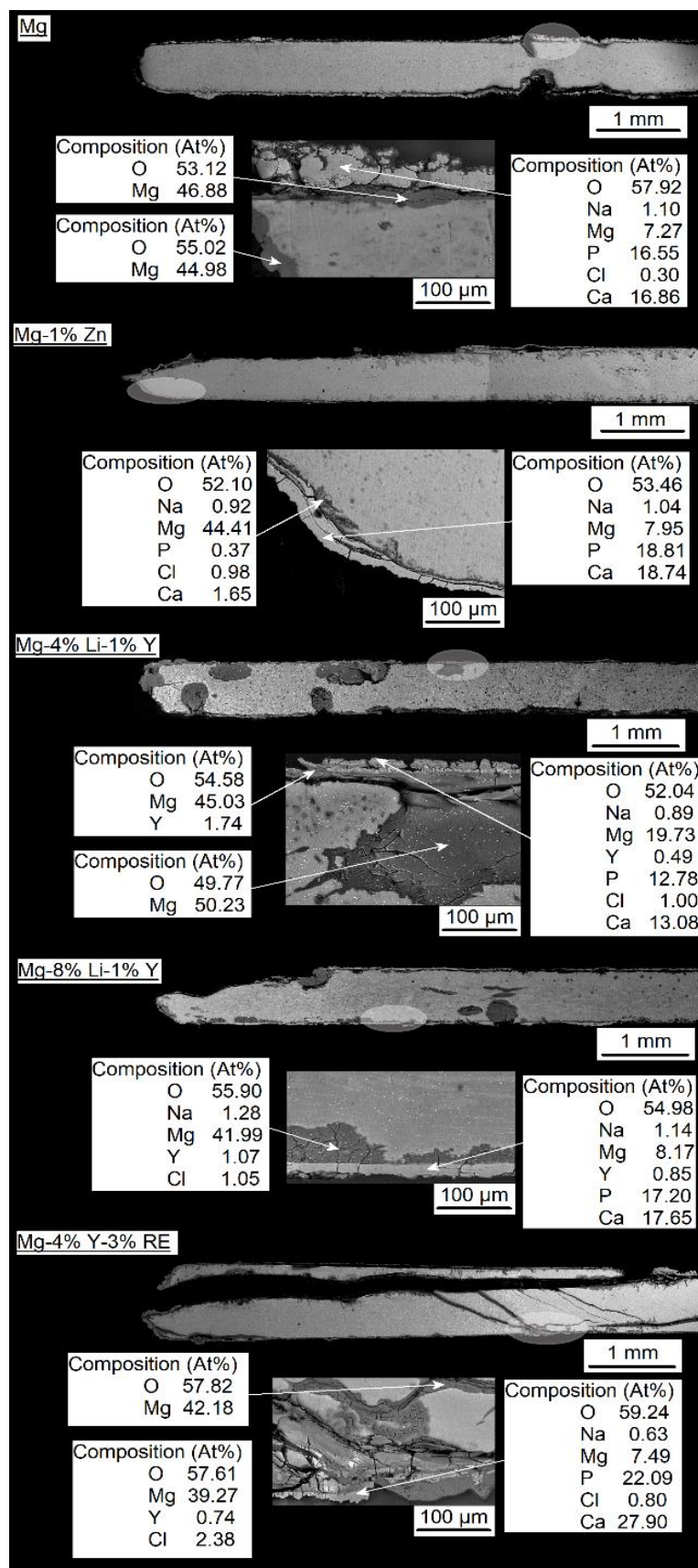


Figura 5. 10: Imagens no MEV representativas de uma seção dos discos processados após imersão em solução de Hank por 28 dias.

Tabela V. I: Resumo das propriedades mecânicas e taxa de corrosão de diferentes ligas de magnésio processadas por HPT.

Material	Hv (kgf/mm²)	Tensão de Fluxo (MPa)	<i>m</i>	Taxa de corrosão (mm/ano)
Mg	49	140	0.19	0.12
Mg-1% Zn	89	235	0.09	0.18
Mg-1% Zn-0.5% Ca	105	223	0.05	-
Mg-4% Li-1% Y	93	330	0.20	0.42
Mg-8% Li-1% Y	85	360	0.19	0.28
Mg-4% Y-3% RE	113	275	0.04	0.11

As ligas Mg-Li-Y apresentaram bom desempenho, no aspecto geral, nos presentes experimentos. As ligas Mg-4%Li-1%Y e Mg-8%Li-1%Y apresentam alta sensibilidade à taxa de deformação, o que pode melhorar a homogeneidade durante o processamento HPT, e uma estrutura homogênea de grãos ultrafinos foi observada em ambas as ligas. Estas ligas apresentaram alta resistência após o processamento por HPT e boa resistência à corrosão. Apesar da corrosão localizada observada, estas ligas mantiveram boa integridade após 28 dias de imersão na solução de Hank.

Finalmente, é importante notar que a corrosão localizada foi observada preferencialmente próximo ao centro e próximo à borda dos discos. Essas áreas estão associadas à heterogeneidade de deformação durante o HPT. O centro do disco sofre muito menos deformação do que o seu entorno devido à proximidade com o eixo de torção. As bordas dos discos estão sujeitas a efeitos de fricção devido ao contato com as bigornas. Portanto é recomendado que estas porções dos discos não sejam consideradas para a confecção de implantes. Na prática, estas áreas podem ser facilmente removidas após o processamento HPT. Devido a isso, a segunda etapa deste estudo considerou para análise da influência do tamanho de grão as amostras em formatos de semianéis nos quais as regiões de centro e borda do disco processado por HPT foram desconsiderados.

5.3 Testes mecânicos e de imersão de semianéis de magnésio em diferentes tamanhos de grãos

A microestrutura do material processado por HPT à temperatura ambiente e a temperatura de 473K (200°C) e dos materiais submetidos à tratamento térmico (TT) em diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 5. 11. Observa-se que foram alcançados uma ampla gama de tamanhos de grãos, incluindo grãos ultrafinos e grãos grosseiros de ~100 μ m. A estrutura do grão é razoavelmente equiaxial durante todo o processamento e após as diferentes condições de tratamento térmico. A fração de área cumulativa da distribuição de tamanhos de grãos é representada para os diferentes tratamentos térmicos na Figura 5. 12. Todas as amostras exibem tamanhos de grão em uma ordem semelhante de magnitude. Os tamanhos médios de grãos, considerando a fração de área, foram 0,9 μ m (HPT à temperatura ambiente), 1,1 μ m (HPT à 473K), 1,8 μ m (HPT+TT à 473K), 7,3 μ m (HPT+TT à 573K) 47 μ m (HPT+TT à 673K) e 82 μ m (HPT + TT à 773K).

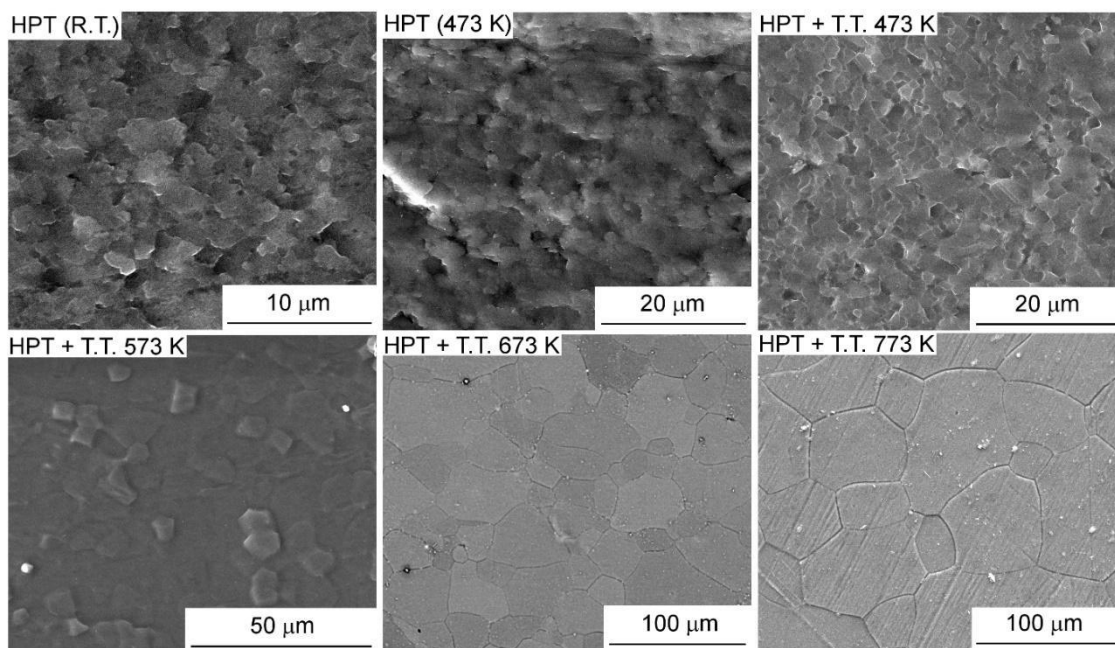


Figura 5. 11: Imagens representativas da microestrutura das diferentes amostras

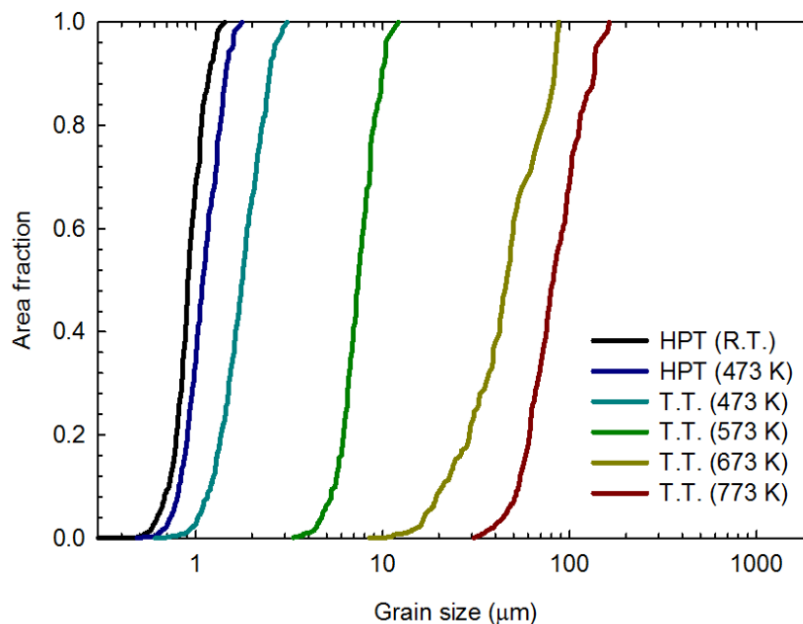


Figura 5. 12: Distribuição cumulativa da fração de área dos tamanhos dos grãos nas diferentes amostras.

As curvas tensão versus deformação obtidas nos ensaios de tração estão representadas na Figura 5. 13 para as amostras com diferentes tamanhos de grãos. As amostras com estrutura de grãos mais grosseiros (HPT + TT em 673K e 773K) exibem tensão de escoamento na faixa de 90 ~ 120MPa e endurecimento por deformação pronunciado. A amostra com um tamanho de grão de 1,8μm (HPT + TT em 443K) exibe a tensão de escoamento máxima de 152MPa, e um refinamento de grão de 0,9μm por HPT sem TT amacia o material. Isto é atribuído a uma quebra na relação Hall-Petch para o magnésio puro (Somekawa and Mukai 2015, Figueiredo, Kawasaki et al. 2023) e uma mudança no mecanismo de deformação com refino de grão (Zheng, Du et al. 2020, Carvalho and Figueiredo 2023). É evidente que o refinamento do grão aumenta o alongamento do material até a fratura e um alongamento pronunciado de mais de 25% é observado na amostra com grãos ultrafinos.

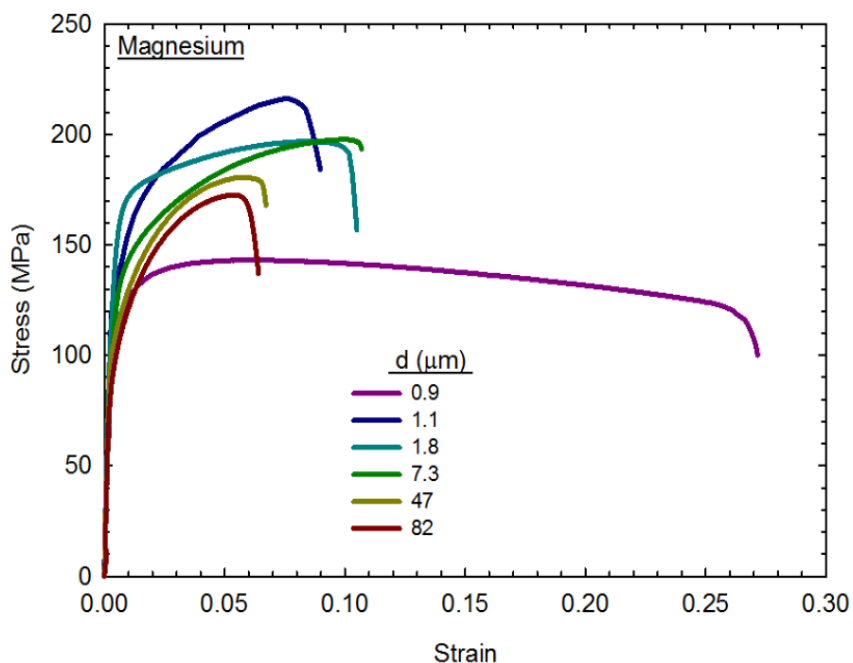


Figura 5. 13: Gráfico tensão vs. deformação para as amostras de diferentes tamanhos de grão.

É bem conhecido que o tamanho do grão, d , desempenha um papel importante no comportamento mecânico dos materiais metálicos e o papel deste parâmetro pode ser ainda mais proeminente no magnésio puro. Conseqüentemente, o refinamento do grão geralmente endurece o material metálico e uma relação linear entre o limite de escoamento e o inverso da raiz quadrada do tamanho do grão é observada na maioria dos metais (Hall 1951, Petch 1953, Figueiredo, Kawasaki et al. 2023). No entanto, sabe-se agora que o magnésio não segue uma tendência constante entre o limite de escoamento e $d^{-1/2}$. Diferentes inclinações foram relatadas para o magnésio de granulação grosseira, granulação fina e granulação ultrafina (Somekawa and Mukai 2015, Zheng, Du et al. 2020). A transição entre o regime de grãos grosseiros e finos foi atribuída primeiro à deformação controlada por maclação e por último ao deslizamento das discordâncias através do deslizamento do contorno de grão (Carvalho and Figueiredo 2023).

Os presentes resultados concordam com os dados da literatura e diferentes tendências são representadas na Figura 5. 14, que mostra a tensão de escoamento plotada em função de $d^{-1/2}$. Dados da literatura (Zheng, Du et al. 2020) também são mostrados para comparação. Assim, a tensão de escoamento aumenta com a diminuição do tamanho do grão para $\sim 1,5\mu\text{m}$ e o refino de grão adicional causa um amaciamento no magnésio

puro. É aparente que tensões de escoamento de ~150MPa podem ser alcançadas na faixa de tamanho de grão de 1,5 μm ~ 3 μm . Isto confirma a capacidade de refino de grão para melhorar a resistência do magnésio.

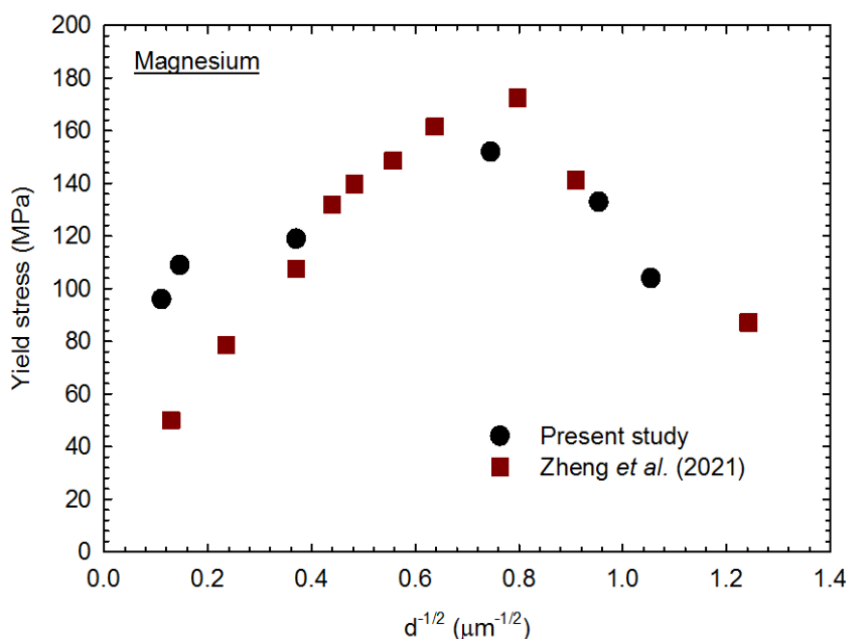


Figura 5. 14: Tensão de escoamento plotada em função do inverso da raiz quadrada do tamanho do grão. Dados da literatura também são mostrados para comparação (Zheng, Du et al. 2020).

O refino do grão afeta não apenas a resistência do magnésio, mas também a ductilidade. Uma tendência de aumento da ductilidade com refino de grão até alguns microns foi revelada para magnésio puro e para a maioria das ligas de magnésio (Carvalho and Figueiredo 2023). Embora a ductilidade tenha uma tendência a diminuir com o refino adicional do grão na faixa ultrafina ($d < 1\mu\text{m}$) para a maioria das ligas, o magnésio puro e alguns sistemas de liga apresentam um aumento ainda mais pronunciado na ductilidade nesta faixa. Na verdade, alongamentos superiores a 100% foram relatados em magnésio puro de granulação ultrafina (Figueiredo, Sabbaghianrad et al. 2017) e liga de Mg-Li (Edalati, Masuda et al. 2017) e liga de Mg-Mn de granulação fina (Somekawa, Kinoshita et al. 2017).

Os presentes resultados confirmam esta tendência e um aumento pronunciado no alongamento até a fratura é observado na amostra de granulação ultrafina. É importante

notar que alongamentos com valores altos em magnésio de granulação ultrafina são geralmente observados em taxas de deformação muito baixas de $\sim 10^{-5}\text{s}^{-1}$ (Somekawa and Mukai 2015, Figueiredo, Sabbaghianrad et al. 2017) e os presentes experimentos consideraram uma taxa de deformação mais convencional de 10^{-3}s^{-1} . Além disso, espera-se que o alongamento total seja maior em amostras de tração em miniatura, com baixa relação entre o comprimento de referência e a seção transversal, enquanto amostras com uma grande relação entre o comprimento de referência e a seção transversal foram usadas na presente investigação. Portanto, o alongamento superior a 25% observado na amostra de granulação ultrafina pode ser considerado um alongamento alto.

A Figura 5. 15a mostra a evolução do hidrogênio em função do tempo de imersão para as amostras com diferentes tamanhos de grãos. A inclinação da curva hidrogênio versus tempo é bastante semelhante para todas as amostras nas primeiras 24 horas de imersão, mas tendências diferentes são observadas depois disso. A inclinação das curvas diminui para todas as amostras, exceto para aquela amostra com granulometria mais grossa, da qual apresenta um pronunciado aumento. A inclinação das curvas está relacionada à taxa de corrosão instantânea. Assim, a Figura 5. 15b apresenta a evolução da taxa de corrosão, considerando a corrosão uniforme, em função do tempo de imersão até a obtenção de uma tendência. A taxa de corrosão observada no primeiro dia mudou significativamente com o aumento tempo de imersão para todas as amostras avaliadas. Todas as amostras exibiram taxa de corrosão na faixa de 1mm/ano a 3mm/ano nos primeiros 2 dias de imersão, mas a taxa diminuiu significativamente para todas as amostras, exceto a amostra com o tamanho de grão de $82\mu\text{m}$ (HPT + TT à 773K). Assim, para esta última amostra, o teste foi interrompido após alguns dias de imersão quando a mesma se partiu em pedaços devido à corrosão localizada. As outras amostras apresentaram taxas de corrosão inferiores a $\sim 0,5\text{mm/ano}$ após 2 semanas de imersão, sendo observado pouca variação da taxa de corrosão entre as amostras.

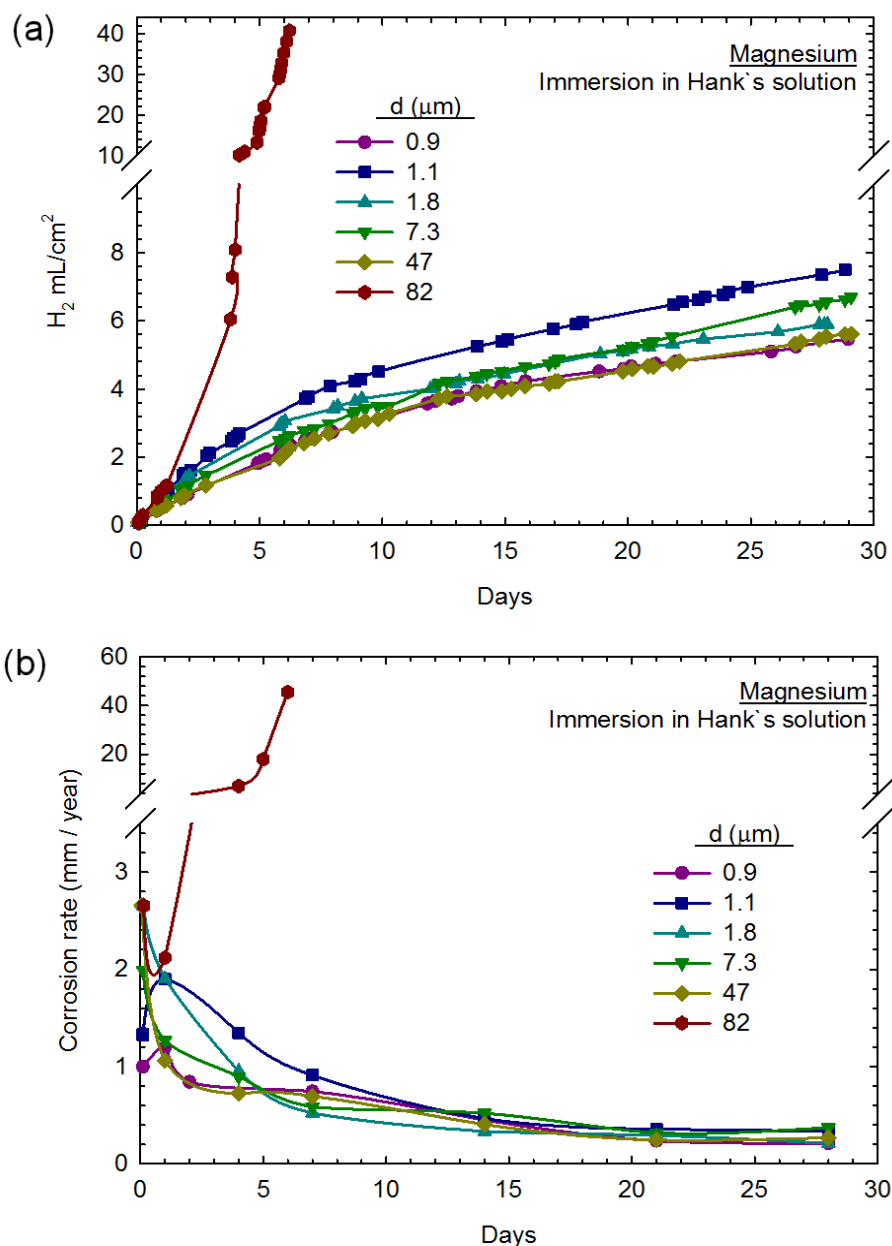


Figura 5. 15: (a) Evolução de H₂ e (b) taxa de corrosão em função do tempo de imersão para amostras com diferentes tamanhos de grãos.

Após 28 dias de imersão, todas as amostras, exceto aquela com tamanho de grão mais grosseiro, foram cuidadosamente removidas da solução de Hank e os produtos de corrosão foram observados no MEV. As amostras apresentaram características semelhantes e alguns exemplos são mostrados na Figura 5. 16 para o material com tamanho de grão de 1,8μm. Assim, a maior parte da superfície da amostra foi coberta por uma densa rede de finas estruturas semelhantes a agulhas, das quais são

observadas na Figura 5. 16a. A composição deste produto foi avaliada por EDS e o resultado é mostrado na Figura 5. 16b. Uma alta concentração de P, K e Na juntamente com Mg e O estão presentes nessa estrutura, indicando que os elementos do meio foram absorvidos durante a corrosão do magnésio puro de granulação ultrafina. A estrutura em forma de agulhas exibe uma espessura de alguns microns e comprimento de centenas de microns, e, devido à ausência de ordenação cristalina aparente, pode apresentar uma estrutura amorfa. Uma imagem detalhada é mostrada na Figura 5. 16c. Produtos de corrosão em forma de agulhas com composição semelhante foram relatados em uma liga de magnésio imersa em solução salina tamponada com fosfato (Kim, Kim et al. 2013). Observa-se que algumas áreas parecem estar livres da estrutura em forma de agulhas e que um produto de corrosão superficial rachado é revelado nessas áreas, como mostrado na Figura 5. 16d. Algumas amostras também apresentaram algumas áreas redondas não cobertas com o produto semelhante a uma agulha. Essas áreas parecem estar relacionadas à corrosão localizada, mas o seu tamanho e a profundidade não são grandes e parece que não cresceram significativamente durante o teste de longo prazo sob o ambiente corrosivo. Um exemplo é mostrado na Figura 5. 16e e as composições analisadas por EDS. Uma análise da composição nessas áreas revela alta concentração de Mg e O com menos elementos do meio absorvidos.

A Figura 5. 17 apresenta a aparência geral das bordas das amostras em formato de semianel com tamanhos de grão de 0,9, 1,1 e 7,3 μm após 28 dias de imersão. As estruturas em forma de agulhas cobrem a maior parte da superfície, mas as camadas superficiais de corrosão rachadas são observadas ao longo das bordas. No geral, as composições das camadas de produtos de corrosão são bastante semelhantes em todas as amostras com altas concentrações de elementos absorvidos do meio.

Magnesiumd = 1.8 μm

Immersion in Hank's solution for 28 days

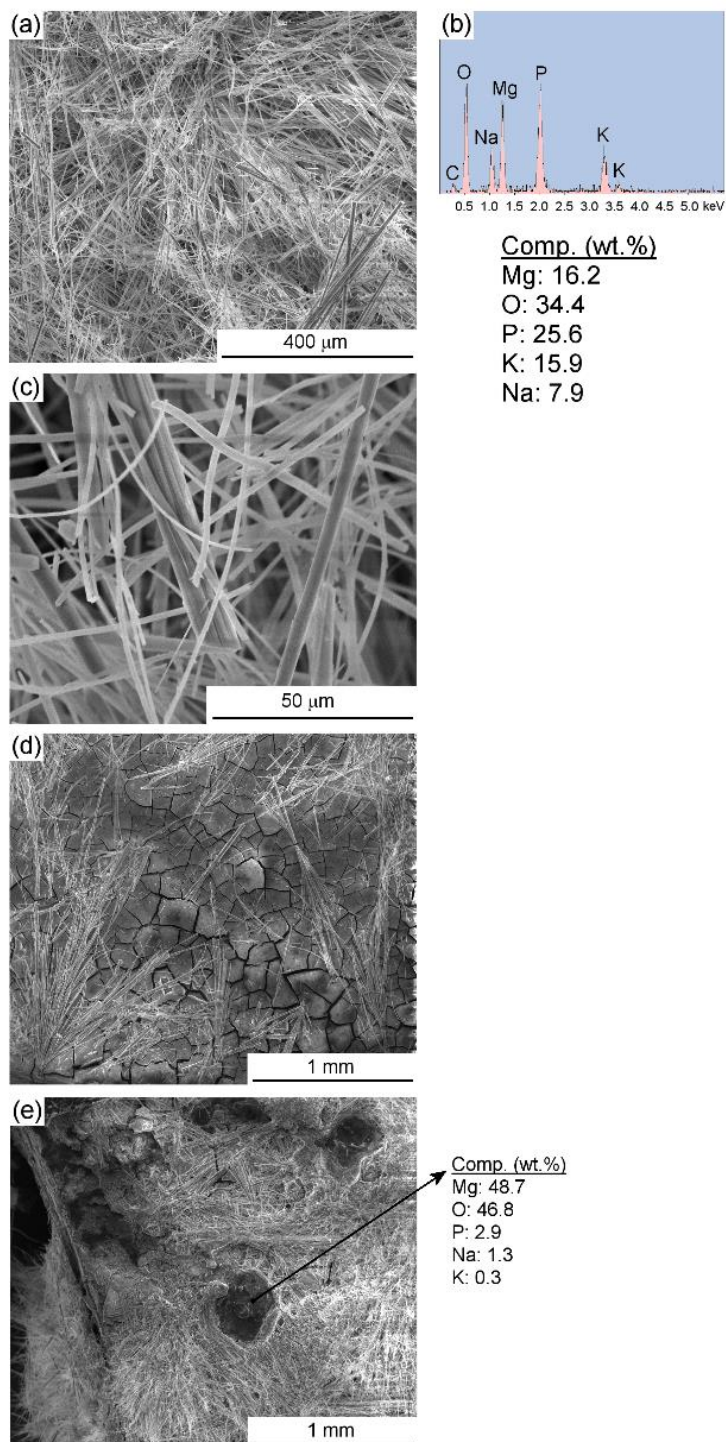


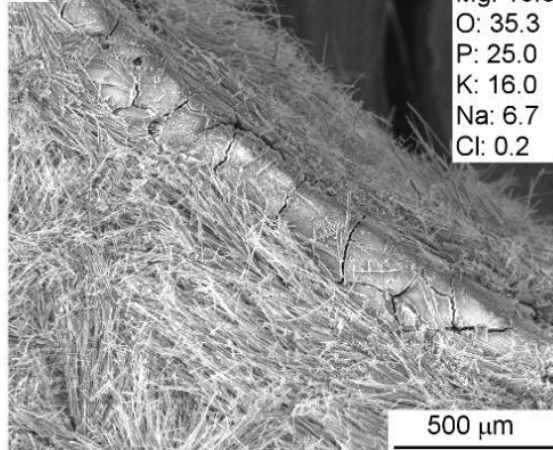
Figura 5. 16: Características do produto de corrosão observadas após 28 dias de imersão em solução de Hank da amostra com granulometria de 1,8 μm .

Magnesium

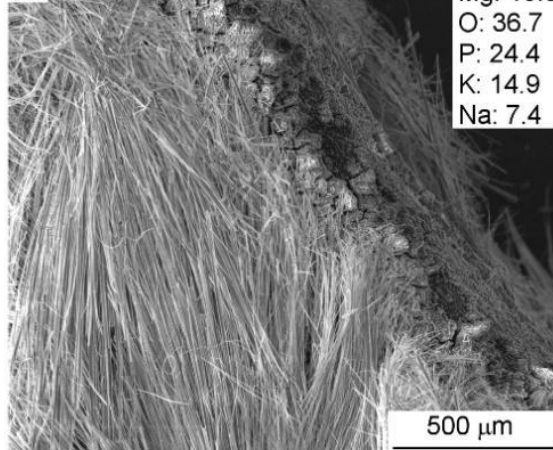
Immersion in Hank's solution for 28 days

d (μm)**Composition (wt.%)**

0.9



1.1



7.3

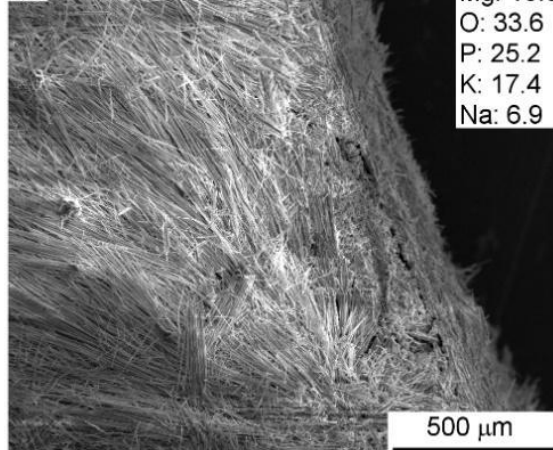


Figura 5. 17: Características do produto de corrosão observadas após 28 dias de imersão em solução de Hank das amostras com granulometria de 0,8 μm , 1,0 μm e 6,8 μm .

As seções transversais das amostras em forma de semianel também foram observadas no MEV e as imagens representativas são mostradas na Figura 5. 18. O formato inicial da seção transversal é mantido nas amostras com grãos de tamanho na faixa de 0,9 a 47 μm , mas na amostra com tamanho de grão de 82 μm ocorre uma notável redução na área e uma mudança em sua forma. Não foram observados sinais de corrosão localizada nas amostras, mas a amostra de granulação mais grosseira apresentou sinais de corrosão localizada. Imagens de maior ampliação, em locais selecionados das áreas superficiais, são mostradas juntamente com a composição química obtida por EDS. Observou-se que a camada de produto de corrosão variou em microestrutura do lado interno para o externo. A composição também variou, pois o lado interno é geralmente rico em Mg e O, com menos elementos absorvidos do meio enquanto o produto externo é mais rico em P, Na, Ca e K. Isso concorda com a observação de uma fina camada de Mg-O no produto de corrosão interno de fios de magnésio puro submetidos a testes de corrosão *in vivo*, enquanto outros elementos estão presentes no produto externo (Bowen, Drelich et al. 2014). O produto de corrosão observado na amostra com tamanho de grão de 82 μm é diferente e a composição da camada superficial envolve apenas Mg e O.

O efeito do tamanho do grão no comportamento à corrosão do magnésio não é conhecido com precisão. Em um artigo, o autor sugeriu que a densidade da corrente de corrosão aumenta linearmente com o logaritmo do tamanho de grão (Birbilis, Ralston et al. 2010). Além disso, uma tendência linear, com inclinação negativa, entre corrosão densidade de corrente e o inverso da raiz quadrada do tamanho do grão foram sugeridos para vários metais incluindo Mg (Ralston, Birbilis et al. 2010). Esses estudos consideraram a solução de NaCl como meio de corrosão e realizou testes de corrosão eletroquímica após curtos períodos de imersão. A maioria dos estudos encontrados na literatura sobre o efeito do tamanho do grão na corrosão do magnésio concluem que o refino do grão aumenta a resistência à corrosão. No entanto, a tendência exata não é bem conhecida. Os resultados deste estudo mostram apenas uma pequena influência do tamanho do grão na taxa de corrosão a longo prazo do puro magnésio na solução de Hank quando o tamanho do grão é menor que algumas dezenas de microns. Sendo importante aumentar ainda mais a quantidade de dados.

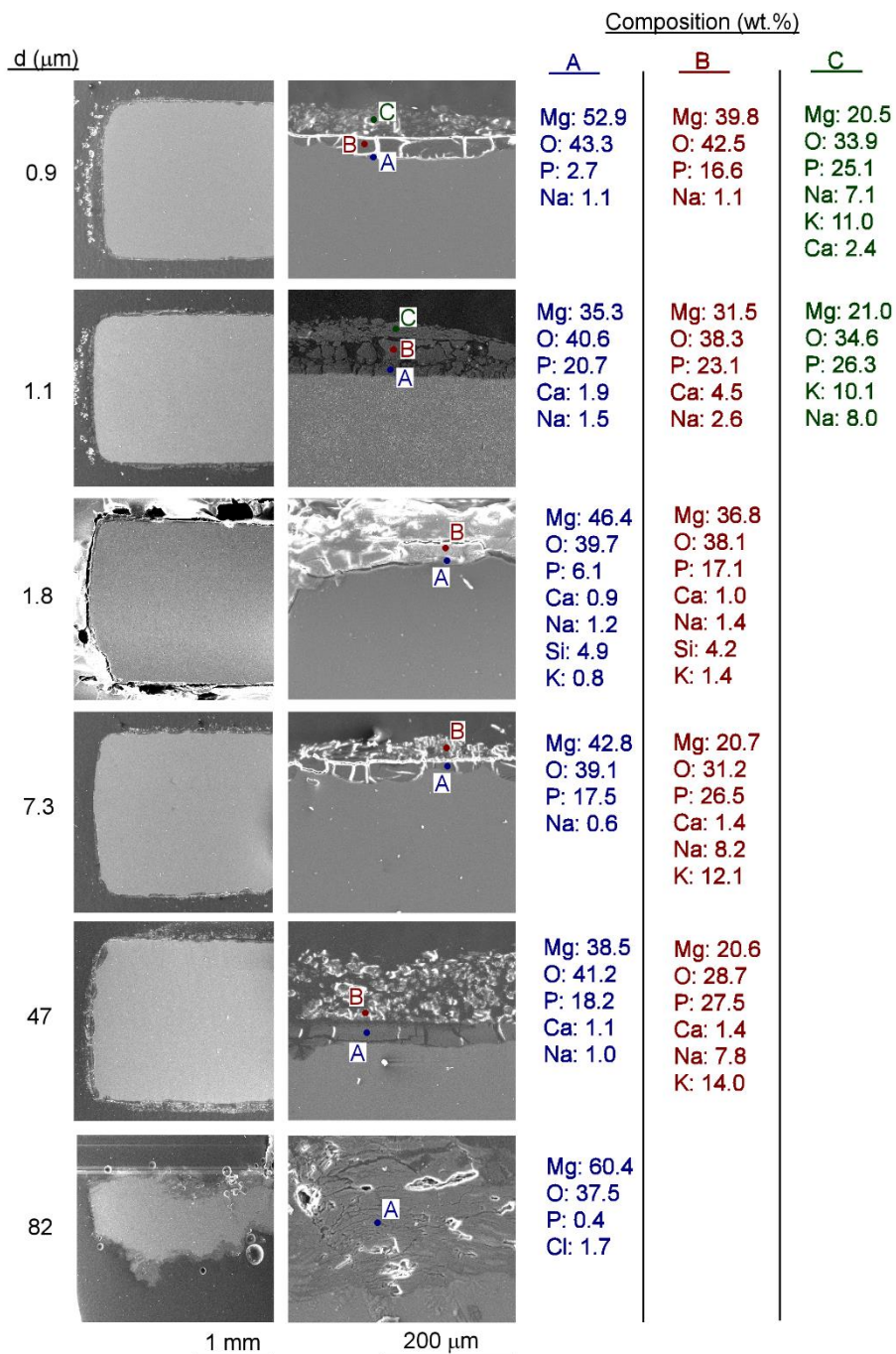


Figura 5. 18: Imagens de MEV das seções transversais das amostras após imersão na solução de Hank e a composição química das áreas selecionadas.

É difícil comparar a taxa de corrosão do magnésio com dados da literatura devido ao grande número de variáveis de teste em diferentes estudos, incluindo método de teste, meio de corrosão e tempo de imersão. Qualquer comparação com dados da literatura deve levar em conta essas diferenças. Assim, é importante coletar dados para testes de

longos períodos de imersão (pelo menos uma semana) em meios que simulam o fluido corporal. Isso significa que testes eletroquímicos de curto prazo e testes em solução de NaCl não são considerados. A Figura 5. 19 mostra a taxa de corrosão para magnésio puro plotada em função do tamanho do grão. A análise desses dados sugere uma tendência, com alguma dispersão, de aumentando a taxa de corrosão com o aumento do tamanho do grão. É interessante notar que taxa de corrosão para todos os dados com tamanhos de grãos menores que algumas dezenas de microns é limitada a menos de 1mm/ano, enquanto muitos dados de amostras com tamanhos de grãos maiores que 100 μ m exibem taxas de corrosão maior que 1mm/ano.

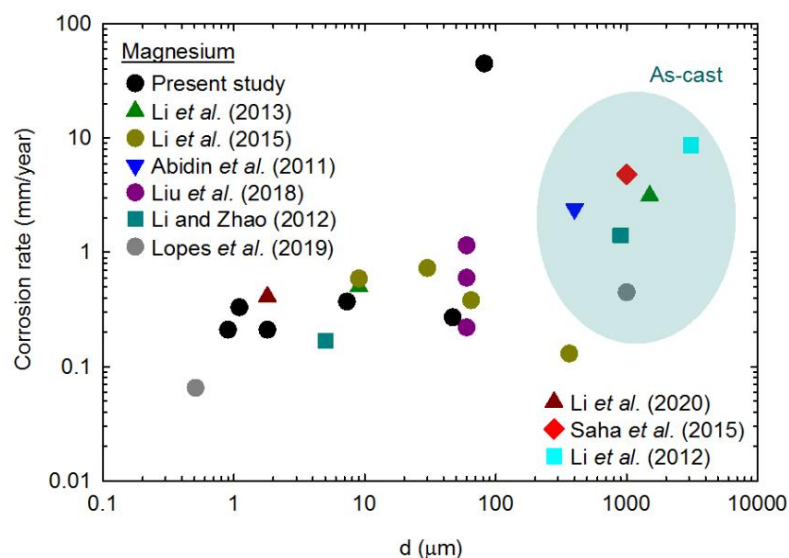


Figura 5. 19: Taxa de corrosão relatada no magnésio puro durante testes de imersão de longo período plotados em função do tamanho do grão. Dados da literatura (Abidin, Martin et al. 2011, Li, Guo et al. 2012, Li and Zhao 2012, Li, Huang et al. 2013, Li, Zhou et al. 2015, Saha, Roy et al. 2015, Liu, Gebresellasie et al. 2018, Lopes, Silva et al. 2019, Li, Liu et al. 2020) também são mostrados. O tamanho do grão foi estimado para alguns dados (Abidin, Martin et al. 2011, Li and Zhao 2012)

Os presentes resultados sugerem que não há uma tendência clara entre o tamanho do grão e a taxa de corrosão, enquanto os dados da Figura 5. 19 indicam vagamente um aumento na taxa de corrosão com o aumento do tamanho do grão. Por isso é importante analisar profundamente os dados. A maioria dos dados para grãos grosseiros na Figura 5. 19 estão relacionados a uma condição de material fundido (destacados em azul), enquanto que as amostras de granulação fina foram processadas por métodos termomecânicos. Existem relatos na literatura que fornecem informações sobre o

material e as condições de processamento, mas não avaliam o tamanho do grão. Assim, um resumo dos relatórios em que a taxa de corrosão foi avaliada *in vitro* após longos períodos de tempo de imersão ou *in vivo* são dados na Tabela V. II para diferentes métodos de processamento. É evidente que rápidas taxas de corrosão são relatadas em peças fundidas de magnésio. Taxas iguais ou superiores a 1mm/ano são relatadas para esta condição. Por outro lado, taxas muito lentas são relatadas em magnésio forjado processado por laminação, extrusão, ECAP ou HPT.

Tabela V. II: Resumo das taxas de corrosão em magnésio puro submetido a testes de imersão de longo período em meios que simulam fluidos corporais. Fonte: (Medeiros, Lopes et al. 2024).

Processamento	Condições de teste	Taxa de corrosão (mm/ano)	Ref.
Fundido	Evolução de H ₂ por 240 horas em solução de Hank	2.4	(Abidin, Martin et al. 2011, Zainal Abidin, Martin et al. 2011)
Fundido	Perda de volume após 30 dias <i>in vivo</i>	1.0	(Zainal Abidin, Rolfe et al. 2013)
Fundido	Perda de massa após 32 dias em solução de Hank	4.82	(Saha, Roy et al. 2015)
Fundido	Perda de massa após 10 dias em solução de Hank	8.7	(Li, Guo et al. 2012)
Fundido	Evolução de H ₂ por 21 dias em solução de Hank	3.1	(Li, Huang et al. 2013)
Fundido	Evolução de H ₂ por 14 dias em solução de Hank	1.7	(Silva, Camara et al. 2021)
Lingote Recozido	Perda de massa após 21 dias em solução SBF	2.5	(Wang, Wei et al. 2008)
Laminado	Perda de massa após 30 dias em solução de Hank	0.14	(Chen, Chen et al. 2017)
Laminado	Evolução de H ₂ por 14 dias em solução de Hank	0.15	(Silva, Camara et al. 2021)
Extrudado	Perda de massa após 30 dias em solução de Hank	0.6	(Liu, Gebresellasi et al. 2018)

Processamento	Condições de teste	Taxa de corrosão (mm/ano)	Ref.
Extrudado	Perda de volume após 30 dias em solução de Hank	1.15	(Liu, Gebresellasie et al. 2018)
Extrudado	Evolução de H ₂ por 14 dias em solução de Hank	0.22	(Liu, Gebresellasie et al. 2018)
Extrudado	Evolução de H ₂ por 16 dias em solução de Hank	0.17	(Li and Zhao 2012)
ECAP	Evolução de H ₂ por 21 dias em solução de Hank	0.51	(Li, Huang et al. 2013)
ECAP	Evolução de H ₂ por 14 dias em solução de Hank	0.23	(Silva, Camara et al. 2021)
ECAP	Perda de volume após 24 dias <i>in vivo</i>	0.55	(Li, Liu et al. 2020)
HPT	Evolução de H ₂ por 14 dias em solução de Hank	0.04	(Silva, Camara et al. 2021)
HPT	Perda de volume após 28 dias em solução de Hank	0.12	(Medeiros, Carvalho et al. 2023)
HPT	Perda de volume após 24 dias <i>in vivo</i>	0.41	(Li, Liu et al. 2020)
HPT	Evolução de H ₂ por 28 dias em solução de Hank	0.21	Esse estudo
HPT + T.T.	Evolução de H ₂ por 28 dias em solução de Hank	0.21~0.37	Esse estudo

Embora possa ser intuitivo tentar encontrar uma relação geral entre a taxa de corrosão e o tamanho de grão, é interessante considerar diferentes análises para o magnésio fundido e forjado. Os lingotes de magnésio podem conter defeitos de fundição, como segregações e porosidade, e a estrutura do grão pode não ser homogênea. Isso pode afetar negativamente a resistência à corrosão. O processamento termomecânico pode melhorar a homogeneidade da microestrutura e, portanto, aumentar a resistência à corrosão. Existem muitos relatos de corrosão localizada em magnésio fundido (Wang, Wei et al. 2008, Abidin, Martin et al. 2011, Li and Zhao 2012, Silva, Camara et al. 2021), enquanto os presentes resultados mostram evidências de corrosão em magnésio de granulação fina. A camada de produto de corrosão em magnésio fundido submetido a corrosão localizada contém principalmente Mg e O (Li and Zhao 2012, Silva, Camara et

al. 2021) enquanto o produto da camada externa das amostras que apresentaram corrosão generalizada no presente estudo, contém quantidades de elementos absorvidos do meio. Assim, é razoável considerar diferentes mecanismos de corrosão para o magnésio fundido e forjado e o tamanho do grão com ou sem processamento termomecânico podem afetar cada mecanismo de maneira diferente.

Foi relatado (Han, Lee et al. 2012) que o processamento por extrusão diminui significativamente a taxa de corrosão do magnésio fundido. O magnésio fundido de granulação grosseira apresenta corrosão preferencial por pites, da qual se propaga ao longo dos planos basais (0001). O refino de grão reduziria o comprimento disponível para a rápida propagação da corrosão, uma vez que os contornos de grão funcionariam como barreiras (Han, Lee et al. 2012). Também foi sugerido que o refino de grão reduz o comprimento entre o interior do grão (cátodo) e os contornos do grão (ânodo) de tal forma que o produto de corrosão cubra toda a superfície evitando o desenvolvimento de corrosão localizada (Miyamoto, Yuasa et al. 2019). Isto significa que o refino de grão pode induzir uma aparência pseudo-uniforme no comportamento de corrosão em materiais que apresentam corrosão localizada quando o tamanho do grão é grosseiro. Essas explicações estão de acordo com a presente análise que considera que o refino de grão muda o comportamento de corrosão e aumenta a resistência à corrosão no magnésio. Se os dados do magnésio fundido forem removidos da Figura 5. 19, a tendência de aumento da taxa de corrosão com o aumento do tamanho do grão torna-se menos claro. Os presentes resultados não mostram nenhum efeito claro no tamanho do grão na taxa de corrosão no regime de granulometria fina, o que concorda com a falta de tendência relatada para testes em amostras de magnésio processadas por ECAP em diferentes temperaturas (Li, Zhou et al. 2015). Por isso, a presente análise considera que o refino do grão desempenha um papel importante na melhoria da resistência à corrosão do Mg somente quando ele muda o mecanismo de corrosão localizada para corrosão uniforme. A existência de uma tendência entre a taxa de corrosão e o tamanho do grão dentro da faixa de tamanho de grão fino ainda está sob discussão e uma investigação mais aprofundada é necessária.

6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 Conclusões

1) As características estruturais, propriedades mecânicas e comportamento à corrosão do magnésio e suas ligas submetidas à SPD foram revisadas criticamente e as seguintes tendências foram destacadas:

- O mecanismo de refino dos grãos de magnésio submetido ao processamento de ECAP está associado a uma dispersão na estrutura dos grãos, o que inclui uma ampla gama de tamanhos médios e distribuições de tamanhos de grãos. O processamento por HPT é mais eficaz do que outras técnicas de processamento para refinamento de grãos e homogeneização de estrutura, embora existam alguns relatos de deformação localizada por HPT.

- As propriedades mecânicas do magnésio e suas ligas são significativamente aumentadas pelo refinamento do grão. Alta resistência e excepcional ductilidade são observadas em magnésio de granulação fina e ultrafina processado por SPD.

- Parece haver uma tendência de aumento da resistência à corrosão com a diminuição do tamanho dos grãos no magnésio e suas ligas. A maioria dos estudos relata melhor resistência à corrosão após o processamento por SPD. Os relatos de diminuição da resistência à corrosão após SPD estão principalmente relacionados a amostras processadas por ECAP nas quais a estrutura do grão não foi significativamente refinada e/ou a estrutura do grão era heterogênea.

- As melhores combinações de maior resistência mecânica e resistência à corrosão são observadas em magnésio e ligas processadas por HPT. Há também relatos de uma tendência reduzida para corrosão localizada no magnésio processado por HPT.

2) Para o Magnésio puro e as ligas de Mg-1%Zn, Mg-1%Zn-0,5%Ca, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y e Mg-4%Y-3%RE processadas por HPT, as propriedades mecânicas e o comportamento de corrosão foram avaliados. As seguintes conclusões podem ser extraídas deste estudo:

- As ligas Mg-1%Zn-0,5%Ca e Mg-4%Y-3%RE exibem baixa sensibilidade à taxa de deformação e são propensas a deformação localizada durante o HPT. O refinamento do grão não foi homogêneo e ocorreu localização severa da corrosão.

- O magnésio puro apresenta boa resistência à corrosão e mantém boa integridade após 28 dias de imersão em solução de Hank. As ligas Mg-1%Zn, Mg-4%Li-1%Y e Mg-8% Li

1%Y apresentam alta resistência mecânica e mantêm a integridade após 28 dias de imersão na solução de Hank, apesar de alguns pontos de corrosão localizada nas ligas Mg-Li-Y.

- A corrosão localizada ocorre preferencialmente perto do centro e as bordas dos discos processados por HPT, pois essas áreas estão associadas à heterogeneidade da deformação. Sendo recomendado que essas áreas sejam removidas dos discos após o processamento.

3) Para a avaliação dos semianéis de magnésio puro processados por HPT em diferentes temperaturas e submetidos à tratamento térmico em diferentes temperaturas para produzir amostras com diferentes tamanhos de grãos. As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de tração e corrosão e o comportamento foi avaliado por testes de imersão de longo período na solução de Hank. As seguintes conclusões foram tiradas.

- O limite de escoamento e a ductilidade são afetados pelo tamanho do grão e os resultados estão de acordo com recentes relatos na literatura. Tensões de escoamento na faixa de ~150MPa e alongamentos de até 25% podem ser obtidos controlando o tamanho do grão.

- Todas as amostras apresentam taxas de corrosão bastante semelhantes após imersão na solução de Hank por 1 a 2 dias. A partir daí, a evolução da taxa de corrosão depende da estrutura do grão da amostra. Estruturas de granulação fina e ultrafina apresentam uma queda significativa na taxa de corrosão com o aumento do tempo de imersão enquanto a amostra da estrutura de grãos mais grosseiros exibe um aumento pronunciado na taxa de corrosão que leva à falha prematura.

- As taxas de corrosão de amostras com tamanho de grão na faixa de 0,9 ~ 47 μ m tendem a se estabilizar em 0,21 ~ 0,37mm/ano. Essas taxas de corrosão são significativamente mais lentas do que aquelas relatadas na literatura para o magnésio fundido. O efeito da estrutura do grão na taxa de corrosão é atribuído a uma mudança no mecanismo de corrosão de corrosão localizada (granulação grossa) para uma corrosão uniforme (grão fino e ultrafino).

6.2 Contribuições originais:

Uma profunda revisão da literatura do magnésio e suas ligas processadas por HPT e ECAP com uma análise crítica sobre a relação entre tamanho de grão e taxa de corrosão do magnésio foi realizada, gerando importantes tabelas e gráficos dos quais foram publicados.

Na revisão de literatura realizada antes e durante a execução desta pesquisa, não foram encontrados trabalhos semelhantes a análise de algumas ligas de magnésio processadas por HPT imersas por longos períodos de tempo em solução de Hank e a taxa de corrosão calculada através da técnica de microtomografia de raios X. Com essa pesquisa foi possível avaliar e comparar diretamente a influência do processamento por HPT sobre o comportamento mecânico e a resistência a corrosão em solução de Hank, de amostras de ligas de magnésio Mg-1%Zn, Mg-4%Li-1%Y, Mg-8%Li-1%Y quando imersas por longos períodos de tempo e avaliadas através da tomografia de raios X.

Estudos anteriores sobre o efeito do tamanho do grão na corrosão do magnésio puro são baseados em soluções salinas, em testes eletroquímicos dos quais geralmente são realizados após curtos períodos de imersão e a maioria dos trabalhos estudam apenas materiais de granulação grossa e fina (e não um espectro de tamanhos de grãos), sendo que os tamanhos mínimos de grão envolvidos são tipicamente maiores que 1 μ m. Essas condições não são apropriadas para avaliar o desempenho para aplicações biológicas e não são capazes de revelar tendências de longo prazo. Com isso, na literatura, há uma deficiência de testes de longo prazo em magnésio puro com uma ampla gama de tamanhos de grão utilizando uma solução que simule o fluido corporal como meio. Este estudo avaliou as propriedades mecânicas e o comportamento da corrosão durante testes de longo prazo em magnésio puro com uma ampla gama de tamanhos de grão usando a solução de Hank como meio. É mostrado que o tamanho do grão desempenha um papel importante não apenas nas propriedades mecânicas, mas também na corrosão.

6.3 Sugestões para trabalhos futuros:

- Usinar implantes de magnésio processados por SPD (Chapas, parafusos, fios).

- Realizar testes de corrosão *in vitro* de implantes feitos de magnésio processado por SPD.
- Avaliar a resistência mecânica de implantes feitos de magnésio processado por SPD após diferentes períodos de tempo de imersão em meio fisiológico.
- Estudar a degradação do magnésio e suas ligas utilizando um microtomógrafo de maior resolução.
- Estudar a degradação dos implantes usinados utilizando microtomografia associado com um software de simulação por elementos finitos para estudar a variação da resistência mecânicas ao longo do período de imersão.
- Realizar testes de degradação *in vivo* dos implantes usinados que apresentaram os melhores resultados nos testes *in vitro*.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbaschian, R., et al. (2010). Physical metallurgy principles, Cengage Learning Stamford.

Abidin, N. I. Z., et al. (2011). "Corrosion of high purity Mg, AZ91, ZE41 and Mg₂ZnO.₂Mn in Hank's solution at room temperature." Corrosion Science **53**(3): 862-872.

Ahmadkhaniha, D., et al. (2018). "Effect of high-pressure torsion on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of cast pure Mg." Journal of Materials Science **53**(24): 16585-16597.

Angrisani, N., et al. (2016). "Biocompatibility and degradation of LAE442-based magnesium alloys after implantation of up to 3.5 years in a rabbit model." Acta biomaterialia **44**: 355-365.

Birbilis, N., et al. (2010). "Grain character influences on corrosion of ECAPed pure magnesium." Corrosion Engineering, Science and Technology **45**(3): 224-230.

Bowen, P. K., et al. (2014). "Magnesium in the murine artery: Probing the products of corrosion." Acta biomaterialia **10**(3): 1475-1483.

Brunner, P., et al. (2021). "Influence of high-pressure torsion deformation on the corrosion behaviour of a bioresorbable Mg-based alloy studied by positron annihilation." Biomaterials Science **9**(11): 4099-4109.

Cai, S., et al. (2012). "Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg–Zn alloys." Materials Science and Engineering: C **32**(8): 2570-2577.

Carvalho, A. P. and R. B. Figueiredo (2023). "An overview of the effect of grain size on mechanical properties of magnesium and its alloys." Materials Transactions **64**(7): 1272-1283.

Carvalho, A. P., et al. (2022). "Using plane strain compression test to evaluate the mechanical behavior of magnesium processed by HPT." Metals **12**(1): 125.

Chen, J., et al. (2017). "Correlation Between Microstructure and Corrosion Resistance of Magnesium Alloys Prepared by High Strain Rate Rolling." Journal of Materials Engineering and Performance **26**(10): 4748-4759.

Chen, Y., et al. (2014). "Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants." Acta biomaterialia **10**(11): 4561-4573.

Council, N. R., et al. (1989). "Recommended dietary allowances."

Davenport, A. J., et al. (2006). "Synchrotron X-ray microtomography study of the role of Y in corrosion of magnesium alloy WE43." Electrochemical and solid-state letters **10**(2): C5.

Edalati, K., et al. (2017). "Room-temperature superplasticity in an ultrafine-grained magnesium alloy." Scientific reports **7**(1): 2662.

Erne, P., et al. (2006). "The road to bioabsorbable stents: reaching clinical reality?" Cardiovascular and interventional radiology **29**: 11-16.

Ferreira, P. C., et al. (2008). "Aluminum as a risk factor for Alzheimer's disease." Revista latino-americana de enfermagem **16**: 151-157.

Figueiredo, R. B., et al. (2011). "Deformation heterogeneity on the cross-sectional planes of a magnesium alloy processed by high-pressure torsion." Metallurgical and Materials Transactions A **42**: 3013-3021.

Figueiredo, R. B., et al. (2012). "Analysis of plastic flow during high-pressure torsion." Journal of Materials Science **47**: 7807-7814.

Figueiredo, R. B., et al. (2023). "Seventy years of Hall-Petch, ninety years of superplasticity and a generalized approach to the effect of grain size on flow stress." Progress in Materials science **137**: 101131.

Figueiredo, R. B. and T. G. Langdon (2011). "Development of structural heterogeneities in a magnesium alloy processed by high-pressure torsion." Materials Science and Engineering: A **528**(13-14): 4500-4506.

Figueiredo, R. B. and T. G. Langdon (2019). "Processing Magnesium and Its Alloys by High-Pressure Torsion: An Overview." Advanced Engineering Materials **21**(1): 1801039.

Figueiredo, R. B., et al. (2020). "Effect of Numbers of Turns of High-Pressure Torsion on the Development of Exceptional Ductility in Pure Magnesium." Advanced Engineering Materials **22**(1): 1900565.

Figueiredo, R. B., et al. (2016). "The influence of grain size and strain rate on the mechanical behavior of pure magnesium." Journal of Materials Science **51**(6): 3013-3024.

Figueiredo, R. B., et al. (2017). "Evidence for exceptional low temperature ductility in polycrystalline magnesium processed by severe plastic deformation." Acta Materialia **122**: 322-331.

Friedrich, H. E. and B. L. Mordike (2006). Magnesium technology, Springer.

Gao, J., et al. (2011). "Homogeneous corrosion of high pressure torsion treated Mg–Zn–Ca alloy in simulated body fluid." Materials Letters **65**(4): 691-693.

Gholami-Kermanshahi, M., et al. (2018). "Effect of ECAP processing on corrosion behavior and mechanical properties of the ZFW MP magnesium alloy as a biodegradable implant material." Advanced Engineering Materials **20**(10): 1800121.

Gu, X., et al. (2011). "In vitro study on equal channel angular pressing AZ31 magnesium alloy with and without back pressure." Materials Science and Engineering: B **176**(20): 1802-1806.

Gu, X., et al. (2009). "In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys." Biomaterials **30**(4): 484-498.

Gusieva, K., et al. (2015). "Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying." International Materials Reviews **60**(3): 169-194.

Hall, E. (1951). "The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results." Proceedings of the Physical Society. Section B **64**(9): 747.

Hamu, G. B., et al. (2009). "The relation between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy." Journal of alloys and compounds **468**(1-2): 222-229.

Han, G., et al. (2012). "Preferred crystallographic pitting corrosion of pure magnesium in Hanks' solution." Corrosion Science **63**: 316-322.

Hänzi, A. C., et al. (2010). "On the in vitro and in vivo degradation performance and biological response of new biodegradable Mg–Y–Zn alloys." Acta biomaterialia **6**(5): 1824-1833.

Harandi, S. E., et al. (2013). "Effect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca binary alloy." Materials Research **16**: 11-18.

Hashimoto, T., et al. (2010). "Nanotomography for understanding materials degradation." Scripta Materialia **63**(8): 835-838.

Hench, L. L. (1980). "BBiomaterials." Science **208**(4446): 826-831.

Hench, L. L. (1998). "Bioceramics." Journal of the American Ceramic Society **81**(7): 1705-1728.

Hench, L. L. and I. Thompson (2010). "Twenty-first century challenges for biomaterials." Journal of the Royal Society Interface **7**(suppl_4): S379-S391.

Hermawan, H., et al. (2007). "Development of degradable Fe-35Mn alloy for biomedical application." Advanced Materials Research **15**: 107-112.

Hermawan, H., et al. (2010). "Developments in metallic biodegradable stents." Acta biomaterialia **6**(5): 1693-1697.

Hofstetter, J., et al. (2014). "High-strength low-alloy (HSLA) Mg–Zn–Ca alloys with excellent biodegradation performance." Jom **66**: 566-572.

Holzapfel, B. M., et al. (2013). "How smart do biomaterials need to be? A translational science and clinical point of view." Advanced drug delivery reviews **65**(4): 581-603.

Hort, N., et al. (2010). "Magnesium alloys as implant materials—Principles of property design for Mg–RE alloys." Acta biomaterialia **6**(5): 1714-1725.

Ilich, J. Z. and J. E. Kerstetter (2000). "Nutrition in bone health revisited: a story beyond calcium." Journal of the American college of nutrition **19**(6): 715-737.

Jiang, J., et al. (2015). "Biodegradable behaviors of ultrafine-grained ZE41A magnesium alloy in DMEM solution." Metals **6**(1): 3.

Kim, H., et al. (2013). "Enhanced corrosion resistance of high strength Mg–3Al–1Zn alloy sheets with ultrafine grains in a phosphate-buffered saline solution." Corrosion Science **74**: 139-148.

Kirkland, N., et al. (2012). "Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations." Acta biomaterialia **8**(3): 925-936.

Kirkland, N., et al. (2010). "A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys." Corrosion Science **52**(2): 287-291.

Kirkland, N. T., et al. (2011). "Performance-driven design of Biocompatible Mg alloys." Jom **63**(6): 28-34.

Kulyasova, O. B., et al. (2015). "Enhancement of the Mechanical Properties of an Mg–Zn–Ca Alloy Using High-Pressure Torsion." Advanced Engineering Materials **17**(12): 1738-1741.

Kuśnierczyk, K. and M. Basista (2017). "Recent advances in research on magnesium alloys and magnesium–calcium phosphate composites as biodegradable implant materials." Journal of biomaterials applications **31**(6): 878-900.

Kuwahara, H., et al. (2001). "Precipitation of magnesium apatite on pure magnesium surface during immersing in Hank's solution." Materials Transactions **42**(7): 1317-1321.

Langdon, T. G. (2013). "Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement." Acta Materialia **61**(19): 7035-7059.

Li, N., et al. (2012). "Comparative study on corrosion behaviour of pure Mg and WE43 alloy in static, stirring and flowing Hank's solution." Corrosion Engineering, Science and Technology **47**(5): 346-351.

Li, W., et al. (2020). "In vitro and in vivo studies on ultrafine-grained biodegradable pure Mg, Mg–Ca alloy and Mg–Sr alloy processed by high-pressure torsion." Biomaterials Science **8**(18): 5071-5087.

Li, W., et al. (2020). "In vitro and in vivo studies on pure Mg, Mg–1Ca and Mg–2Sr alloys processed by equal channel angular pressing." Nano Materials Science **2**(1): 96-108.

Li, Z., et al. (2008). "The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone." Biomaterials **29**(10): 1329-1344.

Li, Z., et al. (2013). "Microstructure, mechanical and degradation properties of equal channel angular pressed pure magnesium for biomedical application." Materials Science and Technology **29**(2): 140-147.

Li, Z. and J. Zhao (2012). "Microstructure, mechanical and degradation properties of extruded pure Mg for biomedical application." Advanced Materials Research **557**: 1231-1234.

Li, Z., et al. (2015). "Effects of ECAE processing temperature on the microstructure, mechanical properties, and corrosion behavior of pure Mg." International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials **22**: 639-647.

Liu, D., et al. (2014). "Influence of fine-grain and solid-solution strengthening on mechanical properties and in vitro degradation of WE43 alloy." Biomedical Materials **9**(1): 015014.

Liu, L., et al. (2018). "Degradation rates of pure zinc, magnesium, and magnesium alloys measured by volume loss, mass loss, and hydrogen evolution." Applied Sciences **8**(9): 1459.

Liu, Y., et al. (2016). "Mechanical properties and biocorrosion behaviour of deformed Mg–Gd–Nd–Zn–Zr alloy by equal channel angular pressing." Corrosion Engineering, Science and Technology **51**(4): 256-262.

Lopes, D. R., et al. (2019). "Cytotoxicity and Corrosion Behavior of Magnesium and Magnesium Alloys in Hank's Solution after Processing by High-Pressure Torsion." Advanced Engineering Materials **21**(8): 1900391.

Lu, Y., et al. (2016). "Three-dimensional analysis of the microstructure and bio-corrosion of Mg–Zn and Mg–Zn–Ca alloys." Materials Characterization **112**: 113-121.

Lukyanova, E., et al. (2018). "Features of in vitro and in vivo behaviour of magnesium alloy WE43." Materials Letters **215**: 308-311.

Lukyanova, E., et al. (2017). "Structure and mechanical and corrosion properties of a magnesium Mg–Y–Nd–Zr alloy after high pressure torsion." Russian Metallurgy (Metally) **2017**(11): 912-921.

Lukyanova, E., et al. (2016). "Strengthening of age-hardenable WE43 magnesium alloy processed by high pressure torsion." Materials Letters **170**: 5-9.

Ly, X., et al. (2020). "Effect of equal channel angular pressing as the pretreatment on microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation (MAO) composite coating on biodegradable Mg-Zn-Ca alloy." Surface and Coatings Technology **395**: 125923.

Martynenko, N., et al. (2020). "Improving the property profile of a bioresorbable Mg-Y-Nd-Zr alloy by deformation treatments." Materialia **13**: 100841.

Martynenko, N., et al. (2019). "Effect of equal channel angular pressing on structure, texture, mechanical and in-service properties of a biodegradable magnesium alloy." Materials Letters **238**: 218-221.

Martynenko, N. S., et al. (2021). "Rationale for processing of a Mg-Zn-Ca alloy by equal-channel angular pressing for use in biodegradable implants for osteoreconstruction." Crystals **11**(11): 1381.

Matsunoshita, H., et al. (2015). "Ultrafine-grained magnesium–lithium alloy processed by high-pressure torsion: Low-temperature superplasticity and potential for hydroforming." Materials Science and Engineering: A **640**: 443-448.

Medeiros, M. P., et al. (2023). "Using high pressure torsion to process magnesium alloys for biological applications." Journal of Materials Research and Technology **22**: 3075-3084.

Medeiros, M. P., et al. (2024). "Unveiling the Effect of Grain Size on Biodegradation of Magnesium." Advanced Engineering Materials: 2401605.

Medeiros, M. P., et al. (2023). "An overview on the effect of severe plastic deformation on the performance of magnesium for biomedical applications." Materials **16**(6): 2401.

Mei, D., et al. (2020). "Selecting medium for corrosion testing of bioabsorbable magnesium and other metals—a critical review." Corrosion Science **171**: 108722.

Minárik, P., et al. (2017). "Effect of equal channel angular pressing on in vitro degradation of LAE442 magnesium alloy." Materials Science and Engineering: C **73**: 736-742.

Minárik, P., et al. (2013). "Effect of ECAP processing on corrosion resistance of AE21 and AE42 magnesium alloys." Applied Surface Science **281**: 44-48.

Minárik, P., et al. (2015). "Evolution of corrosion resistance in the LAE442 magnesium alloy processed by ECAP." Acta Physica Polonica A **128**(4): 772-774.

Minarik, P., et al. (2015). "Interrelation of microstructure and corrosion resistance in biodegradable magnesium alloys with aluminum, Lithium and rare earth additions." Acta Physica Polonica A **128**(4): 491-496.

Miyamoto, H., et al. (2019). "Corrosion behavior of severely deformed pure and single-phase materials." Materials Transactions **60**(7): 1243-1255.

Mostaed, E., et al. (2014). "Microstructure, texture evolution, mechanical properties and corrosion behavior of ECAP processed ZK60 magnesium alloy for biodegradable applications." Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials **37**: 307-322.

Mostaed, E., et al. (2014). "Influence of ECAP process on mechanical and corrosion properties of pure Mg and ZK60 magnesium alloy for biodegradable stent applications." Biomatter **4**(1): e28283.

Mukaeva, V., et al. (2019). Mechanical properties and corrosion behavior of Mg-1Zn-0.2 Ca alloy with various grain size. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing.

Němec, M., et al. (2017). "Influence of alloying element Zn on the microstructural, mechanical and corrosion properties of binary Mg-Zn alloys after severe plastic deformation." Materials Characterization **134**: 69-75.

Öcal, E. B., et al. (2020). "Comparison of the short and long-term degradation behaviors of as-cast pure Mg, AZ91 and WE43 alloys." Materials Chemistry and Physics **241**: 122350.

Parfenov, E., et al. (2020). "Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy." Corrosion Science **163**: 108303.

Park, J. and R. S. Lakes (2007). Biomaterials: an introduction, Springer Science & Business Media.

Peron, M., et al. (2020). "The effect of Equal Channel Angular Pressing on the stress corrosion cracking susceptibility of AZ31 alloy in simulated body fluid." Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials **106**: 103724.

Petch, N. J. (1953). "The cleavage strength of polycrystals." J. Iron Steel Inst. **174**: 25-28.

Pires, A. L. R., et al. (2015). "Biomateriais: tipos, aplicações e mercado." Química nova **38**: 957-971.

Prithvirajan, S., et al. (2021). "Bio-corrosion impacts on mechanical integrity of ZM21 Mg for orthopaedic implant application processed by equal channel angular pressing." Journal of Materials Science: Materials in Medicine **32**(6): 1-13.

Radha, R. and D. Sreekanth (2017). "Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications—a review." Journal of Magnesium and Alloys **5**(3): 286-312.

Ralston, K., et al. (2010). "Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals." Scripta Materialia **63**(12): 1201-1204.

Ramesh, S., et al. (2021). "Influence of ball burnishing process on equal channel angular pressed Mg-Zn-Si alloy on the evolution of microstructure and corrosion properties." Silicon **13**: 1549-1560.

Ramesh, S., et al. (2021). "Effect of Equal Channel Angular Pressing on Properties Evaluation of Biodegradable Mg-Zn-Mn Alloy." Journal of Bio-and Tribo-Corrosion **7**(2): 69.

Saha, P., et al. (2015). "Effects of grain refinement on the biocorrosion and in vitro bioactivity of magnesium." Materials Science and Engineering: C **57**: 294-303.

Sakai, G., et al. (2005). "Developing high-pressure torsion for use with bulk samples." Materials Science and Engineering: A **406**(1-2): 268-273.

Sanchez, A. H. M., et al. (2015). "Mg and Mg alloys: how comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review." Acta biomaterialia **13**: 16-31.

Schmalz, G. and D. Arenholt-Bindslev (2009). Biocompatibility of dental materials, Springer.

Seitz, J.-M., et al. (2016). "Magnesium-based compression screws: a novelty in the clinical use of implants." Jom **68**: 1177-1182.

Sekar, P., et al. (2020). "Enhancement of resistance to galvanic corrosion of ZE41 Mg alloy by equal channel angular pressing." Materials and Corrosion **71**(4): 571-584.

Silva, C. L., et al. (2021). "Mechanical behavior and in vitro corrosion of cubic scaffolds of pure magnesium processed by severe plastic deformation." Metals **11**(11): 1791.

Silva, C. L., et al. (2017). "Effect of severe plastic deformation on the biocompatibility and corrosion rate of pure magnesium." Journal of Materials Science **52**(10): 5992-6003.

Silva, C. L., et al. (2019). "The Effect of High-Pressure Torsion on Microstructure, Hardness and Corrosion Behavior for Pure Magnesium and Different Magnesium Alloys." Advanced Engineering Materials **21**(3): 1801081.

Silva, C. L., et al. (2017). "Microstructure and hardness evolution in magnesium processed by HPT." Materials Research **20**: 2-7.

Somekawa, H., et al. (2017). "Great room temperature stretch formability of fine-grained Mg-Mn alloy." Materials Science and Engineering: A **697**: 217-223.

Somekawa, H. and T. Mukai (2015). "Hall–Petch breakdown in fine-grained pure magnesium at low strain rates." Metallurgical and Materials Transactions A **46**(2): 894-902.

Song, D., et al. (2019). "Simultaneously improving corrosion resistance and mechanical properties of a magnesium alloy via equal-channel angular pressing and post water annealing." Materials & Design **166**: 107621.

Song, D., et al. (2010). "Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution." Corrosion Science **52**(2): 481-490.

Song, D., et al. (2011). "Corrosion behaviour of bulk ultra-fine grained AZ91D magnesium alloy fabricated by equal-channel angular pressing." Corrosion Science **53**(1): 362-373.

Song, G. (2007). "Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys." Corrosion Science **49**(4): 1696-1701.

Song, G. and S. Song (2007). "A possible biodegradable magnesium implant material." Advanced Engineering Materials **9**(4): 298-302.

Song, G. L. and A. Atrens (1999). "Corrosion mechanisms of magnesium alloys." Advanced Engineering Materials **1**(1): 11-33.

Sumita, M., et al. (2004). "Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials." Materials Science and Engineering: C **24**(6-8): 753-760.

Sunil, B. R., et al. (2016). "In vitro and in vivo studies of biodegradable fine grained AZ31 magnesium alloy produced by equal channel angular pressing." Materials Science and Engineering: C **59**: 356-367.

Torbati-Sarraf, H., et al. (2019). "Electrochemical behavior of a magnesium ZK60 alloy processed by high-pressure torsion." Corrosion Science **154**: 90-100.

Torkian, A., et al. (2021). "Mechanical properties and in vivo biodegradability of Mg–Zr–Y–Nd–La magnesium alloy produced by a combined severe plastic deformation." Rare Metals **40**: 651-662.

Valiev, R. Z., et al. (2006). "Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation." Jom **58**: 33-39.

Vojtěch, D., et al. (2011). "Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation." Acta biomaterialia **7**(9): 3515-3522.

Vormann, J. (2003). "Magnesium: nutrition and metabolism." Molecular aspects of medicine **24**(1-3): 27-37.

Walker, J., et al. (2012). "Magnesium alloys: predicting in vivo corrosion with in vitro immersion testing." Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials **100**(4): 1134-1141.

Wang, H., et al. (2007). "The effect of pre-processing and grain structure on the bio-corrosion and fatigue resistance of magnesium alloy AZ31." Advanced Engineering Materials **9**(11): 967-972.

Wang, Y., et al. (2008). "Corrosion process of pure magnesium in simulated body fluid." Materials Letters **62**(14): 2181-2184.

Willbold, E., et al. (2015). "Effect of the addition of low rare earth elements (lanthanum, neodymium, cerium) on the biodegradation and biocompatibility of magnesium." Acta biomaterialia **11**: 554-562.

Windhagen, H., et al. (2013). "Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study." Biomedical engineering online **12**: 1-10.

Witte, F. (2010). "The history of biodegradable magnesium implants: a review." Acta biomaterialia **6**(5): 1680-1692.

Witte, F., et al. (2008). "Three-dimensional microstructural analysis of Mg–Al–Zn alloys by synchrotron-radiation-based microtomography." Scripta Materialia **58**(6): 453-456.

Witte, F., et al. (2010). "In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442." Acta biomaterialia **6**(5): 1792-1799.

Witte, F., et al. (2008). "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion." Current opinion in solid state and materials science **12**(5-6): 63-72.

Xin, Y., et al. (2011). "In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review." Acta biomaterialia **7**(4): 1452-1459.

Zainal Abidin, N. I., et al. (2011). "Corrosion of high purity Mg, AZ91, ZE41 and Mg₂Zn_{0.2}Mn in Hank's solution at room temperature." Corrosion science **53**(3): 862-872.

Zainal Abidin, N. I., et al. (2013). "The in vivo and in vitro corrosion of high-purity magnesium and magnesium alloys WZ21 and AZ91." Corrosion Science **75**: 354-366.

Zeng, R., et al. (2008). "Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials." Advanced Engineering Materials **10**(8): B3-B14.

Zhang, B., et al. (2011). "Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg–Zn–Ca biomedical alloys with different compositions." Materials Science and Engineering: C **31**(8): 1667-1673.

Zhang, C., et al. (2017). "The microstructure and corrosion resistance of biological Mg–Zn–Ca alloy processed by high-pressure torsion and subsequently annealing." Journal of Materials Research **32**(6): 1061-1072.

Zhang, C., et al. (2016). "Microstructures and degradation mechanism in simulated body fluid of biomedical Mg–Zn–Ca alloy processed by high pressure torsion." Materials & Design **96**: 54-62.

Zhang, J., et al. (2016). "Mechanical properties and biocorrosion resistance of the Mg–Gd–Nd–Zn–Zr alloy processed by equal channel angular pressing." Materials Science and Engineering: C **68**: 194-197.

Zhang, Y., et al. (2020). "Optimising the torsional properties and corrosion resistance of biodegradable WE43 Mg alloy by ECAP and subsequent ageing." Materials Technology **35**(7): 402-410.

Zhao, M.-C., et al. (2009). "An exploratory study of the corrosion of Mg alloys during interrupted salt spray testing." Corrosion Science **51**(6): 1277-1292.

Zheng, R., et al. (2020). "Transition of dominant deformation mode in bulk polycrystalline pure Mg by ultra-grain refinement down to sub-micrometer." Acta Materialia **198**: 35-46.

Zheng, Y. F., et al. (2014). "Biodegradable metals." Materials Science and Engineering: R: Reports **77**: 1-34.

Zong, Y., et al. (2012). "Comparison of biodegradable behaviors of AZ31 and Mg–Nd–Zn–Zr alloys in Hank's physiological solution." Materials Science and Engineering: B **177**(5): 395-401.