

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DÉBORA RIBEIRO LOPES

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM SOLUÇÃO DE HANK DE LIGAS E
COMPÓSITOS DE MAGNÉSIO SUBMETIDOS À DEFORMAÇÃO
PLÁSTICA SEVERA POR TORÇÃO SOB ALTA PRESSÃO**

**BELO HORIZONTE - MG
2020**

DÉBORA RIBEIRO LOPES

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM SOLUÇÃO DE HANK DE LIGAS E
COMPÓSITOS DE MAGNÉSIO SUBMETIDOS À DEFORMAÇÃO
PLÁSTICA SEVERA POR TORÇÃO SOB ALTA PRESSÃO**

Versão final

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Corrosão e Engenharia de Superfície

Orientadora: Vanessa De Freitas Cunha Lins

Co-orientadora: Dr^a Renata Braga Soares

BELO HORIZONTE – MG

2020

L864r

Lopes, Débora Ribeiro.

Resistência à corrosão em solução de hank de ligas e compósitos de magnésio submetidos à deformação plástica severa por torção sob alta pressão [recurso eletrônico] / Débora Ribeiro Lopes. – 2020.

1 recurso online (101 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

Coorientadora: Renata Braga Soares.

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

Bibliografia: f. 93-101.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Biomateriais - Teses. 3. Compósitos - Teses. 4. Magnésio - Teses. 5. Corrosão - Teses. 6. Torção - Teses. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. II. Soares, Renata Braga. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

“RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS E COMPÓSITOS DE MAGNÉSIO SUBMETIDOS À HPT EM SOLUÇÃO DE HANK”

Débora Ribeiro Lopes

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA.

53ª TESE APROVADA EM 26 DE FEVEREIRO DE 2021 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Isolda Costa, Usuário Externo**, em 25/02/2021, às 08:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 26/02/2021, às 12:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Braga Figueiredo, Professor Titular-Livre Magistério Superior**, em 26/02/2021, às 12:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Carlos Salvador Santos Fernandes, Usuário Externo**, em 26/02/2021, às 12:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman, Usuário Externo**, em 26/02/2021, às 12:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Braga Soares, Professora Magistério Superior - Voluntária**, em 26/02/2021, às 13:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0578399 e o código CRC 08B58923.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. Vanessa, a quem tenho a liberdade e o carinho de chamar de Vanessinha. Sempre disponível para conversar, tanto sobre questões acadêmicas quanto pessoais. Obrigada por me proporcionar tantas oportunidades de crescimento profissional, como trabalhar em projeto de consultoria para empresas, com o LOP, participar de congressos e auxiliar nas aulas práticas do laboratório.

À minha co-orientadora Dr^a Renata, que se tornou minha amiga e exemplo de dedicação. Obrigada por ter estado ao meu lado nessa caminhada me dando todo apoio possível.

À Prof. Mônica por ter me ensinado durante o mestrado a ter a disciplina e dedicação que foram fundamentais durante o doutorado. Participar das bancas de TCC na PUC e avaliar o trabalho dos alunos me ajudou a avaliar o meu próprio trabalho.

Ao Marco Antônio, meu pai na pós-graduação e grande amigo na vida. Que entre tantas coisas me ensinou que é melhor o aproximadamente agora que o exatamente nunca. Sem esse ensinamento eu estaria até hoje escrevendo minha qualificação do mestrado.

Ao Prof. Roberto que trouxe a ideia e matéria prima para esse projeto. Obrigada pela ajuda na produção dos artigos, na análise de resultados e por todo ensinamento da parte metalúrgica. Além dos conselhos sobre como preservar a sanidade mental na pós e que os bebês dão trabalho, mas que isso melhora com o tempo.

Ao Cláudio, que fez a ponte entre as engenharias Química e Metalúrgica, com quem eu fiz os primeiros testes com o magnésio. Obrigada por criar tantas soluções para as práticas e por consertar os equipamentos nos momentos mais importantes.

À Moara por realizar um trabalho complementar a esse, com os ensaios mecânicos, fundamentais para as publicações. E pelo conhecimento compartilhado que se transformou em um capítulo de livro sobre magnésio.

À Danielle pelo incentivo nos momentos mais difíceis e por me ouvir e ajudar sempre que precisei, obrigada por tanto. Um companheirismo que foi indispensável para a qualificação deste trabalho.

Ao Mário pelo companheirismo e pelos ensaios de perfilometria desse trabalho. Aos amigos Ricardo, Marcelo, Daniel, Danielle, Renata e Enil eu não tenho palavras pra agradecer o apoio nos grupos de estudo, nas minhas apresentações de treinamento e nas reuniõezinhas para comemorar aniversários e relaxar a mente.

À Fernanda secretária da pós-graduação, obrigada por todos os lembretes para matrícula e todo apoio nas questões burocráticas da universidade. Você faz um trabalho exemplar que facilita muito nossas vidas.

Ao Fernando e Alexandre técnicos de laboratório, pela disponibilidade nos momentos que eu precisei de ajuda com equipamentos e insumos, dia e noite.

Aos Pedros, meus dois alunos de iniciação científica, que eu tive a oportunidade de ensinar um pouco do que sei, e que eu vi crescerem profissionalmente. Aos alunos do LOP 2018/01, que caminharam comigo durante um semestre e me impressionaram com a dedicação em ler os artigos que eu indicava, em participar das reuniões e aprender sobre um tema tão específico. Além de terem feito a ponte com a Funed para o ensaio microbiológico. Eu ensinei, mas também aprendi muito com vocês.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pela disponibilidade dos equipamentos para a caracterização das amostras.

Ao Samuel pela ajuda na realização dos ensaios de espectroscopia de raios X.

A UFMG pela possibilidade de realização deste trabalho e por oferecer toda sua infraestrutura. A CAPES pelo auxílio financeiro.

À Marina e Sanzio pela acolhida no momento quarentena, puerpério, fim de doutorado. Vocês me ajudaram a encontrar muito mais do que a paz e a tranquilidade necessária para levar esse trabalho adiante.

Aos meus amigos, irmão, tias, primas, afilhadas e sobrinhas obrigado por tornarem minha vida mais leve e feliz.

Ao meu pai e minha mãe, que a pesar de não entenderem o que eu faço, mesmo depois de eu ter explicado diversas vezes, me apoiaram e estimularam sempre.

E por final e mais importante ao meu companheiro de vida, que esteve comigo por todos esses anos de pós-graduação, sendo meu alicerce para continuar caminhando. Muito obrigada por ter me incentivado a escrever esses agradecimentos, que me fizeram lembrar de todo caminho percorrido até aqui.

À Laura, minha filha, que engrandeceu os últimos sete meses da minha vida e ampliou o horizonte do que é amar e ser feliz.

Dedico este trabalho
aos meus pais Sidney e Marly,
às minhas tias Márcia e Lúcia,
ao meu marido Felipe e minha filha Laura,
pelo amor e apoio.

"Não há tempo para o desespero,
não há lugar para autopiedade,
não há necessidade de silêncio,
não há espaço para o medo.

Nós falamos, escrevemos, fazemos linguagem.

É assim que as civilizações curam.

Eu sei que o mundo está ferido e sangrando,
e embora seja importante não ignorar sua
dor, também é crítico se recusar a sucumbir
à sua malevolência. Como o fracasso, o caos
contém informações que podem levar ao
conhecimento - até à sabedoria."

Toni Morrison

RESUMO

Para viabilizar o uso do magnésio em implantes bioabsorvíveis, faz-se necessário reduzir a taxa de corrosão desse material. Visando melhorar essas características são realizados estudos em duas frentes de trabalho, o desenvolvimento de novos compósitos de magnésio e o uso de diferentes técnicas de processamento, como os processamentos por deformação plástica severa, SPD (*Severe Plastic Deformation*). O objetivo deste trabalho é estudar o efeito do processamento por torção sob alta pressão, *High Pressure Torsion* (HPT) na resistência à corrosão do magnésio puro, de algumas ligas comerciais e compósitos a base de magnésio em fluido corporal sintético HBSS (*Hank's Balanced Salt Solution*). Para isso, amostras de magnésio comercialmente puro, ligas AZ31, AZ91, ZK60 e compósito de Mg e hidroxiapatita (MgHA) foram processados por deformação plástica severa por HPT. A resistência à corrosão foi estudada por meio de ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica anódica, EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) e ensaios de evolução de hidrogênio. A caracterização dos óxidos formados na superfície das amostras e o estudo dos aspectos morfológicos do processo corrosivo foram realizados por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) em conjunto com EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Para avaliação da citotoxicidade, foi utilizado o teste MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2yl)-2,5difetil brometo de tetrazolina). Em solução HBSS, o Mg e as ligas Mg-Al-Zn apresentaram comportamento passivo. O processamento por HPT reduziu a densidade de corrente de passivação do Mg. Os testes de impedância eletroquímica no potencial de circuito aberto indicaram maior resistência à corrosão da liga AZ91. O processamento por HPT aumentou a resistência à corrosão do Mg e da liga AZ31. O compósito MgHA HPT apresentou maior potencial de corrosão em solução HBSS que o Mg HPT, porém, teve uma corrosão generalizada com maior corrente de corrosão. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram maior impedância para o Mg processado por HPT em relação ao compósito MgHA HPT, logo após a estabilização do OCP, e mecanismos diferentes. O compósito apresentou um comportamento indutivo a baixas frequências indicando adsorção de espécies em sua superfície ou corrosão por pite. Os testes de evolução de hidrogênio indicaram um retardo do pico de perda de massa para o compósito MgHA HPT o que é benéfico para a utilização do compósito como implante, apesar do compósito ter

apresentado maior perda de massa em relação magnésio. Foi observada a presença de hidroxiapatita na superfície do compósito após imersão em solução HBSS com o aumento da rugosidade da amostra após 60 h de imersão. O depósito de hidroxiapatita apresentou trincas e deslocamento com o tempo de imersão. A alta viabilidade celular demonstrada no ensaio de avaliação do comportamento biológico indica que a corrosão da amostra pelo meio de cultura não resultou em produtos citotóxicos. A utilização do HPT em amostras de Mg e suas ligas e para consolidar compósitos é de grande importância no estudo e desenvolvimento de novos materiais bioativos. A avaliação da resistência à corrosão desses materiais em testes *invitro* em meio HBSS mostrou que em determinadas condições o processamento pode aumentar a resistência à corrosão e modificar o mecanismo de corrosão.

Palavras-chave: Biomateriais; Compósitos; Magnésio; Corrosão; HPT.

ABSTRACT

To enable the use of magnesium in bioabsorbable implants, it is necessary to reduce the corrosion rate of this material. To improve these characteristics, studies are carried out on two work fronts, the development of new magnesium composites and the use of different processing techniques, such as the processing by severe plastic deformation, SPD (Severe Plastic Deformation). The objective of this work is to study the effect of High Pressure Torsion (HPT) on the corrosion resistance of pure magnesium, of some commercial Mg alloys and magnesium-based composites in HBSS (Hank's Balanced Salt Solution) synthetic body fluid. For this, samples of commercially pure magnesium, AZ31, AZ91, ZK60 alloys and composite of Mg with hydroxyapatite (MgHA) were processed by HPT. Corrosion resistance was studied by using electrochemical tests of anodic potentiodynamic polarization, EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) and hydrogen evolution tests. The characterization of the oxides formed on the surface of the samples and the study of the morphological aspects of the corrosive process were carried out by SEM (Scanning Electron Microscopy) in conjunction with EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). To evaluate cytotoxicity, the MTT test (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5 diphenyl tetrazoline bromide) was used. In Hank's solution, Mg and Mg-Al-Zn alloys showed passive behavior. HPT processing reduced the Mg passivation current density. Electrochemical impedance tests on the open circuit potential indicated greater resistance to corrosion of the AZ91 alloy. HPT processing increased the corrosion resistance of Mg and AZ31 alloy. The MgHA HPT composite showed greater corrosion potential in HBSS solution than Mg HPT, however, it had a generalized corrosion with a higher corrosion current. The results of electrochemical impedance spectroscopy indicated higher impedance for Mg processed by HPT in relation to the MgHA HPT composite, soon after the OCP stabilization, and different mechanisms. The composite showed an inductive behavior at low frequencies indicating adsorption of species on its surface or pitting corrosion. The hydrogen evolution tests indicated a delay in the peak of mass loss for the MgHA HPT composite, which is beneficial for the use of the composite as an implant, although the composite has presented a greater loss of mass in relation to magnesium. The presence of hydroxyapatite on the surface of the composite was

observed after immersion in HBSS solution with increased sample roughness after 60 h of immersion. The hydroxyapatite deposit showed cracks and detachment with time of immersion. The high cell viability demonstrated in the biological behavior assessment test indicates that the corrosion of the sample by the culture medium did not result in cytotoxic products. The use of HPT in samples of Mg and its alloys and to consolidate composites is of great importance in the study and development of new bioactive materials. The evaluation of the corrosion resistance of these materials in *invitro* tests in HBSS environment showed that under certain conditions the processing can increase the corrosion resistance and modify the corrosion mechanism.

Keywords: Biomaterials; Composites; Magnesium; Corrosion; HPT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do equipamento para HPT (Figueiredo e Langdon, 2011 adaptada).	28
Figura 2 – Microestrutura do Mg após diferentes processos (Silva et al., 2017 editada).	29
Figura 3 – Microestrutura após HPT a) Mg b) AZ91 c) AZ31 d) ZK60 (Claudio L.P. Silva et al., 2019, editada).	30
Figura 4 - Diagrama de Pourbaix para o Mg em água (Song et al, 2012).....	33
Figura 5 - Aspecto da amostra de Mg HPT após lixamento	40
Figura 6 - Curvas de polarização potenciodinâmica do magnésio e ligas obtidas em meio HBSS à temperatura ambiente.	42
Figura 7 – Caracterização das superfícies após ensaios de polarização.....	44
Figura 8 - Diagrama de Nyquist do magnésio e ligas obtidas em meio HBSS à temperatura ambiente.	45
Figura 10 – Superfície das amostras após os ensaios de EIE para o CP-Mg e as ligas AZ31, AZ91 e ZK60 antes e após HPT.	46
Figura 11 - Ilustração Esquemática do Teste de Evolução de Hidrogênio.	50
Figura 12 - Superfície da amostra preparada para os testes eletroquímicos e análise de EDS.	53
Figura 13 - Estrutura dos grãos da matriz do compósito MgHA HPT.....	54
Figura 14 – Potencial de circuito aberto em função do tempo para Mg HPT e MgHA HPT em HBSS.	55
Figura 15 - Curvas de polarização das amostras Mg HPT e MgHA HPT em meio de HBSS.....	55
Figura 16 - Superfície da amostra de Mg HPT após o teste de polarização.....	57
Figura 17 - (a) Superfície do MgHA HPT antes dos testes de polarização (b) Superfície do material após os testes de polarização.....	58
Figura 18 - (a) superfície do MgHA HPT após os testes de polarização (b) Espectro de EDS no centro da parte branca.	58

Figura 19 - (a) superfície MgHA HPT após os testes de polarização. Espectros de EDS (b) para o ponto 1 (c) para o ponto 2.....	59
Figura 20 - Diagrama de Nyquist com os resultados obtidos para o Mg HPT e o MgHA HPT.	60
Figura 21 – Diagrama de Bode com os resultados do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência para as amostras de Mg HPT e composto de MgHA HPT.	61
Figura 22 - Representação dos circuitos propostos para modelar os dados de impedância, (a) Mg HPT, (b) MgHA HPT.....	61
Figura 23 – Diagrama de Nyquist (a) Mg HPT (b) e (c) MgHA HPT, em HBSS.	63
Figura 24 - Comparação perda de massa para o Mg HPT e para MgHA HPT.	65
Figura 25 - Morfologia da superfície da BORDA da amostra Mg HPT após 5 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS dos pontos 1, 2 e 3.	67
Figura 26 - Morfologia da superfície da BORDA da amostra Mg HPT após 10 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS dos pontos 4, 5 e 6.	68
Figura 27 - Morfologia da superfície do CENTRO da amostra Mg HPT com 5 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS dos pontos 1, 2 e 3.	69
Figura 28 - Morfologia da superfície do CENTRO da amostra Mg HPT com 10 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS dos pontos 4, 5 e 6.	70
Figura 29 - Morfologia da superfície da amostra de MgHA HPT em função do tempo de exposição em meio HBSS: em 5, 10, 36 e 60 horas.....	71
Figura 30 - Morfologia da superfície da amostra de MgHA HPT em função do tempo de exposição em meio HBSS: (a) 10 horas, (b) 36 horas e (c) 60 horas.....	72
Figura 31 - Superfície da amostra de MgHA HPT após 36 horas de imersão em meio HBSS. Espectro de EDS para os pontos 1, 2 e 3.....	73
Figura 32 - Amostra de MgHA HPT após 5 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS para os pontos 1, 2 e 3.....	75
Figura 33 - Amostra de MgHA HPT após 10 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS para os pontos 1, 2 e 3.....	76
Figura 34 - Amostra de MgHA HPT após 36 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS para os pontos 1, 2 e 3.....	77

Figura 35 - (a) Imagem da amostra de MgHA HPT após 60 horas de exposição em meio HBSS. (b) Espectro de EDS para o ponto 1, (c) Espectro de EDS para o ponto 2 e (d) Espectro de EDS para o ponto 3.....	78
Figura 36 - Imagem de MEV da microestrutura da hidroxiapatita após 5 horas de imersão e espectro de EDS.	79
Figura 37 – Padrões de DRX do Mg HPT e MgHA HPT antes e após imersão em solução de Hanks.....	80
Figura 38 - Imagem MEV de uma seção na superfície da amostra do compósito MgHA HPT após imersão na solução de Hank por 1 hora.	81
Figura 39 - Análise MEV / EDS da seção transversal do compósito MgHA HPT.....	82
Figura 40 – Espectros padrões EELS para diferentes posições na lamela de MgHA HPT.	83
Figura 41 – Padrões SAED para diferentes localizações no MgHA HPT.	84
Figura 42 – Imagens HRTEM e padrões FFT obtidos próximo da interface entre a matriz de Mg e a camada do produto de corrosão.....	85
Figura 43 - Rugosidade média e desvio padrão amostras de magnésio puro (a) antes da imersão; (b) após imersão e compósito MgHA HPT (c) antes da imersão; (d) após imersão.	87
Figura 44 - Aspecto da amostra após ensaio de citotoxicidade.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas dos materiais metálicos usados em implantes ortopédicos em comparação ao osso cortical humano. A variação dos valores depende da composição do material e das condições do teste. (Jamesh et al., 2015 adaptada).....	23
Tabela 2 – Comparação dos íons inorgânicos presentes em HBSS e no plasma sanguíneo. (Zhang et al., 2013), adaptado.....	39
Tabela 3 - Composição química da HBSS	39
Tabela 4 - Potencial de corrosão (E_{Corr}), potencial de transpassivação (E_{trans}), densidade de corrente de corrosão (i_{Corr}) e densidade de corrente de passivação (I_{Pass}) para as amostras de Mg, AZ31, AZ91 e ZK60 antes e após HPT, em meio HBSS.....	43
Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização para as amostras de Mg HPT e MgHA HPT em HBSS.	56
Tabela 7 - Valores de modelagem associados aos elementos do circuito proposto com base nos resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica.	62
Tabela 8 - Resultados do ensaio de perfilometria, rugosidade média Ra.....	86
Tabela 9 - Resultados do ensaio de citotoxicidade com MTT.	88

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$	31
Equação 2: Reação parcial anódica $\text{Mg}_{(s)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	33
Equação 3: Produto de corrosão $\text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2\text{OH}^-_{(aq)} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$	33
Equação 5: $\text{Mg}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$	52
Equação 6: $m\text{Mg} = \text{PVH}2\text{RT} \times \text{MMg}$	52
Equação 7: $\text{DR} = m\text{MgAt}$	52
Equação 8: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(g)}$	52
Equação 9: $\text{Mg}_{(s)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	52

LISTA DE SIGLAS

AZ31 - Liga de magnésio com 3% de alumínio e 1% de Zinco
AZ91 - Liga de magnésio com 9% de alumínio e 1% de Zinco
ZK60 - Liga de magnésio com 6% de Zinco e 0,4 % de Zircônio
CP-Mg - Magnésio comercialmente puro
MgHA HPT - Compósito 95% magnésio e 5% hidroxiapatita
CE - Contra eletrodo
DMSO - Dimetilsulfóxido
ECorr - Potencial de corrosão
Etrans - Potencial de transpa
EDS - Espectroscopia Dispersiva em Energia de raios X
EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ET - Eletrodo de trabalho
ER - Eletrodo de referência
FUNED - Fundação Ezequiel Dias
HA - Hidroxiapatita
HBSS - Fluido corporal sintético (Hank's Balanced Salt solution)
HCP - Sistema cristalino hexagonal compacto
HPT - Torção sob alta pressão (High pressure torsion)
Icorr - Corrente de corrosão
IPass - Corrente de passivação
LNNano - Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MEV - Microscópio eletrônico de varredura
MTT - (3-(4,5-dimetiltiazol-2yl)-2,5-difenil brometo de tetrazolina)
NDE - Efeito de diferença negativa (Negative Difference Effect)
OCP - Potencial de circuito aberto (Open Circuit Potential)
OMS - Organização Mundial da Saúde
PBS - Solução salina tamponada com fosfato (Phosphate Buffered Saline)
rpm - Rotação por minuto
Ra - rugosidade média da superfície
Rp - Resistência à polarização

SCE - Eletrodo de calomelano saturado (Saturated Calomel Electrode)

SHE - Eletrodo padrão de hidrogênio (Standard Hydrogen Electrode)

SBF - Fluido corporal sintético (Simulated Body Fluid)

SPD - Deformação plástica severa (Severe Plastic Deformation)

UFG - Grãos ultrafinos (Ultrafine Grains)

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

LISTA DE SIMBOLOS

ω	Frequência angular	[rad/s]
Z_r	Impedância real	[$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
Z_i	Impedância imaginária	[$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
Z	Impedância	[$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
ϕ	Ângulo de fase	[graus]

APRESENTAÇÃO

Neste estudo, foi realizada uma revisão bibliográfica do magnésio, suas ligas e compósitos, dos processamentos por deformação plástica severa e da resistência à corrosão desses materiais nessas condições. Após a revisão, o trabalho foi dividido em dois capítulos. Na primeira parte, foi estudado o efeito do HPT na resistência à corrosão de amostras de Mg comercialmente puro, e ligas AZ31, AZ91 e ZK60. Na segunda parte, foi estudado o compósito Mg/HA processado por HPT em fluido corporal simulado HBSS na temperatura ambiente e fisiológica de 37°C. Em conjunto, essas investigações visam desenvolver um biomaterial que atenda às exigências de resistência à corrosão e biocompatibilidade dos implantes médicos.

SUMÁRIO

RESUMO	5
LISTA DE FIGURAS	9
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
2.1. OBJETIVOS GERAIS	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. MAGNÉSIO, LIGAS E COMPÓSITOS.....	22
3.2. DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA.....	27
3.3. RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO MAGNÉSIO E SUAS LIGAS.....	31
4. CAPÍTULO I - RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE MAGNÉSIO PURO E LIGAS AZ31, AZ91 E ZK60 SUBMETIDOS A DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA POR HPT EM SOLUÇÃO DE HBSS	37
4.1. INTRODUÇÃO.....	37
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.2.1. Processamento por HPT	38
4.2.2. Fluido corporal sintético (HBSS).....	38
4.2.3. Ensaio eletroquímico.....	40
4.2.4. Caracterização	41
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.4. CONCLUSÕES PRELIMINARES	47
5. CAPÍTULO II - RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE MAGNÉSIO PURO E COMPÓSITO MAGNÉSIO/HIDROXIAPATITA SUBMETIDOS À DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA POR HPT EM SOLUÇÃO DE HBSS	48
5.1. INTRODUÇÃO.....	48
5.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
5.2.2. Evolução de Hidrogênio.....	49

5.2.3.	Caracterização	51
5.2.4.	Ensaio de citotoxicidade	52
5.3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.3.1.	Caracterização do compósito	53
5.3.2.	Potencial de Circuito Aberto	54
5.3.3.	Polarização anódica potenciodinâmica	55
5.3.4.	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	60
5.3.5.	Evolução de hidrogênio.....	649
5.3.6.	Caracterização do produto de corrosão	67
5.3.7.	Avaliação do comportamento biológico	88
6.	CONCLUSÕES	90
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

1. INTRODUÇÃO

O magnésio (Mg), suas ligas e compósitos estão sendo estudados para aplicações como biomateriais. Estudos *in vitro* e *in vivo* têm sido realizados para melhorar o desempenho biomédico do magnésio, utilizando ligas de várias composições, variando as técnicas de processamento e as condições da superfície (Radha e Sreekanth, 2017).

A primeira aplicação do Mg como implante ortopédico foi em 1900. Desde então, alguns casos relatados tiveram uma resposta positiva quanto à reconstituição do osso no local do implante e a absorção do Mg pelo organismo (Farraro *et al.* 2014; Radha e Sreekanth, 2017). Porém, mais de um século depois de sua primeira utilização, ainda não existe um implante ortopédico comercial a base de magnésio (Witte, 2015).

Atualmente, são utilizados para implantes ortopédicos materiais metálicos, como aço inoxidável, ligas de titânio e cobalto-cromo, que mantêm sua integridade estrutural e mecânica mesmo depois da recuperação do tecido ósseo. Em alguns casos, pode haver a necessidade de uma cirurgia adicional para a retirada do implante. Essa segunda cirurgia acarreta custos ao sistema de saúde e riscos ao paciente. Pode ocorrer também o *stress shielding*, que é a redução na densidade óssea como resultado da remoção do estresse típico do osso por um implante. Isso acontece devido à diferença no módulo de Young entre o implante e o osso. Caso o implante tenha um módulo de Young maior que o do osso, ocorre uma absorção óssea seguida pelo afrouxamento do implante e, em alguns casos, uma nova fratura após a remoção deste dispositivo médico.

Efeitos negativos podem ocorrer também quando o implante é deixado no corpo por um longo período. Após o encerramento de sua utilização para finalidades médicas, a degradação de um implante a longo prazo leva à absorção dos componentes do implante, podendo causar infecções, dentre outras complicações fisiológicas, como a anafilaxia (alergia grave e possivelmente fatal). Por fim, estes materiais podem também interferir nos métodos radiológicos, podendo ocorrer a blindagem de raios-X, que dificulta a execução de exames (Mantripragada *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2012).

Tendo em vista todas estas questões em relação aos implantes comerciais existentes, após muitos estudos para reduzir ao máximo a corrosão dos biomateriais metálicos, recentemente, ocorreu uma quebra de um paradigma com o surgimento de uma

nova classe de biomateriais. Os materiais bioabsorvíveis fornecem suporte estrutural por um período sendo, posteriormente, absorvidos pelo organismo.

Zheng, Gu e Witte (2014) definiram um metal biodegradável como um material que atende aos seguintes requisitos: ser composto principalmente de componentes metálicos que podem ser metabolizados pelo corpo humano, e corroer gradualmente *in vivo*, gerando produtos de corrosão que não provocam uma resposta negativa do hospedeiro.

O magnésio tem sido estudado como potencial biomaterial bioabsorvível, por ser o quarto elemento mais abundante no corpo humano, ter compatibilidade biológica, capacidade de degradação em meio fisiológico e módulo de elasticidade em conformidade ao dos ossos humanos. O desafio atual para tornar o magnésio um biomaterial bioabsorvível apropriado consiste em adaptar a degradação do implante de maneira adequada para o ambiente biológico sem perder suas características mecânicas prematuramente, fato este que comprometeria a funcionalidade do mesmo antes da consolidação da fratura (Pogorielov *et al.*, 2017; Witte *et al.*, 2008).

Para reduzir a degradação do Mg em meio fisiológico, tem sido estudada a adição de elementos de liga e o desenvolvimento de compósitos à base de magnésio. Saremi e colaboradores (2014) mostraram que a hidroxiapatita (HA) depositada em ligas de magnésio reduziu a degradação do material e a quantidade de hidrogênio liberada em fluido corporal sintético (*Simulated Body Fluid* – SBF).

A modificação da microestrutura do Mg e suas ligas com processamento por deformação plástica severa também pode reduzir a degradação do Mg em meio fisiológico.

Técnicas de deformação plástica severa podem ser utilizadas como uma forma de se melhorar as propriedades mecânicas do magnésio, sem afetar a biocompatibilidade do material. Essas técnicas também ocasionam mudanças na forma de corrosão, em relação ao material não processado em virtude das mudanças microestruturais que promovem, como a diminuição do tamanho do grão e a redistribuição de impurezas (Silva *et al.*, 2017).

Dentre as técnicas de deformação plástica severa disponíveis, destaca-se a torção sob alta pressão (HPT - *High-Pressure Torsion*) utilizada para refinar a estrutura de grãos dos materiais metálicos e obter uma melhora nas propriedades mecânicas. O

processamento por HPT está associado a uma corrosão mais uniforme no magnésio e suas ligas. Portanto, o processamento do magnésio por HPT permite uma melhora das propriedades mecânicas e, simultaneamente, uma possível redução da taxa de corrosão desse material (Silva *et al*, 2017).

Dessa maneira, o estudo da corrosão de ligas de magnésio processadas por HPT é relevante à medida em que o desenvolvimento de um material com degradação controlada e melhores propriedades mecânicas seria crucial na prestação de um tratamento médico mais eficaz, sem a necessidade de uma cirurgia adicional para a retirada do implante e sem maiores complicações à fisiologia humana. Tendo estes fatores em vista, o objetivo desse trabalho é avaliar a resistência à corrosão do magnésio puro, algumas ligas e compósitos a base de magnésio processados por HPT em fluido corporal HBSS, visando a utilização destes materiais como implantes bioabsorvíveis.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo desse trabalho é estudar o efeito do HPT na resistência à corrosão do magnésio puro, algumas ligas de magnésio e de um compósito bioativo a base de magnésio, em fluido corporal HBSS.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a caracterização das amostras de Mg puro, e das ligas AZ31, AZ91, ZK60 e do compósito de magnésio com hidroxiapatita, MgHA, processados por HPT por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia dispersiva em energia dispersiva (EDS);
- Determinar a resistência à corrosão dos materiais em HBSS, utilizando ensaios eletroquímicos (polarização anódica potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica) e teste de evolução de hidrogênio;
- Realizar testes de caracterização do filme de óxido formado na superfície das amostras por meio das técnicas de MEV / EDS, Difração de raios-X e Perfilometria;
- Determinar a citotoxicidade do compósito de magnésio com hidroxiapatita, em linhagem celular derivada de fibroblastos embrionários humanos, utilizando o teste MTT (brometo de 3-(4,5-dimetil-tiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio);
- Avaliar a possibilidade de utilização de implantes feitos do compósito MgHA HPT com base nos resultados dos testes de corrosão e biocompatibilidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MAGNÉSIO, LIGAS E COMPÓSITOS

O magnésio corresponde ao elemento da tabela periódica cujo símbolo químico é Mg, de número atômico 12, pertencente ao grupo dos metais alcalino-terrosos. Ele é o mais leve dos metais estruturais, tem baixa densidade e baixo módulo de elasticidade, em comparação com outros materiais metálicos estruturais, sendo utilizado na indústria automobilística e aeroespacial. Embora não esteja presente na natureza em sua forma metálica, por ser muito reativo, os compostos de magnésio podem ser encontrados na forma de minério. Inicialmente identificado em 1808, por Sir Humphrey Davy, foi isolado vinte anos depois, a partir de cloreto de magnésio e potássio metálico por Antoine-Alexander Bussy (Witte, 2015).

O Mg é um elemento essencial no corpo humano, envolvido em atividades metabólicas, encontrado naturalmente em tecidos ósseos, sendo um cofator para várias enzimas estabilizadoras das estruturas de RNA e DNA (Eliaz, 2019). É necessário para auxiliar na função cardíaca, muscular, nervosa, óssea e renal. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda aos adultos a ingestão de 280 a 300 mg de magnésio por dia.

Devido às suas propriedades biológicas e mecânicas, o magnésio tem sido cogitado para o uso como um biomaterial em implantes e próteses desde 1878, quando o material foi utilizado para suturar artérias radiais (Esmaily *et al.*, 2017). Durante a primeira metade do século XX, o magnésio foi utilizado em cirurgias para conectar vasos sanguíneos e, em alguns casos, porções de intestino, em animais e em humanos (Kirkland *et al.*, 2012; Pogorielov *et al.*, 2017).

As aplicações clínicas mais avançadas são os *stents* de magnésio cardiovasculares biodegradáveis, porém, devido à capacidade de atuar como implantes bioabsorvíveis de suporte de carga, pesquisas têm sido realizadas visando aplicações ortopédicas de implantes não permanentes (Kirkland *et al.*, 2012; Eliaz, 2019).

Na ortopedia, a primeira aplicação do magnésio se deu em 1906. Metais como o aço inoxidável 316L, titânio e ligas de zircônio eram, e ainda são usados muitas vezes na cirurgia ortopédica, mas podem liberar íons tóxicos durante a corrosão e exigem uma

cirurgia adicional para sua remoção em alguns casos. O magnésio apresenta densidade e módulo de elasticidade bem próximos aos do tecido ósseo, ao contrário de alguns materiais utilizados como biomateriais, como mostrado na Tabela 1. Um dos produtos de corrosão é o óxido de magnésio (MgO), que não é tóxico e é majoritariamente excretado na urina. Além disso, o íon Mg^{2+} é um nutriente essencial no funcionamento do corpo humano, o que caracteriza o seu grande potencial como biomaterial (Kirkland *et al.*, 2012; Pogorielov *et al.*, 2017; Radha *et al.*, 2017). O magnésio é necessário para a incorporação de cálcio no osso, e durante o processo ocorre a liberação de íons Mg^{2+} e Ca^{2+} em conjunto, o que pode ser benéfico para a consolidação óssea (Serre *et al.*, 1998).

Tabela 1 - Propriedades mecânicas dos materiais metálicos usados em implantes ortopédicos em comparação ao osso cortical humano. A variação dos valores depende da composição do material e das condições do teste. (Jamesh *et al.*, 2015 adaptada)

Material	Módulo de elasticidade (GPa)	Tenacidade à fratura (MPa)	Dureza (HV)	Resistência à compressão (MPa)	Densidade (g/cm³)
Osso cortical humano	3 - 20	3 – 6	300 - 480	90 - 120	1,8 - 2,1
Aços inoxidáveis	190	50 – 200	130 - 180	170 - 310	7,6
Co-Cr (ligas)	200 - 300	N/A	300 - 400	450 - 1000	8,9
Ti e Ti (ligas)	110 - 116	55 – 115	310	758 - 1117	4,5
Tântalo	3	96 – 124	240 - 393	42 - 78	16,6
Zircônio	96 - 100	-	210 - 235	276 - 345	6,51 - 6,64
Magnésio	41 - 45	15 – 40	-	65 - 345	1,74 - 1,84

Por volta de 1940, porém, testes em animais mostraram que placas de magnésio puro não eram muito adequadas para auxiliar na reconstrução óssea por degradar muito rapidamente, antes que o tecido pudesse se regenerar por completo. Em contrapartida, ligas de magnésio já estavam sendo usadas e estudadas nas cirurgias vasculares (Pogorielov *et al.*, 2017).

Para ser utilizado em implantes ortopédicos bioabsorvíveis, um material precisa apresentar boa biocompatibilidade, biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas, que devem ser comprovadas inicialmente por testes *in vitro* e, na sequência, por testes *in*

vivo. Um dos maiores desafios está em balancear a taxa de degradação, de maneira que o material não seja completamente absorvido antes da cura completa das fraturas e nem permaneça no organismo tempo suficiente para suscitar resposta imune (Kirkland *et al.*, 2012; Pogorielov *et al.*, 2017).

Muitas ligas de magnésio que têm sido estudadas como biomateriais foram produzidas inicialmente para a indústria de transportes e são classificadas em três principais grupos: magnésio com traços de outros elementos, ligas com alumínio, e ligas sem alumínio. A adição de elementos de liga ao magnésio influencia as propriedades mecânicas e físicas, como a dureza e a ductilidade. Os elementos químicos mais utilizados nas ligas de magnésio são alumínio, manganês, zinco, cálcio, lítio, zircônio, ítrio e outros lantanídeos (Witte *et al.*, 2008).

Biologicamente, os elementos de liga de um material para implante biológico podem ser classificados como nutrientes presentes no corpo humano (Ca, Mn, Zn, Sn, Sr), alergênicos (Al, Co, V, Cr, Ni, Ce, La, Cu, Pr) e tóxicos (Cd, Be, Pb, Ba, Th). Os elementos nutricionais essenciais e em maior quantidade são magnésio (Mg), cálcio (Ca), zinco (Zn), manganês (Mn) e estrôncio (Sr) (Radha e Sreekanth, 2017). Ligas comerciais de magnésio, como AZ31 e AZ91 (Mg-Al-Zn), foram sugeridas para aplicações biomédicas (Xu *et al.*, 2012).

O zinco é um dos elementos nutrientes mais presentes no corpo humano sendo que mais de 85% do Zn está presente nos músculos e ossos. A necessidade diária de Zn no corpo humano é de 15 mg. Este elemento tem um efeito direto na mineralização e na formação do tecido ósseo, sendo um componente necessário de muitas proteínas e ácidos nucleicos, podendo acelerar o metabolismo celular. A solubilidade do Zn em Mg é de cerca de 6,2% em massa, em altas temperaturas. E em geral, a adição de mais de 3% em massa atua no refinamento da microestrutura, melhorando as propriedades mecânicas da liga, como módulo de Young e limite de escoamento, e diminuindo a resistência à corrosão devido ao comportamento galvânico e atuação como iniciador de trincas (Yamaguchi *et al.*, 1987; Xu *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2017; Chen e Thouas, 2015).

O manganês (Mn) é um mineral essencial na atividade metabólica, ajudando a criar enzimas para a formação óssea e de DNA e RNA. O corpo humano pode conter de 10 a 15 mg de manganês, concentrado principalmente nos ossos e o restante distribuído em tecidos como os rins, o pâncreas, o fígado e as glândulas pituitárias. O Mn pode

prevenir a osteoporose e acredita-se ser um dos fatores contribuintes que retardam o progresso da doença, porém, se em excesso, pode induzir doenças neurológicas. O limite de solubilidade do Mn em Mg é de cerca de 2,2% em massa. O manganês ajuda no refinamento de grãos e melhora a resistência à tração e a resistência à corrosão do Mg (Radha e Sreekanth, 2017).

O alumínio desempenha um papel semelhante ao do Zn, impedindo o movimento do contorno do grão recristalizado levando a um refino na microestrutura. No entanto, biologicamente, uma alta concentração de alumínio é prejudicial aos neurônios e osteoblastos e pode estar ligada à demência e à doença de Alzheimer (Xu *et al.*, 2012). O alumínio também inibe o processo de fosforilação e a síntese de ATP, reduzindo a reserva de energia intracelular. Portanto, a quantidade de Al liberada das ligas de Mg biodegradáveis deve ser cuidadosamente controlada (Xu *et al.*, 2012).

O cálcio é responsável por algumas funções essenciais ao corpo humano, sendo que 99,5% do total de cálcio no organismo está depositado nos ossos. Juntamente com os fosfatos, os compostos de cálcio estão entre os minerais mais importantes e abundantes no osso, combinados no complexo cristalino, hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$. Esse complexo é responsável pela estrutura rígida do osso, que é essencial para sua função no suporte dos tecidos moles e como reserva de cálcio para outras funções corporais. A solubilidade do Ca no Mg é limitada a 1,34% em massa, sob condições de equilíbrio. O Ca auxilia no refinamento da microestrutura e melhora as propriedades de resistência mecânica e fluência do Mg, devido à formação de fases intermetálicas estáveis. No entanto, as fases intermetálicas são frágeis e aceleram a degradação devido à corrosão galvânica. O nível de aceitabilidade de biocompatibilidade quando adicionado em ligas de Mg é $\leq 1\%$ em massa (Kim *et al.*, 2008; Radha e Sreekanth, 2017; Plopeanu 2020).

Para o desenvolvimento de um implante, é necessária a realização de testes *in vivo*, inicialmente usando modelos animais e, eventualmente, humanos. No entanto, alguns fatores como tempo, custo e o dano potencial que tais estudos podem causar aos sujeitos experimentais dificultam o uso destes testes. Portanto, estudos *in vitro* se tornam fundamentais para pré-selecionar as ligas de Mg para os estudos *in vivo* subsequentes. Os testes *in vitro* de Mg são classificados em duas categorias amplas, relacionadas a resistência à biocorrosão (qualquer corrosão que ocorra em um ambiente corporal simulado) e toxicidade (na presença de células vivas) (Kirkland *et al.*, 2012).

Outro ponto importante para os biomateriais é a capacidade do implante em estabelecer ligação com o tecido ósseo circundante, ou seja, a bioatividade do implante. É necessário aumentar a bioatividade de materiais à base de magnésio e isto pode ser realizado com a introdução de materiais cerâmicos (Chen e Thouas, 2015; Zomorodian 2015; Gomes 2016; Zomorodian 2017).

Os materiais cerâmicos começaram a ser utilizados como biomateriais em 1930 para a regeneração de defeitos ósseos. O aspecto positivo das biocerâmicas, a base de sais de fosfato de cálcio, é o alto grau de biocompatibilidade, que está relacionado com a similaridade química destas cerâmicas com o tecido ósseo humano. Entre as cerâmicas com melhor desempenho, estão os biovidros, a alumina, o beta-fosfato tricálcico (β -TCP) e a HA (hidroxiapatita) (Rodríguez *et al.*, 2005).

A HA é a principal fase mineral natural encontrada no tecido ósseo variando de 30 a 70%. Tem alta biocompatibilidade, capacidade de osteointegração (fenômeno que envolve a conexão direta entre osso e implante), não é carcinogênica e nem alergênica, além de possuir a capacidade de induzir a deposição de compostos a base de Ca-P (Cálcio-Fósforo), aumentando a biocompatibilidade na interface do implante (Chen e Thouas, 2015; Del Campo, 2014).

A fórmula da HA é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com razão molar Ca/P igual a 1,67 sendo o fosfato de cálcio mais estável e o menos solúvel (Huan *et al.*, 2010). Porém composições estáveis podem ter esta razão molar estendida para aproximadamente 1,5. Como material de implante, a HA pode ser obtida por desproteinização de tecido ósseo de bovinos, ou por tratamento hidrotérmico de corais. Pode ser obtida também por processos sintéticos tais como precipitação de soluções aquosas ou reações no estado sólido (Rodríguez *et al.*, 2005).

Como falado anteriormente, os biomateriais, além de sua compatibilidade com o meio biológico, devem possuir capacidade de suportar tensões. Em razão da crescente aplicação clínica das biocerâmicas, suas limitadas propriedades mecânicas estão se tornando aparentes, tendo seu uso prejudicado em áreas sujeitas a altas cargas, tais como nos reparos de defeitos ósseos do fêmur e da tíbia (Neamtu *et al.*, 2017). Uma das soluções utilizadas para melhorar suas propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade à fratura e dureza, tem sido a elaboração de compósitos.

Dentre algumas aplicações da HA, pode-se destacar o tratamento de tumores como suporte de ação prolongada. A introdução de drogas anticancerígenas em blocos de HA porosa permite que o tratamento da doença seja realizado com a liberação gradual da droga no organismo. Essa técnica combina o tratamento do tumor e a neoformação do osso (Yang *et al.*, 2018).

Del Campo e colaboradores (2014) desenvolveram compósitos de Mg com diferentes porcentagens de HA, seguindo uma rota de metalurgia do pó, que consiste em misturar os componentes em pó e consolidar o compósito por extrusão. Os ensaios foram realizados em solução salina tamponada com fosfato (*phosphate buffered saline* - PBS) e mostraram que a adição de HA aumentou a microdureza dos compósitos e levou a uma pequena redução no limite de escoamento. Os ensaios de resistência à corrosão, por imersão, mostraram que o compósito com 5% de HA obteve resultados melhores que o Mg puro. Os autores concluíram que a textura e a porosidade dos materiais foram as principais características que controlaram as taxas de corrosão dos compósitos. Com a adição de 10 e 15% de HA, a porosidade do material aumentou e a textura foi alterada. Estas questões poderiam ser otimizadas com um processamento por deformação plástica severa (Del Campo, 2014).

3.2. DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA

A deformação plástica severa (*severe plastic deformation* - SPD) é um tipo de processamento de metais que se tornou importante na pesquisa de materiais nos últimos vinte e cinco anos. Esse interesse surgiu porque o processamento por SPD proporciona um refinamento dos grãos de um material dentro da faixa submicrométrica (100 nm – 1.0 µm) ou mesmo de nanômetros (<100 nm). Uma vez que muitas características fundamentais dos materiais policristalinos dependem do tamanho do grão, o processamento por SPD tem a capacidade de produzir materiais com características incomuns (Figueiredo e Langdon, 2012). A técnica de torção sob alta pressão (*High Pressure Torsion* - HPT) é a mais eficaz para refinamento de grãos e pode ser utilizada para produzir tais deformações, inclusive em materiais com elevada dureza, devido à elevada pressão hidrostática (Zhang *et al.*, 2017).

Para o processamento por HPT, podem ser utilizadas amostras no formato de discos como mostrado na Figura 1. O disco, com o diâmetro entre 10 e 15 mm e espessura de 1 mm, é alojado entre duas matrizes e submetido a uma carga uniaxial de pressão (P), e então deformado por torção através da rotação de uma das matrizes.

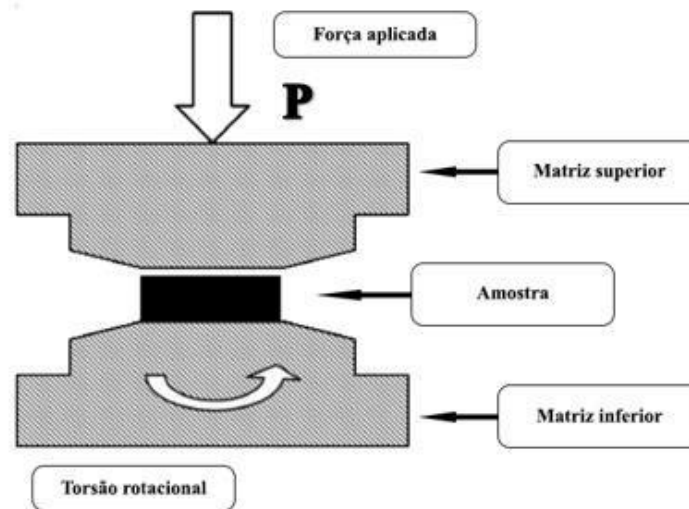


Figura 1 - Representação esquemática do equipamento para HPT (Figueiredo e Langdon, 2011 adaptada).

A ideia de utilizar alta pressão combinada à força de cisalhamento usando uma matriz giratória foi introduzida pela primeira vez por Bridgman (1935), que previu a ocorrência de numerosas transformações de fases polimórficas em elementos puros e compostos submetidos a altas pressões, o que veio a ser confirmado por outros cientistas décadas depois (Edalati e Horita, 2016). Atualmente, o interesse no processamento de materiais através da aplicação de técnicas de SPD, como HPT, tem aumentado significativamente no intuito de se atingir características como: melhora da resistência mecânica, melhora da condutividade térmica e elétrica, aumento da resistência à corrosão, superplasticidade, entre outras propriedades funcionais (Edalati e Horita, 2016).

Devido à baixa ductilidade do magnésio à temperatura ambiente, os processamentos por SPD são geralmente realizados em altas temperaturas e o refinamento do grão não é muito eficaz. No entanto, o HPT pode ser usado para processar esses materiais em baixas temperaturas devido às altas pressões hidrostáticas. Em comparação a outros tratamentos termo-mecânicos, quando aplicado ao Mg, o HPT é capaz de reduzir consideravelmente o tamanho de grão (Silva *et al.*, 2017).

Imagens representativas das microestruturas do magnésio antes e após HPT são mostradas na Figura 2. O material possui uma estrutura de grão grosseiro na condição de fundição e uma estrutura de grão ultrafina após o processamento por HPT. Silva e colaboradores (2017) mostraram que os tamanhos médios de grãos eram de aproximadamente $480\ \mu\text{m}$ na condição de fundição e $0,56\ \mu\text{m}$ após processamento por HPT.

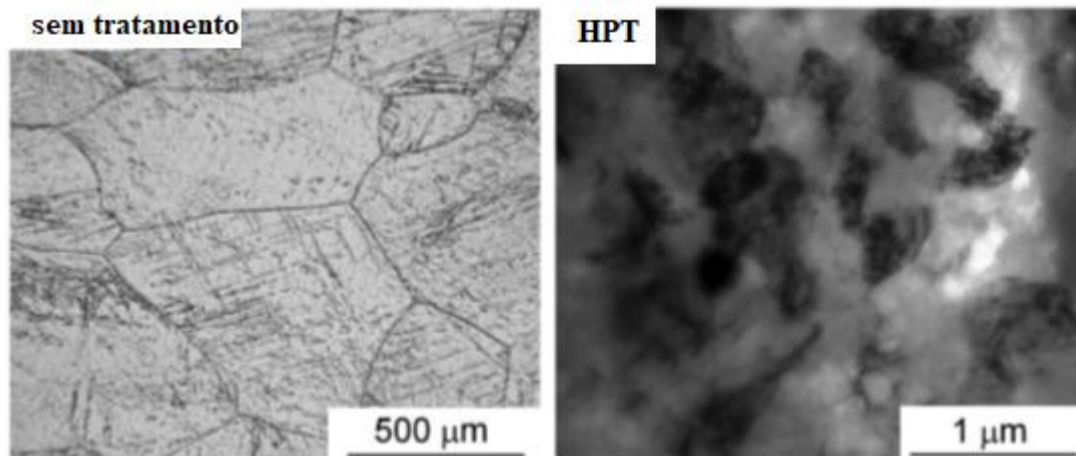


Figura 2 – Microestrutura do Mg após diferentes processos (Silva et al., 2017 editada).

São mostradas na Figura 3 imagens representativas das estruturas de grãos de diferentes materiais após o processamento por HPT. O tamanho médio de grão pode variar para cada material, como mostra Silva (2019), para a liga AZ31 a variação é de 100 a 500 nm, já para a liga AZ91 o grão tem o tamanho médio de aproximadamente 100 nm, enquanto na liga ZK60 possui tamanho de grão de 160 nm.

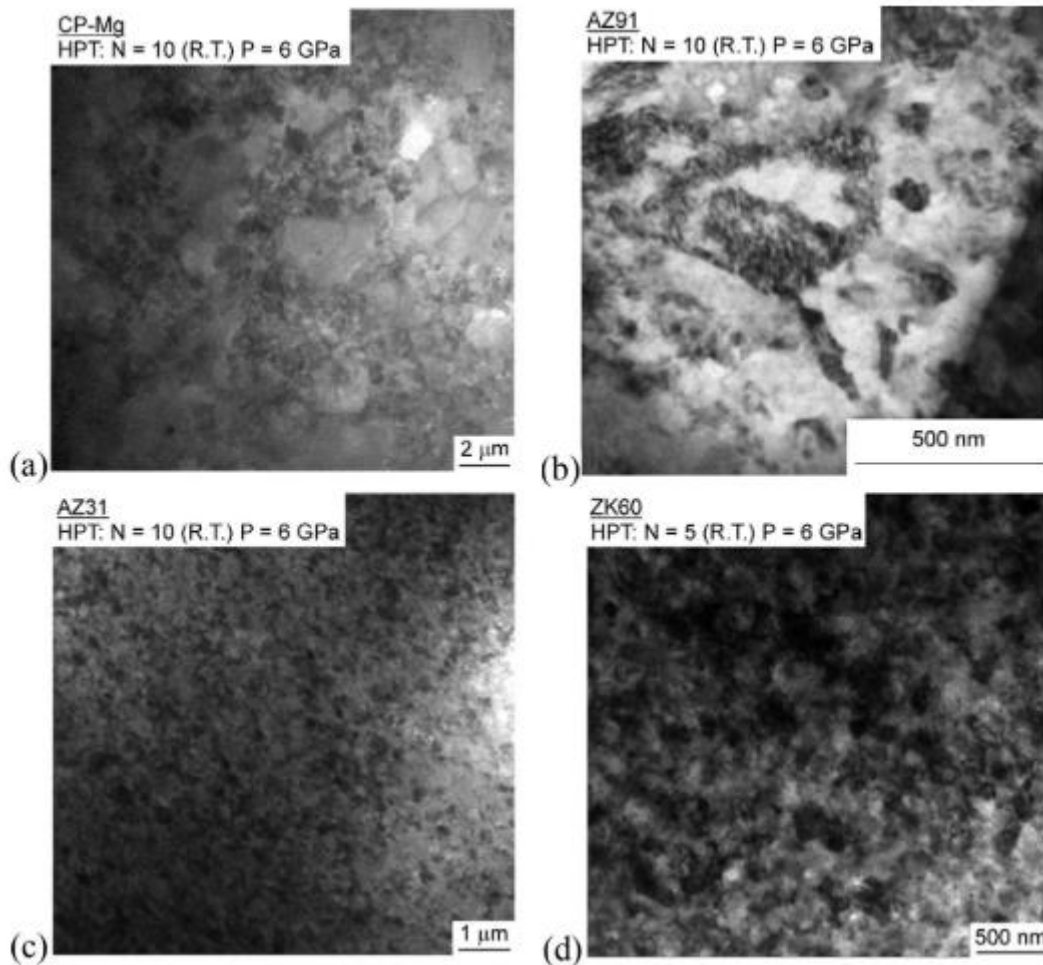


Figura 3 – Microestrutura após HPT a) Mg b) AZ91 c) AZ31 d) ZK60 (Claudio L.P. Silva et al., 2019, editada).

Porém para que materiais processados por HPT possam ser utilizados em próteses e implantes, é fundamental efetuar estudos sobre o mecanismo e a taxa de corrosão desses materiais em ambientes que simulam o corpo humano. De uma maneira geral, a corrosão localizada, como corrosão por pites ou intergranular, decresce com a diminuição do grão, enquanto a tendência oposta é verificada para a corrosão generalizada (Miyamoto, 2016).

A predição da resistência à corrosão dos materiais processados por HPT, entretanto, é uma tarefa difícil, uma vez que esse processamento promove, além da diminuição do tamanho de grão, mudanças microestruturais que também afetam o comportamento dos materiais frente à corrosão. Entre essas alterações microestruturais, estão as mudanças de fase, redistribuição de impurezas e solutos e densidade de deslocamentos (Miyamoto, 2016).

Desse modo, para compreender a dinâmica do processo corrosivo em um material, faz-se necessário o estudo sinérgico dos efeitos das diferentes tendências que emergem das diferentes alterações microestruturais (Miyamoto, 2016). Estudos mostraram que a taxa de biodegradação da liga AZ31 na solução de HBSS pode ser significativamente reduzida devido ao refinamento do grão por processamento mecânico (Wang *et al.*, 2008).

3.3. RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO MAGNÉSIO E SUAS LIGAS

A reduzida resistência à corrosão do Mg e suas ligas é um fator limitante para seu uso. Essa característica pode estar relacionada a três fatores principais. As ligas de Mg são muito reativas, o produto de corrosão formado em soluções aquosas contendo cloreto é pouco protetor, e a interação micro-galvânica entre as fases constituintes faz com que a corrosão das ligas de Mg seja significativamente maior do que a do Mg de alta pureza (Atrens *et al.*, 2015).

Dois tipos de corrosão ocorrem preferencialmente no Mg e suas ligas, a corrosão galvânica e a corrosão localizada. A corrosão galvânica ocorre, pois, o magnésio geralmente se comporta anodicamente em contato com outros metais, sendo usado muitas vezes como ânodo de sacrifício. O potencial-padrão de redução do Mg é de $E^{\circ} = -2,37 \text{ V}_{\text{SHE}}$ e um dos seus principais elementos de liga é o alumínio (Al) que tem potencial de redução $E^{\circ} = -1,66 \text{ V}_{\text{SHE}}$. Os pares galvânicos são formados geralmente quando a concentração do elemento de liga ultrapassa o limite de solubilidade máxima. A extensão do efeito galvânico depende de vários fatores, como a orientação cristalina da matriz de magnésio, o tipo de fases secundárias, partículas de impurezas, o tamanho do grão e o meio. A concentração e distribuição das fases secundárias também são importantes. Uma distribuição fina e contínua das fases secundárias normalmente aumenta a resistência à corrosão do metal em vários meios. Os elementos de liga e outras fases intermetálicas formadas, com potencial eletroquímico próximo ao do magnésio podem aumentar a resistência à corrosão, reduzindo a corrosão interna galvânica (Radha e Sreekanth, 2017).

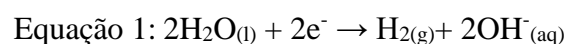
Durante a preparação da amostra, ocorre a formação de um filme, que, embora não seja totalmente protetor, é capaz de reduzir a taxa de corrosão. Em solução aquosa de cloreto de sódio 3,5% m/v é comum que a corrosão do Mg só comece depois de um

período de 24 h, em pequenos sítios, de forma localizada, expandindo-se por toda superfície do material. Nos estágios iniciais, a corrosão pode ser filiforme, mas para a ocorrência deste tipo de corrosão, existe certa dependência da forma em que se dá a preparação da amostra (Atrens *et al.*, 2015).

O magnésio, quando imerso em solução aquosa, apresenta um filme duplo de óxido, uma camada interna de MgO, que está aderida a superfície do metal e uma camada externa e porosa de Mg(OH)₂ (Thomas *et al.*, 2015). O óxido MgO é um semicondutor do tipo n, com ΔG de formação de -136 kcal/mol a 25 °C, tem uma razão PB (*Pilling Bedworth*) inferior a 1, sendo por isso apenas parcialmente protetor, já que o volume do óxido formado é inferior ao volume do metal reagente. O filme de Mg(OH)₂ possui estrutura lamelar que facilita a clivagem basal, e possui uma razão PB de 1,77, que gera tensão interna compressiva, levando a trincas no filme de Mg(OH)₂.

No caso do magnésio, ao contrário do alumínio e dos aços, a camada de óxido é de natureza cristalina. Não existe epitaxia entre a camada de óxido e a matriz com a rede hexagonal compacta (HCP), levando a um alto estresse compressivo da camada (Zhang *et al.*, 2017). Uma das maneiras de reduzir a descontinuidade e ter menor desordem entre a camada de óxido e a superfície metálica é introduzir uma grande fração de volume dos contornos de grãos por unidade de área (Birbilis *et al.*, 2010).

As reações catódicas em meios aquosos neutros ou alcalinos são a redução de oxigênio e a evolução de hidrogênio, expressa na equação 1:



Como há formação de OH⁻ em ambas as equações, essas áreas apresentam pH básico, e de acordo com o Diagrama de Pourbaix para o Mg em água (Figura 4), a tendência seria a passivação dessas áreas.

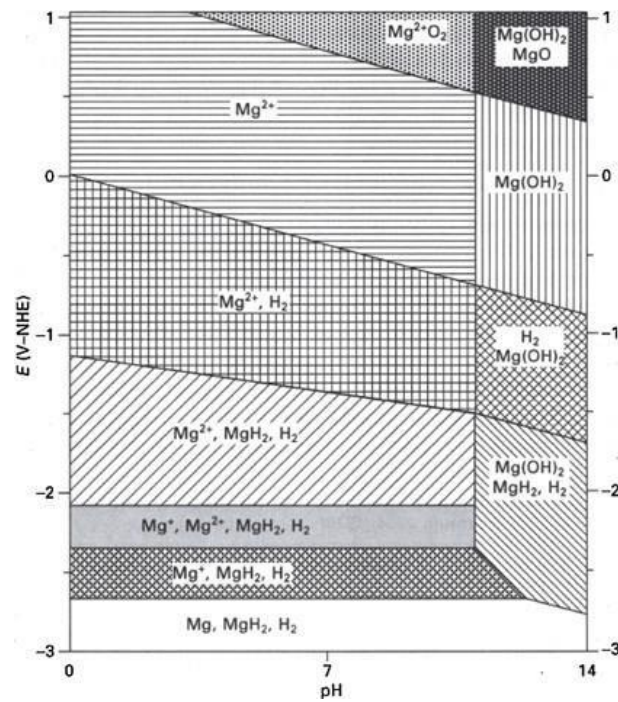


Figura 4 - Diagrama de Pourbaix para o Mg em água (Song et al, 2012).

Para se ter uma compreensão completa do mecanismo de corrosão do Mg, é necessário considerar um fenômeno chamado efeito de diferença negativa (*Negative Difference Effect* - NDE). Esse fenômeno é caracterizado experimentalmente por um aumento inesperado da reação de evolução do hidrogênio quando a sobretensão anódica é aumentada. O NDE é a principal reação catódica na corrosão do Mg e ocorre espontaneamente em Mg sob condições de circuito aberto. Quando o Mg e suas ligas são polarizados anodicamente, ocorre também a evolução de hidrogênio que normalmente é restrita ao ramo catódico. A polarização anódica causa maiores taxas de dissolução, e maiores taxas de NDE também são observadas (Song e Atrens, 2003).

Para explicar a corrosão do magnésio e mais particularmente o fenômeno NDE, vários mecanismos têm sido propostos incluindo a formação de hidretos de magnésio, íons monovalentes metastáveis, hidróxidos e óxidos de magnésio (Thomas *et al.*, 2015).

Durante a polarização anódica, uma certa quantidade de elétrons gerada pela reação de oxidação do Mg (equação 2) não fluem através do potenciostato para o contra-eletrodo, mas são consumidos pelo NDE na superfície do eletrodo de Mg, permanecendo, portanto, não detectados pelo potenciostato, e a corrente anódica é subestimada.

Equação 2: Reação parcial anódica $Mg_{(s)} \rightarrow Mg_{(aq)}^{2+} + 2e^{-}$

Equação 3: Produto de corrosão $Mg_{(aq)}^{2+} + 2OH_{(aq)}^{-} \rightarrow Mg(OH)_{2(s)}$

Na equação 3 pode-se observar que o Mg se transforma em $Mg(OH)_2$, um produto de corrosão branco, que pode se desprender da superfície como "porções" relativamente grandes. Essas "porções" de $MgO/Mg(OH)_2$ podem se dissolver em solução neutra, gerando Mg^{2+} (Thomas *et al.*, 2015).

Após algum tempo de imersão, este produto de corrosão branco forma-se na superfície da amostra de forma heterogênea, preferencialmente localizado dentro dos grãos, deixando os contornos delineados. De forma geral, pode-se dizer que o Mg de alta pureza sofre corrosão generalizada, com uma densidade significativa de corrosão localizada superficial (Ishida *et al.*, 2011).

Sabe-se que o meio tem grande influência no processo corrosivo. No caso do Mg, a presença de íons como fosfatos, sulfatos, carbonatos e cloretos pode levar a um aumento da taxa de corrosão no meio fisiológico. Quando a concentração de cloreto no ambiente supera valores de 30 mmol/L, o hidróxido de magnésio, que atua como uma camada protetora em solução aquosa, começa a se converter em cloreto de magnésio altamente solúvel. *In vivo*, o teor de cloreto do fluido corporal é de aproximadamente 150 mmol/L. Além disso, a presença de bolhas de hidrogênio e a alcalinização do meio, devido à corrosão do magnésio, podem causar danos severos ao corpo, como necrose de membros (Jamesh *et al.*, 2015; Atrens *et al.*, 2015; Radha e Sreekanth, 2017).

Produtos da degradação do Mg podem ser armazenados no osso regenerado ou eliminados no sangue para serem excretados pela urina, sem causar acúmulo no organismo (Mantripragada *et al.*, 2013; Jamesh *et al.*, 2015). Ligas de magnésio podem se degradar *in vivo* e exibir uma boa resposta biológica. James e colaboradores (2015) mostraram que a alta concentração de íons de magnésio no local da fratura poderia levar à ativação das células ósseas.

A taxa de corrosão dos biomateriais a base de magnésio, quando implantados no corpo humano, depende da composição do material e das condições do ambiente em que o implante se encontra, como a temperatura, o pH e a concentração de outros íons (Pogorielov *et al.*, 2017). A corrosão do Mg também pode ser reduzida com um aumento da intensidade dos planos basais paralelos à superfície (Xin *et al.*, 2013).

Song e Xu (2012) demonstraram que grãos com orientação basal exibiram um potencial de corrosão mais positivo, menor densidade de corrente de polarização anódica e filme de produto de corrosão mais fino em comparação a um grão com orientação não basal. Os planos basais têm menor energia superficial por possuírem maior coordenação atômica e, com isso, materiais com textura preferencial de planos basais tem menor taxa de corrosão.

Xu e colaboradores (2007) realizaram estudo *in vivo* utilizando, como implante ósseo, uma liga Mg-Mn-Zn. Os resultados demonstraram que a reação entre a superfície do implante e o fluido corporal resultou na formação de uma camada de fosfato de cálcio contendo magnésio, que contribuiu na deposição de fosfato de cálcio biológico e formação de novo osso ao redor de implantes de magnésio.

Xin e colaboradores (2007) estudaram o comportamento de ligas de magnésio AZ91 em SBF. Constatou-se que, nesse meio, as partículas de segunda fase têm efeito pronunciado na corrosão, acelerando o processo, uma vez que formam pares de pilhas galvânicas. Por outro lado, essa fase também serve como barreira para o avanço da corrosão ao longo da matriz de Mg.

3.3.1. Efeito do HPT na resistência à corrosão

O processamento por HPT leva à redução do tamanho de grão, à homogeneização da distribuição da segunda fase e à modificação da textura o que pode contribuir para a redução da taxa de corrosão do magnésio (Silva *et al.*, 2017; Lukyanova *et al.*, 2017; Gao *et al.*, 2011; Argade *et al.*, 2012).

A análise da corrosão de ligas de magnésio com grãos ultrafinos (*Ultrafine Grains* - UFG) é particularmente complexa, pois pode envolver fatores como a formação de filme passivo instável e de estruturas heterogêneas (resultado de recristalização dinâmica) e possui uma dependência forte da textura, todos fenômenos microestruturais de difícil controle durante o processamento e os testes (Miyamoto, 2016).

Em ligas de magnésio processadas por técnicas de SPD, é conhecida a formação de uma fina camada superficial de óxido/ hidróxido de magnésio quando esses materiais são expostos a soluções neutras ou alcalinas. Esses óxidos e hidróxidos, entretanto,

apresentam estabilidade dependente do tempo e, em estudos realizados em ligas de magnésio com UFG, os resultados para a evolução dessa estabilidade ao longo do tempo são discordantes (Miyamoto, 2016).

Em Minárik e colaboradores (2011) e Zhang e colaboradores (2014), por exemplo, foi verificado um aumento da estabilidade dos óxidos e hidróxidos de Mg com o passar do tempo. Já em Song e colaboradores (2011), o que se observou foi um decréscimo nessa estabilidade. Há ainda estudos, como o feito por Vrátná e colaboradores (2013), em que o crescimento e o diminuição da estabilidade foram relatados durante o tempo de análise. Esse fator é relevante, pois os resultados de testes de polarização ou evolução de hidrogênio, que envolvem imersão, podem ser afetados por essa instabilidade do óxido protetor (Miyamoto, 2016).

O grau de mistura entre as fases ou materiais, ou seja, a homogeneidade depende da temperatura da deformação plástica e do tamanho de grão inicial (Figueiredo, Langdon, 2009). Provavelmente, as conclusões contraditórias de estudos de corrosão em magnésio puro e ligas de magnésio se devem a essas heterogeneidades microestruturais resultantes das dinâmicas de recristalização (Song *et al.*, 2010; Hamu *et al.*, 2009; Miyamoto, 2016).

Como a textura é influenciada diretamente pelas rotas de deformação, é importante analisá-la para se obter informações importantes sobre a corrosão do magnésio. Apesar disso, é difícil padronizar ou mesmo controlar a textura das ligas durante o processamento por SPD. Porém, é sabido que o processamento por HPT leva a uma orientação preferencial dos grãos da liga de magnésio em (0002) ou plano basal. O aumento de grãos orientados (0002) aumenta a resistência à corrosão, pois o plano basal é mais estável que outros planos ou grãos não orientados (Zhang *et al.*, 2017).

De acordo com Silva e colaboradores (2017), o magnésio processado apresentou menor potencial de corrosão e maior resistência à polarização em meio contendo cloreto, além da formação de um filme protetor composto por produtos de corrosão que diminuiu a perda de massa depois de longos intervalos de imersão. Ademais, a biocompatibilidade do magnésio não foi afetada por esse tratamento.

Lukyanova e colaboradores (2017) estudaram a liga de magnésio Mg–Y–Nd–Zr (WE43) em meio com pH neutro contendo cloreto e observaram um aumento do potencial de corrosão da liga após HPT. Como o tamanho da amostra preparada por HPT é pequeno,

materiais processados por HPT podem ser utilizados como implantes de placas ósseas em miniatura, que podem ser adequados para o tratamento clínico do crânio e falanges (Zhang *et al.*, 2017).

4. CAPÍTULO I - RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE MAGNÉSIO PURO E LIGAS AZ31, AZ91 E ZK60 SUBMETIDOS A DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA POR HPT EM SOLUÇÃO DE HBSS.

4.1. INTRODUÇÃO

O magnésio puro e suas ligas vêm sendo utilizados como implantes metálicos biodegradáveis (Radha e Sreekanth, 2017; Ishikawa *et al.*, 2017; Sartori *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2020). Apesar da boa resposta biológica do magnésio puro, sua resistência mecânica é muito baixa para aplicações de suporte de carga. Além disso, a taxa de corrosão do magnésio precisa ser controlada para prolongar a vida útil do implante e reduzir a formação de bolhas de gás hidrogênio.

Algumas rotas foram consideradas para melhorar a resistência mecânica e reduzir a taxa de corrosão do magnésio. A proteção da superfície, com um filme ou deposição, é interessante para reduzir a taxa de corrosão inicial, porém uma ruptura nesta camada de proteção pode levar à corrosão localizada severa. Além do que, a aplicação dos materiais bioabsorvíveis demanda uma corrosão lenta do material até sua total absorção e não somente nos momentos iniciais. O uso de elementos de liga pode modificar a resistência mecânica e à corrosão, porém deve ser avaliada a resposta biológica do metal de liga. Esses elementos podem levar à formação de partículas de segunda fase, que podem comprometer a resistência à corrosão devido a corrosão galvânica. Tratamentos termomecânicos e térmicos podem ser usados para controlar a quantidade e a distribuição das partículas de segunda fase e refinar a estrutura do grão.

O presente trabalho tem como objetivo analisar e comparar a resistência à corrosão do magnésio de pureza comercial (CP-Mg) e de três ligas (AZ31, AZ91 e ZK60) na solução de HBSS antes e após o processamento por HPT.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de magnésio comercialmente puro (CP-Mg) e as ligas AZ31, ZK60 e AZ91.

O magnésio policristalino de pureza comercial (CP-Mg) foi fornecido pela RIMA (Bocaiúva-MG, Brasil) como um lingote moldado com um tamanho de grão médio de aproximadamente 480 μm . As ligas comerciais com composição em porcentagem em massa ZK60 (Mg – 5,5% Zn – 0,5% Zr), AZ31 (Mg-3% Al-1% Zn) foram fornecidas pela Timminco Corporation (agora Applied Magnesium International, Aurora, CO, EUA) na forma de hastes extrudadas com diâmetros de 10 mm. A liga AZ91 (Mg-9% Al-1% Zn) foi recebida como placa fundida e submetida a tratamento térmico a 693 K durante 24 horas e temperada em água.

4.2.1. Processamento por HPT

Para a realização do processamento por HPT, as amostras foram cortadas e usinadas em um torno mecânico para obter cilindros com 10 mm de diâmetro. Dos cilindros foram extraídos discos com 0,85 mm de espessura para o processamento por HPT, que foi realizado em um equipamento dedicado e disponível em um laboratório da *University of Southampton* na Inglaterra. A pressão utilizada foi 6 GPa, a taxa de rotação foi de 2 rpm e o processamento foi realizado à temperatura ambiente.

O processamento por HPT promoveu refinamento significativo de grãos em todas as ligas. O tamanho médio de grão do magnésio CP-Mg foi 0,51 μm , na liga AZ31 foi 0,13 μm , na liga AZ91 o tamanho do grão foi 0,10 μm após 10 voltas de HPT e o tamanho de grão foi de 0,16 μm na liga ZK60 após 5 voltas de HPT.

4.2.2. Fluido corporal sintético (HBSS)

Para ensaios com biomateriais, mesmo para testes gerais, condições fisiológicas devem ser aplicadas, utilizando fluidos corporais simulados. No caso de materiais biodegradáveis, isso é ainda mais importante, já que uma interface em constante mudança entre o material e o meio está se desenvolvendo com o tempo. Entender este desenvolvimento é de extrema importância.

O HBSS (*Hank's Balanced Salt solution*) contém todos os sais inorgânicos fisiológicos em concentrações semelhantes às encontradas no corpo humano (Tabela 2). Embora não simule todas as composições disponíveis que existem em diferentes locais de implantes no corpo, o HBSS é muito utilizado na literatura acerca da utilização de Mg *in vitro* e fornece uma solução de base para permitir a comparação entre os resultados relatados.

Tabela 2 – Comparação dos íons inorgânicos presentes em HBSS e no plasma sanguíneo. (Zhang et al., 2013), adaptado.

Íon	Concentração (mMol/L)	
	Plasma Sanguíneo	HBSS
Na ⁺	142,0	142,7
K ⁺	5,0	5,4
Mg ²⁺	1,5	0,2
Ca ²⁺	2,5	4,7
Cl ⁻	103	145,1
HCO ₃ ⁻	27	4,2
HPO ₄ ⁻	1	0,9
SO ₄ ²⁻	0,5	0,2

Os ensaios eletroquímicos, para avaliação da corrosão dos biomateriais a base de magnésio, foram realizados em HBSS. Para o preparo da solução, foram utilizados reagentes de grau analítico e água destilada de acordo com a composição mostrada na Tabela 3. O pH foi ajustado com ácido clorídrico até atingir a faixa de 7,2 ±0,1.

Tabela 3 - Composição química da HBSS

Componente	Concentração (g/L)
NaCl	8,000
KCl	0,400
MgSO ₄	0,029
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,185
Na ₂ HPO ₄	0,048
KH ₂ PO ₄	0,060
D-Glucose	0,100
NaHCO ₃	0,350

4.2.3. Ensaio eletroquímicos

Os ensaios foram realizados, em triplicata, à temperatura ambiente. Inicialmente, a amostra foi lixada com lixas de carbeto de silício de 1200 e 4000 mesh a fim de remover qualquer camada superficial de óxido. Feito o lixamento, a amostra foi lavada com álcool e secada com jato de ar. O aspecto da amostra após o lixamento pode ser visto na Figura 5. A área analisada nos ensaios de cada amostra foi de $0,196 \text{ cm}^2$.

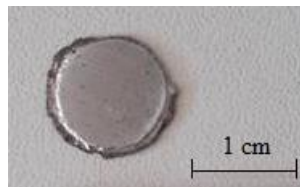


Figura 5 - Aspecto da amostra de Mg HPT após lixamento

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, foi empregado o potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT 100N acoplado a um microcomputador com o software NOVA 2.1[®] para controle do ensaio e aquisição de dados. Os ensaios foram conduzidos em uma célula eletroquímica convencional com montagem de três eletrodos, utilizando-se um eletrodo de referência de Ag/AgCl (saturado), eletrodo auxiliar de platina (Pt) e um eletrodo de trabalho (amostra do material em estudo).

Foi realizada a medição do potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential* - OCP) por um período de 3600 segundos. Após o teste de OCP, foi iniciado o teste de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), conduzido em frequências variando de 10000 a 0,001 Hz e amplitude de 0,01V. Dando sequência aos ensaios, foi realizada uma polarização anódica potenciodinâmica linear. O ensaio iniciou-se a partir do potencial de 200 mV abaixo do potencial de corrosão, realizando-se uma varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de 1 mV/s, encerrando a varredura quando a densidade de corrente anódica atingia 10^{-2} A/cm^2 .

No final do teste, as amostras foram lavadas com álcool, secadas com jato de ar e acondicionadas em local apropriado para posterior caracterização.

4.2.4. Caracterização

Para o estudo da microestrutura, da morfologia e da composição do material foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura e a Espectroscopia Dispersiva em Energia (MEV/EDS).

A amostra foi submetida à análise por MEV para avaliar a morfologia da superfície antes e após a corrosão. Já as composições qualitativas e semi-quantitativas da amostra, em alguns pontos, foram determinadas por EDS. Essas análises foram realizadas antes e após os ensaios eletroquímicos, no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Os aparelhos empregados foram um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca FEG, com Sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os testes de polarização e EIE exibem variações significativas dependendo do tempo de imersão da amostra e para reduzir esse fenômeno o tempo de OCP foi fixado em 3600 segundos (Tkacz *et al.*, 2017; Alvarez *et al.*, 2010; Shi, Liu e Atrens, 2010). As curvas de polarização para as diferentes ligas antes e depois do HPT são mostradas na Figura 6.

O CP-Mg tem o menor potencial de corrosão seguido pelas ligas AZ91, AZ31 e ZK60, tendo esta última o maior potencial. O potencial para CP-Mg concorda com a literatura (Ishida *et al.*, 2011). Os elementos de liga são mais nobres que o magnésio e aumentam o potencial de corrosão do Mg. O magnésio e as ligas AZ31 e AZ91 apresentam uma região de comportamento passivo, na qual há uma variação reduzida de corrente com potencial crescente. A inclinação das curvas muda abruptamente em altos potenciais. Este comportamento semelhante à passivação foi relatado na literatura para magnésio puro e ligas AZ31 e AZ91 (Pompa *et al.*, 2015a; Hara *et al.*, 2007). Por outro lado, na liga ZK60 a corrente aumentou continuamente com o potencial e, após processamento por HPT apresentou pequena região passiva.

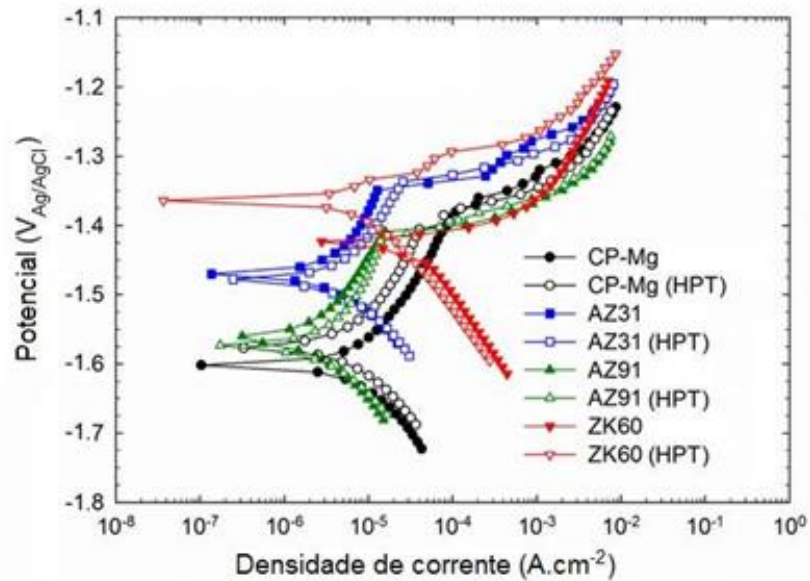


Figura 6 - Curvas de polarização potenciodinâmica do magnésio e ligas obtidas em meio HBSS à temperatura ambiente.

Estes resultados sugerem uma influência mais forte da composição da liga do que do processamento por HPT no comportamento frente à corrosão do magnésio e suas ligas.

As ligas ricas em alumínio AZ31 e AZ91 são menos propensas a uma corrosão severa do que o CP-Mg, que apresenta maiores densidades de corrente anódica. Esta diferença de comportamento é atribuída ao tratamento da solução sólida que foi dada à liga AZ91. Este tratamento térmico aumenta a quantidade de alumínio na solução sólida e reduz significativamente a fração da fase β e o processamento de HPT à temperatura ambiente não promove precipitação significativa (Silva *et al.*, 2018). Estes efeitos aumentam a resistência à corrosão desta liga de magnésio.

Os valores encontrados nas curvas de polarização para o potencial de corrosão (E_{Corr}), potencial de transpassivação (E_{trans}), densidade de corrente de corrosão (i_{Corr}) e densidade de corrente de passivação (I_{Pass}) para as amostras de Mg, AZ31, AZ91 e ZK60 antes e após o processamento por HPT, foram organizados na Tabela 4.

Tabela 4 - Potencial de corrosão (E_{Corr}), potencial de transpassivação (E_{trans}), densidade de corrente de corrosão (i_{Corr}) e densidade de corrente de passivação (i_{Pass}) para as amostras de Mg, AZ31, AZ91 e ZK60 antes e após HPT, em meio HBSS.

Material e condição de processamento		E_{Corr} (V_{Ag/AgCl})	i_{Corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{trans} (V_{Ag/AgCl})	i_{Pass} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
CP-Mg	As-cast	-1,60 ± 0,01	0,20 ± 0,02	- 1,37 ± 0,01	29,0 ± 1,0
CP-Mg	HPT	-1,59 ± 0,02	0,25 ± 0,06	-1,42 ± 0,01	15,0 ± 1,0
AZ31	Ext.	-1,45 ± 0,03	0,14 ± 0,01	-1,33 ± 0,01	6,9 ± 0,3
AZ31	HPT	-1,46 ± 0,03	0,16 ± 0,04	-1,33 ± 0,01	9,2 ± 0,8
AZ91	S.T.	-1,56 ± 0,01	0,06 ± 0,02	-1,41 ± 0,01	6,7 ± 0,1
AZ91	HPT	-1,57 ± 0,02	0,14 ± 0,01	-1,43 ± 0,01	7,9 ± 0,7
ZK60	Ext.	-1,46 ± 0,04	2,30 ± 0,70	-----	-----
ZK60	HPT	-1,37 ± 0,01	0,26 ± 0,07	-----	-----

A adição de alumínio (potencial padrão de redução de -1,66 V_{SHE}) e zinco (potencial padrão de -0,76V_(SHE)) ao magnésio aumenta o potencial de corrosão do magnésio que possui um potencial padrão de -2,37 V_(SHE). A densidade de corrente de corrosão da liga ZK60 extrudada foi uma ordem de grandeza maior do que a i_{Corr} dos outros materiais. Neste caso, o processamento por HPT foi benéfico e reduziu a densidade de corrente de corrosão de uma ordem de grandeza. O Mg puro e as ligas AZ31 e AZ91 apresentaram um comportamento passivo. Os valores do potencial de transpassivação foram similares e o processamento por HPT não alterou este valor. Entretanto, a densidade de corrente passiva foi reduzida ao se adicionar elementos de liga ao magnésio. O processamento por HPT reduziu a densidade de corrente passiva apenas para o caso do magnésio puro.

As superfícies das amostras após os testes de polarização foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura e as áreas de corrosão localizada são mostradas na Figura 7. A distribuição de magnésio, oxigênio, alumínio e zinco também é mostrada.

As áreas de corrosão localizada nas ligas CP-Mg, AZ31 e ZK60 são cobertas por um produto rico em magnésio e oxigênio. Partículas de segunda fase ricas em alumínio podem ser observadas dentro da área de corrosão localizada na liga AZ31. Os precipitados de AlMn são comuns e foram relatados em áreas de corrosão localizada na liga AZ31 (Figueiredo *et al.*, 2011; 2012). Um precipitado rico em zinco é observado no lado

esquerdo da área de corrosão localizada na liga ZK60 processada por HPT. A corrosão localizada na liga AZ91 ocorre em torno de uma área rica em Mg e Al, que é devido à fase β em ligas de magnésio com alto teor de alumínio. Esta fase é conhecida por acelerar a corrosão na liga AZ91 (Ishida et al., 2011).

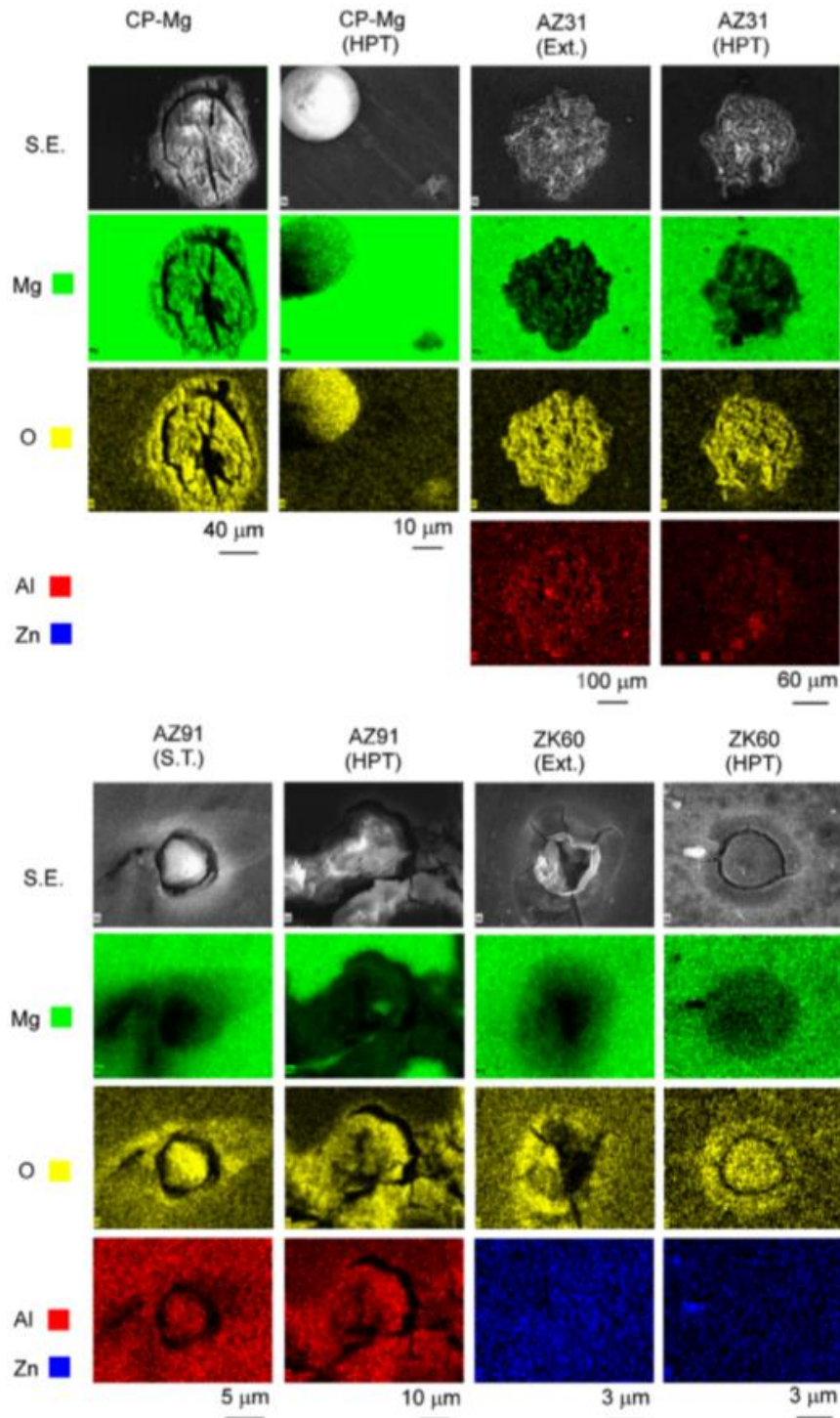


Figura 7 – Caracterização das superfícies após ensaios de polarização.

Os resultados de EIE para materiais que apresentam corrosão localizada devem ser considerados com cuidado. As curvas de EIE para os diferentes materiais são mostradas na Figura 8. A liga AZ91 exibe o maior arco capacitivo, resultado também encontrado por Silva e colaboradores (2018) em uma solução de NaCl 3,5 m/v%. Parece que o fator mais importante que afetou a resistência a corrosão das ligas foi a composição química. A liga AZ91, que apresenta o maior teor de alumínio, apresentou o melhor comportamento frente à corrosão no meio salino e o processamento por HPT não influenciou sua impedância.

A liga ZK60 apresentou o menor arco capacitivo e, aparentemente, o processamento por HPT também não teve efeito no seu comportamento frente à corrosão. No entanto, um aumento significativo no diâmetro do arco capacitivo é observado para as amostras CP-Mg e há um aumento de dez vezes na resistência de polarização na liga AZ31 após o processamento por HPT. Este efeito benéfico do HPT na resistência à corrosão do Mg foi observado no teste de polarização, em que foi constatado que o processamento por HPT reduziu a corrente passiva do Mg puro.

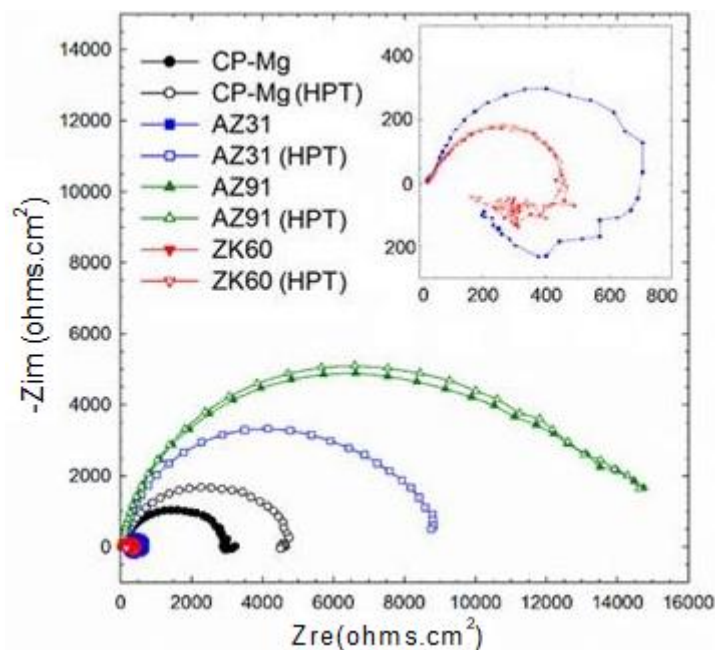


Figura 8 - Diagrama de Nyquist do magnésio e ligas obtidas em meio HBSS à temperatura ambiente.

As aparências das superfícies das amostras após os testes de EIS são mostradas na Figura 10 juntamente com maiores ampliações das características de corrosão. A liga AZ31 extrudada e as ligas ZK60 processadas por HPT exibem uma área significativa coberta por produtos de corrosão, e nestas amostras foi identificada a indutância. As outras amostras exibem apenas pontos pequenos e bem distribuídos de corrosão. Áreas isoladas com camadas espessas de Mg e O são observadas no Mg e nas ligas ZK60; e a liga AZ91 apresenta corrosão localizada próxima às fases ricas em Si e Al. A liga AZ31 processada por HPT não mostra evidências de corrosão localizada após a análise por EIE.

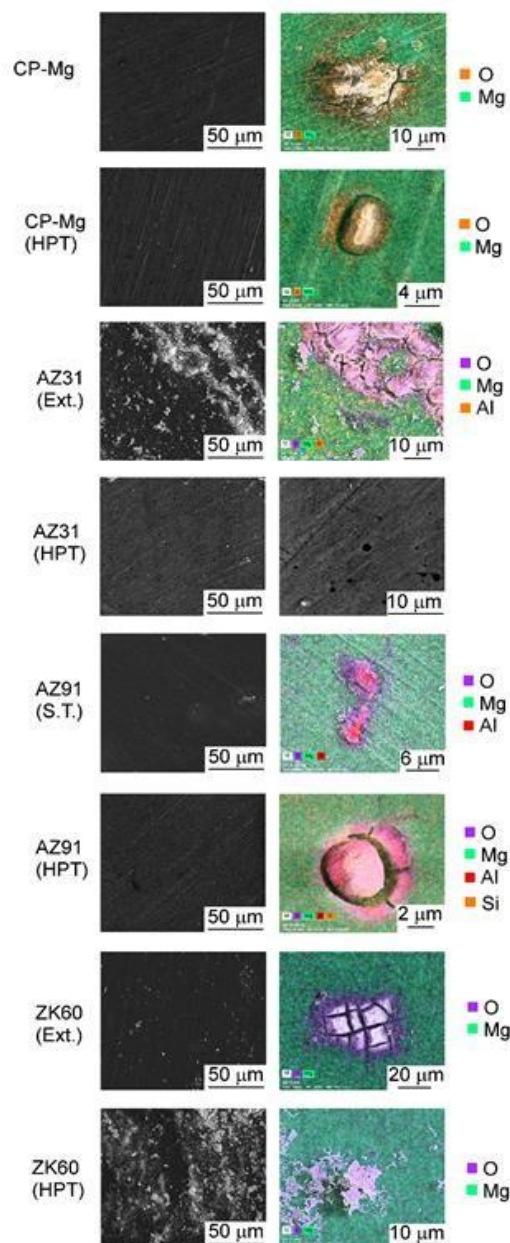


Figura 9 – Superfície das amostras após os ensaios de EIE para o CP-Mg e as ligas AZ31, AZ91 e ZK60 antes e após HPT.

4.4. CONCLUSÕES PRELIMINARES

Conclui-se que o processamento por HPT pode, em alguns casos, aumentar a resistência à corrosão do magnésio e suas ligas. As amostras de CP-Mg e as ligas AZ31 e AZ91 exibem comportamento semelhante à passivação no teste de polarização antes e após o processamento por HPT. Os valores do potencial de transpassivação foram similares e o processamento por HPT não alterou este valor. A faixa de passivação foi semelhante para as amostras estudadas. Entretanto, a densidade de corrente passiva foi reduzida ao se adicionar elementos de liga ao magnésio. O processamento por HPT reduziu a densidade de corrente passiva apenas para o caso do magnésio puro.

A adição de alumínio (potencial padrão de redução de $-1,66 V_{(SHE)}$) e zinco (potencial padrão de $-0,76V_{(SHE)}$) ao magnésio aumentou o potencial de corrosão do magnésio que possui um potencial padrão de $-2,37 V_{(SHE)}$.

A corrente de corrosão da liga ZK 60 extrudada foi maior do que a i_{corr} dos outros materiais. Neste caso, o processamento por HPT foi benéfico e reduziu a densidade de corrente de corrosão de uma ordem de grandeza.

Finalmente, as ligas AZ31 e AZ91 ricas em Al exibem pequenas partículas de segunda fase e a análise usando MEV-EDS mostra que elas tendem a desencadear corrosão localizada.

A liga AZ 91 que apresenta o maior teor de alumínio apresentou o melhor comportamento frente a corrosão no meio salino através da análise de EIE e o processamento por HPT não influenciou sua impedância.

As consequências a longo prazo da liberação de alumínio no corpo humano exigirão uma futura investigação abrangente, mas, no entanto, os presentes resultados indicam que este é um elemento de liga significativo para aumentar a resistência à corrosão do magnésio.

5. CAPÍTULO II - RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE MAGNÉSIO PURO E COMPÓSITO MAGNÉSIO/HIDROXIAPATITA SUBMETIDOS À DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA POR HPT EM SOLUÇÃO DE HBSS

5.1. INTRODUÇÃO

Materiais metálicos biodegradáveis têm desempenhado um papel importante em aplicações biomédicas. Porém, algumas características gerais dos materiais metálicos como estrutura, resistência à corrosão e biocompatibilidade podem não ser compatíveis com o uso biológico, esses fenômenos limitam o uso desses biomateriais. Uma alternativa para resolver os problemas acima descritos, é a aplicação de metais degradáveis, como material base, para preparar materiais compósitos com matriz de metal. Os metais biodegradáveis podem assim ser combinados com sucesso com outros materiais para formar compósitos de matriz metálica biodegradáveis para aplicações e funções biomédicas.

Estudos mostram que a hidroxiapatita (HA) é o material mais comum adicionado a uma matriz de magnésio, pois exibe composição semelhante ao osso e, portanto, pode melhorar a interface entre o implante e o tecido ósseo em aplicações ortopédicas. No entanto, a incorporação de uma fase cerâmica dentro de uma matriz de magnésio pode afetar as propriedades mecânicas, incluindo a ductilidade e a resistência à corrosão.

Foi demonstrado que a incorporação de 10% de HA pode aumentar a bioatividade de uma liga Mg-1% Ca. As operações de processamento necessárias para produzir um compósito de hidroxiapatita de magnésio necessitam normalmente de pelo menos um passo a alta temperatura, no entanto, foi demonstrado que o processo de torção sob alta pressão pode consolidar partículas misturadas de ambos os materiais à temperatura ambiente para produzir um compósito sólido. Castro e colaboradores (2019) mostraram que um compósito de magnésio e 5% hidroxiapatita processado por HPT exibe uma matriz contínua de Mg com partículas bem dispersas de HA, e o compósito também apresentou dureza e resistência à tração aprimoradas em relação ao Mg puro.

O presente trabalho tem como objetivo analisar e comparar a resistência à corrosão do magnésio de pureza comercial (Mg HPT) e o compósito magnésio e 5% de hidroxiapatita (MgHA HPT) ambos processados por HPT.

5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de Mg HPT (relatada na seção 4.2.1) e do compósito de MgHA que foi processado por HPT com 5% de hidroxiapatita e 95% de magnésio de pureza comercial.

Para o processamento do compósito por HPT, a amostra de magnésio em pó e hidroxiapatita em pó foram compactadas, em prensa hidráulica, na proporção de 95% e 5% respectivamente. Os discos compactados foram processados por HPT em um equipamento no laboratório da “*University of Southampton*” na Inglaterra. O processamento foi realizado à temperatura ambiente durante 50 voltas com pressão de 6 GPa e taxa de rotação de 1 rpm. Foi utilizada a solução HBSS. A metodologia de preparo está descrita na seção 4.2.2.

5.2.1. Ensaios eletroquímicos

Os ensaios foram realizados de acordo com a seção 4.2.3. A diferença na abordagem foi em relação ao tempo do potencial de circuito aberto (OCP), realizado até a estabilização do potencial, por um período de 900 segundos para as amostras de MgHA HPT e de 3600 segundos para as amostras de Mg HPT. Foram realizadas também análises por EIE após imersão em diferentes tempos de 15 minutos até 36 horas para Mg HPT e MgHA HPT.

5.2.2. Evolução de Hidrogênio

Os ensaios de evolução de hidrogênio foram monitorados em função do tempo de imersão em HBSS. Uma vez que as taxas relativas de corrosão do magnésio são maiores que outros metais e ligas metálicas de engenharia, e como a reação catódica é a redução de água (produção de H_2), é comum empregar métodos gravimétricos e coleta de gás hidrogênio como avaliação da resistência à corrosão.

Os ensaios foram realizados segundo a montagem esquematizada na Figura 11, a uma temperatura de 37,1 °C, mantida através de banho térmico.

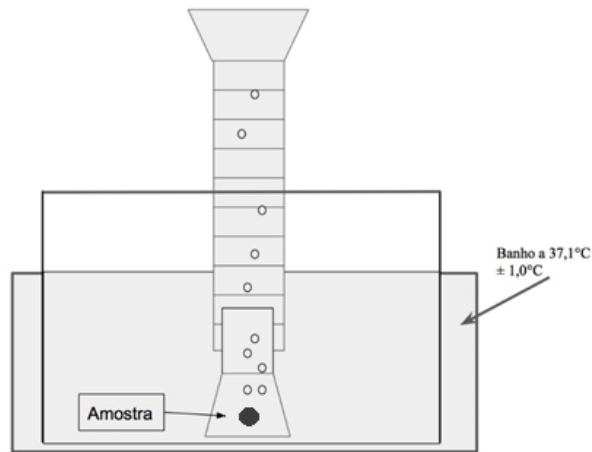


Figura 10 - Ilustração Esquemática do Teste de Evolução de Hidrogênio.

A montagem consiste de uma cuba fechada, em banho térmico, em que a amostra está imersa em HBSS. O funil invertido posicionado sobre a amostra direciona as bolhas de hidrogênio, formadas na superfície da amostra, para uma proveta onde é possível medir o volume de hidrogênio coletado.

O volume de hidrogênio liberado foi medido em diferentes intervalos de tempo e a taxa de degradação foi deduzida com base na equação 5.



Observa-se que, para cada mol de magnésio consumido, 1 mol de gás hidrogênio é produzido. Com isso, é possível determinar a quantidade de magnésio oxidada durante o tempo de imersão através da equação 6:

$$\text{Equação 6: } m_{\text{Mg}} = \frac{PV_{\text{H}_2}}{RT} \times M_{\text{Mg}}$$

Em que m_{Mg} é a massa de magnésio oxidada, P é a pressão do gás liberado, V_{H_2} é o volume de hidrogênio que foi liberado durante a reação, R é a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta do sistema e M_{Mg} é a massa molar do magnésio. A taxa de degradação, por sua vez, foi calculada, utilizando-se a equação 7:

$$\text{Equação 7: } DR = \frac{m_{\text{Mg}}}{At}$$

Sendo DR a taxa de degradação (*degradation rate*) e A e t referem-se à área da amostra e tempo de exposição em HBSS, respectivamente.

5.2.3. Caracterização

Foram realizadas análises de DRX para a caracterização dos sistemas estudados em relação às fases cristalinas presentes, antes e após a corrosão. Os ensaios foram realizados em difratômetro marca Panalytical e modelo Empyrean, com tubo de raios X de cobre (Cu), tensão 45 kV e corrente 45 mA. A varredura utilizada foi de 0,02°/s, no intervalo de 2θ entre 3,00° e 119,99°. Os padrões de difração de incidência rasante (GID) foram obtidos com ângulo de incidência fixo de 1,5°. A DRX foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

As amostras foram submetidas à análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a morfologia da superfície antes e após a corrosão. Já as composições qualitativas e semi-quantitativas da amostra, em alguns pontos, foram determinadas pela Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS). Essas análises foram realizadas antes e após os ensaios eletroquímicos.

O feixe de íons focalizados (*Focused Ion Beam* - FIB) foi usado para fazer um corte transversal na superfície corroída de uma amostra de compósito MgHA HPT, que havia sido imerso na solução de Hank por 1 hora, permitindo a observação da camada e substrato do produto de corrosão. O FIB também foi utilizado para produzir lamelas, tomado cuidado para preservar a camada de produto de corrosão. Essas lamelas foram observadas usando microscópio eletrônico de transmissão (*Transmission Electron Microscope* - TEM) operando a 200 kV.

Estes testes de caracterização foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Os aparelhos empregados foram um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca FEI, modelo Inspect S50, um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X, marca EDAX, modelo Genesis e um Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20, FEI SuperTwin.

Foi utilizada a técnica de perfilometria para fornecer imagens da topografia das superfícies dos sistemas estudados antes e após a corrosão, além de dados estatísticos (parâmetros de superfície). A rugosidade da superfície das amostras de Mg puro e MgHA processadas por HPT antes e após 60 horas de imersão foram determinadas. Utilizou-se

o perfilômetro T8000 da HOMMELWERKE, situado no Laboratório Nanotech Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Foi utilizado o apalpador móvel TKU 300, sendo realizadas 150 medições com espaçamento de 1 μm . Utilizou-se uma velocidade de medição de 0,1 mm/s. A aquisição dos dados foi realizada com o software TurboWave Rougness e o tratamento de dados foi feito com o MountainsMap® 6.2 da Digital Surf.

5.2.4. Ensaio de citotoxicidade

O ensaio de citotoxicidade do compósito foi realizado no Serviço de Biologia Celular da Fundação Ezequiel Dias (FUNED). A amostra utilizada foi lavada em álcool 70% por 15 minutos e seca em gaze estéril, em uma cabine de fluxo laminar. Foi utilizada a linhagem celular WI-26 VA4 (ATCC® CCL-95.1TM), derivada de fibroblastos embrionários humanos. As células foram semeadas em 4 poços de uma placa de 24 poços (Corning®), na concentração de 1×10^5 células por poço, em um volume de 500 μL por poço de meio RPMI 1640 (Sigma-Aldrich, catálogo R6504) suplementado com 10% de soro fetal bovino (Gibco, catálogo 12657-029). Após 24 h de incubação em estufa a 37 °C com 5% de CO₂, o meio foi removido e as células foram lavadas com 200 μL de PBS 1X. Aplicou-se, então, 500 μL de meio suplementado com 1% de soro fetal bovino por poço. Com o auxílio de uma pinça estéril, a amostra foi colocada em um dos poços.

Após uma nova incubação de 24 h nas mesmas condições, a viabilidade celular foi determinada utilizando o reagente 3- (4,5-dimetil-2-tiazolil-2,5-difenil-2H-brometo de tetrazolina) (MTT). Este sal é reduzido pelas desidrogenases mitocondriais de células vivas, formando cristais de formazan, que são insolúveis em água. Em solventes orgânicos os cristais formam uma solução de cor violeta cuja absorbância pode ser medida por espectrofotometria (Mosmann, 1983).

A amostra foi cuidadosamente removida, assim como o meio de todos os poços, e as células foram novamente lavadas com PBS 1X. Aplicou-se, então, o reagente MTT na concentração de 0,5 ng/mL, diluído em meio sem suplementação. A placa foi novamente incubada, desta vez por 3 h. Em seguida, a placa foi centrifugada a 1000 rpm por 10 min. A solução sobrenadante foi extraída e acrescentou-se 400 μL por poço de dimetilsulfóxido (DMSO) (Sigma-Aldrich, catálogo 276855). Por último, foi realizada a leitura de

absorbância à 550 nm em espectrofotômetro SpectraMax M5E (Molecular Devices). As células incubadas que não tiveram contato com a amostra do compósito foram consideradas como grupo de controle. Valores correspondentes as absorbâncias foram normalizados com o grupo controle e expressos em porcentagem de viabilidade.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3.1. Caracterização do compósito

Visando identificar a morfologia e composição da amostra do MgHA HPT, foram realizadas análises de MEV / EDS mostradas nas Figuras 12 e 13. A Figura 12 revela uma matriz de magnésio com regiões contendo cálcio e fósforo, que são os elementos presentes na estrutura química da hidroxiapatita. O compósito de MgHA HPT exibe uma matriz contínua de Mg com partículas bem distribuídas de HA.

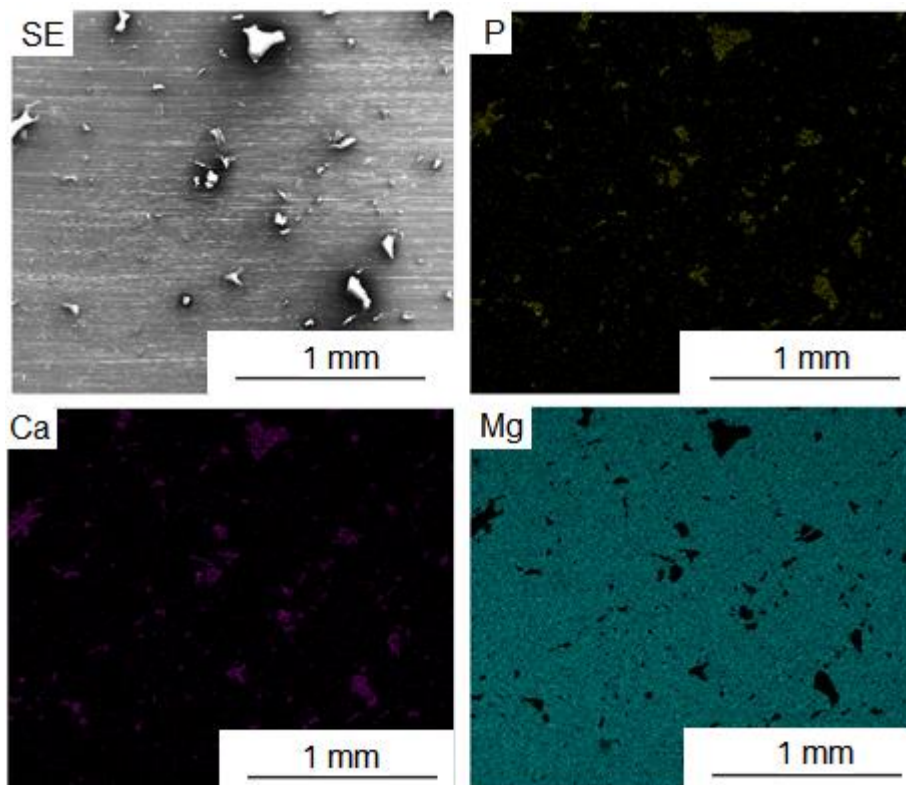


Figura 11 - Superfície da amostra preparada para os testes eletroquímicos e análise de EDS.

A estrutura dos grãos da matriz de magnésio pode ser identificada na imagem de transmissão da Figura 13. Os grãos são ultrafinos ($<1 \mu\text{m}$) e razoavelmente equiaxiais. O tamanho médio do grão é de $\sim 0,31 \mu\text{m}$. Este valor é menor que o observado no magnésio puro processado por HPT (Figueiredo et al., 2017; Edalati et al., 2011), o que mostra que a incorporação de partículas de hidroxiapatita aumenta o refinamento de grãos induzido pelo processamento de HPT.

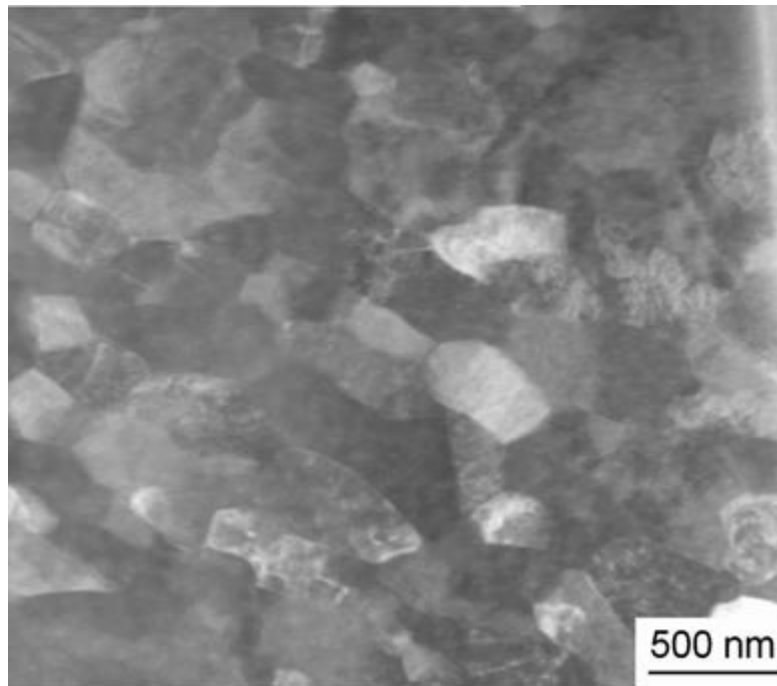


Figura 12 - Estrutura dos grãos da matriz do composto MgHA HPT.

5.3.2. Potencial de Circuito Aberto

A Figura 14 mostra o potencial do circuito aberto (*Open Circuit Potential* - OCP) das amostras em função do tempo de imersão em HBSS. O potencial de circuito aberto do composto MgHA HPT foi maior do que o avaliado para o Mg HPT, devido à presença de um composto quimicamente estável no composto, a hidroxiapatita. O aumento dos valores de OCP com o tempo está relacionado à formação de produtos de corrosão na superfície das amostras que atuam como uma barreira contra a corrosão. A diminuição do OCP está associada à quebra ou dissolução do filme de superfície. O OCP estabilizou para as amostras em tempos diferentes, 900 segundos para as amostras do composto MgHA

HPT e 3600 segundos para as amostras de Mg HPT, e isso sugere que a camada de produtos de corrosão em Mg HPT leva mais tempo para se formar.

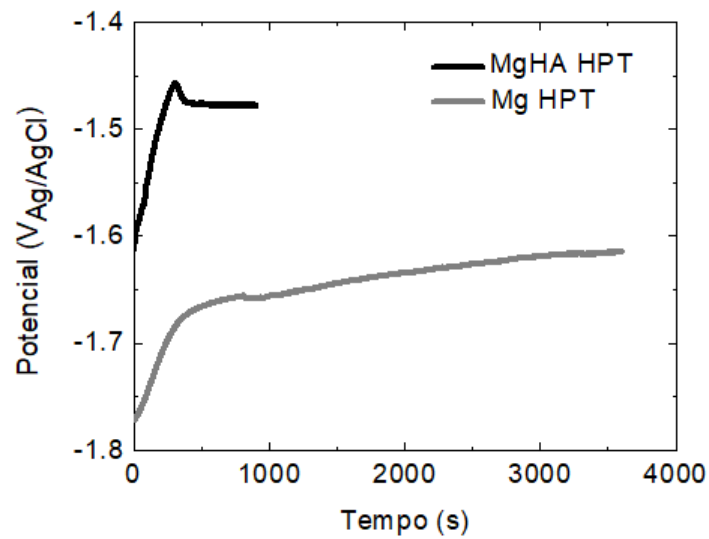


Figura 13 – Potencial de circuito aberto em função do tempo para Mg HPT e MgHA HPT em HBSS.

5.3.3. Polarização anódica potenciodinâmica

As curvas de polarização para as amostras de Mg HPT e MgHA HPT estão mostradas na Figura 15.

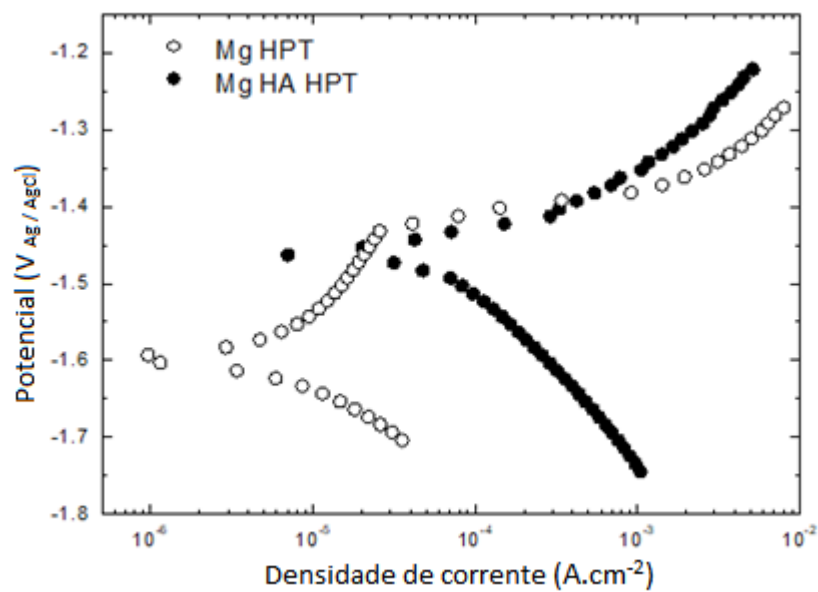


Figura 14 - Curvas de polarização das amostras Mg HPT e MgHA HPT em meio de HBSS.

A amostra MgHA HPT possui um potencial de corrosão mais nobre, devido à presença de hidroxiapatita, um composto quimicamente estável e inerte, confirmando as medidas da OCP. Porém a corrente de corrosão é maior para o compósito, quando comparada com a amostra Mg HPT.

A curva do compósito MgHA processado por HPT tem o perfil característico de materiais nos quais ocorre corrosão generalizada, sem a evidência de passivação, logo foi possível aplicar a extrapolação de Tafel que permite a obtenção da densidade de corrente de corrosão. Enquanto na curva do Mg HPT pode-se observar um diferente mecanismo de corrosão com a passivação do material. Em potenciais superiores a -1,35 V, ambas as amostras exibiram densidades de corrente anódica que aumentam continuamente, e o compósito apresentou densidades de corrente anódica mais baixas que o magnésio.

Os valores de potencial de corrosão, corrente de corrosão, potencial de transpassivação e densidade de corrente de passivação para os testes realizados, assim como a média e o desvio padrão entre eles, estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização para as amostras de Mg HPT e MgHA HPT em HBSS.

Resultados	Mg HPT	MgHA HPT
Potencial de corrosão (V(Ag/AgCl))	-1,58±0,01	-1,43±0,04
Densidade de corrente de corrosão (µA)	5,23 ±1,30	58,2±2,1
Potencial de transpassivação (V(Ag/AgCl))	-1,41±0,02	---
Densidade de corrente de passivação (µA.cm⁻²)	16,30±0,03	

Yao e colaboradores (2019) depositaram uma camada de hidroxiapatita / magnésio, pela técnica de *High-velocity suspension flame spray* - HVFS e como substrato foi utilizada uma liga AZ91D. A resistência à corrosão do revestimento foi avaliada pelo teste de polarização potenciodinâmica em solução HBSS. O potencial de corrosão da liga com o recobrimento foi de -1,443 V_(Ag/AgCl), e a densidade da corrente de corrosão foi de 81,8 ± 15,2 µA cm⁻² (Yao et al., 2019), similares aos resultados deste estudo que foram -1,43 ± 0,15 V (Ag / AgCl) para o potencial de corrosão e 58,2 ± 2,1 µA cm⁻² para densidade de corrente de corrosão.

Devido ao fenômeno de NDE, as correntes anódicas obtidas nos testes de polarização podem estar subestimadas. A evolução do hidrogênio (HE) do magnésio ocorre durante a polarização anódica devido à reação entre o magnésio e a água e aumenta à medida que o potencial anódico aplicado aumenta, assim, não é possível estimar a quantidade de Mg dissolvido sob polarização anódica usando apenas métodos eletroquímicos de corrente contínua.

Com o objetivo de se estudar a morfologia da superfície das amostras após os ensaios eletroquímicos de polarização foram obtidas imagens em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o estudo da composição foi feito por meio da espectroscopia dispersiva em energia (EDS). Pode-se observar na Figura 16 as imagens de MEV das amostras de Mg HPT após o ensaio de polarização, onde é possível identificar a presença de um precipitado. De acordo com os resultados do capítulo 1 deste trabalho, e descrições dos produtos de corrosão de estudos anteriores como Ishida e colaboradores (2011), é possível dizer que na Figura 16 a área em aumento é um produto de corrosão branca, de composição MgO e $Mg(OH)_2$, que ocorre na superfície da amostra de forma heterogênea.

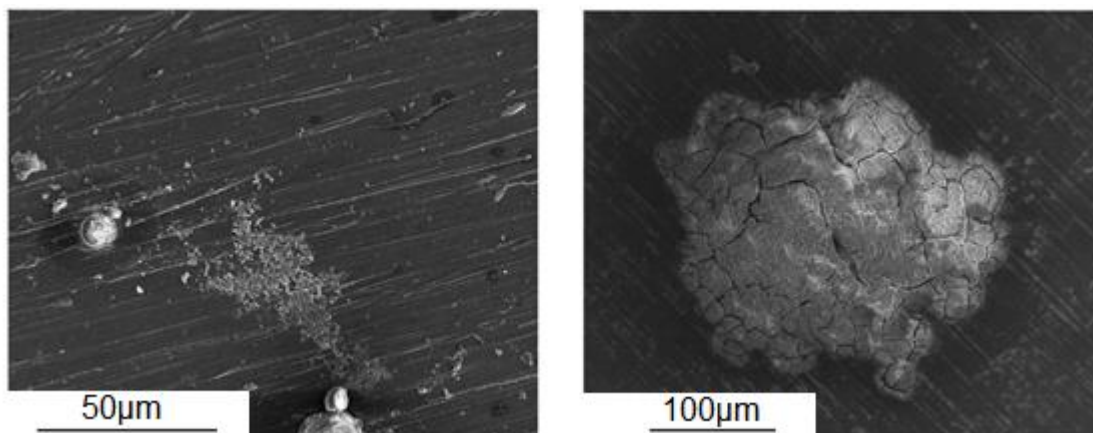


Figura 15 - Superfície da amostra de Mg HPT após o teste de polarização.

Na Figura 17 pode-se observar a aparência da amostra do compósito de MgHA HPT antes e após o ensaio de polarização. Pode-se observar uma diminuição nas linhas referentes ao processo de lixamento, indicando uma corrosão generalizada com a formação de uma camada de produto de corrosão, mas também pontos localizados de corrosão.

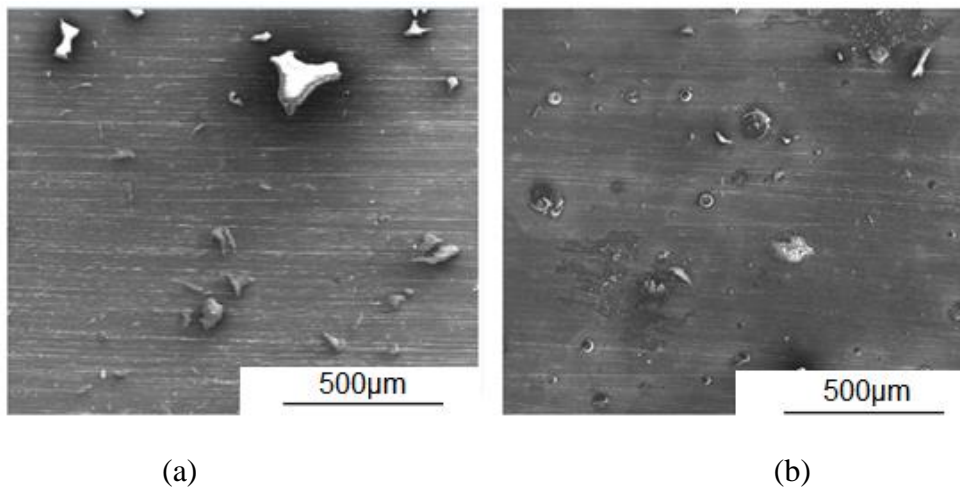


Figura 16 - (a) Superfície do MgHA HPT antes dos testes de polarização (b) Superfície do material após os testes de polarização.

Fez-se uma análise mais detalhada da morfologia da amostra do composto MgHA HPT. A Figura 18-a corresponde ao ponto mais esbranquiçado da amostra de MgHA HPT após a polarização. O espectro de EDS pode ser visto na Figura 18-b. O gráfico de EDS indica a presença de um produto de corrosão de óxido ou hidróxido de magnésio. Estudos anteriores mostram que de fato, o magnésio em meio aquoso tende a formar uma camada de óxidos/hidróxidos em sua superfície, formada tanto por $Mg(OH)_2$ como MgO (Atrens *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2009). Pela porcentagem atômica dos elementos pode-se dizer que o óxido predominante é o MgO , mais compacto e protetor.

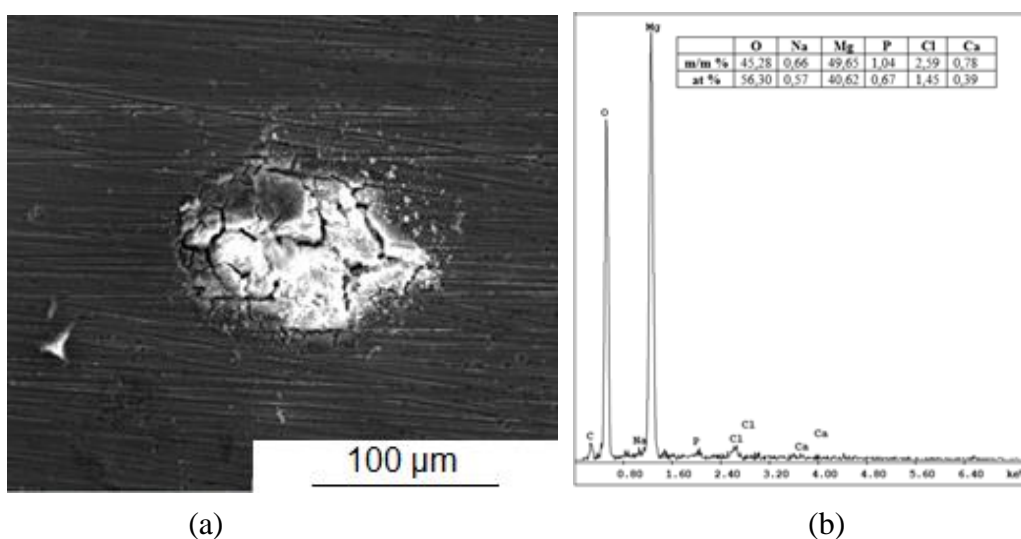


Figura 17 - (a) superfície do MgHA HPT após os testes de polarização (b) Espectro de EDS no centro da parte branca.

Outra região ampliada está mostrada na Figura 19 (a) na qual percebe-se duas morfologias que se destacam na matriz, marcadas como pontos 1 e 2. Análises de EDS realizadas nesses pontos, mostradas na Figura 19 (b) e (c), indicam que o ponto 1 é composto sobretudo de magnésio, enquanto o ponto 2 além de Mg, apresenta traços de cálcio, fósforo e oxigênio indicando a precipitação de HA.

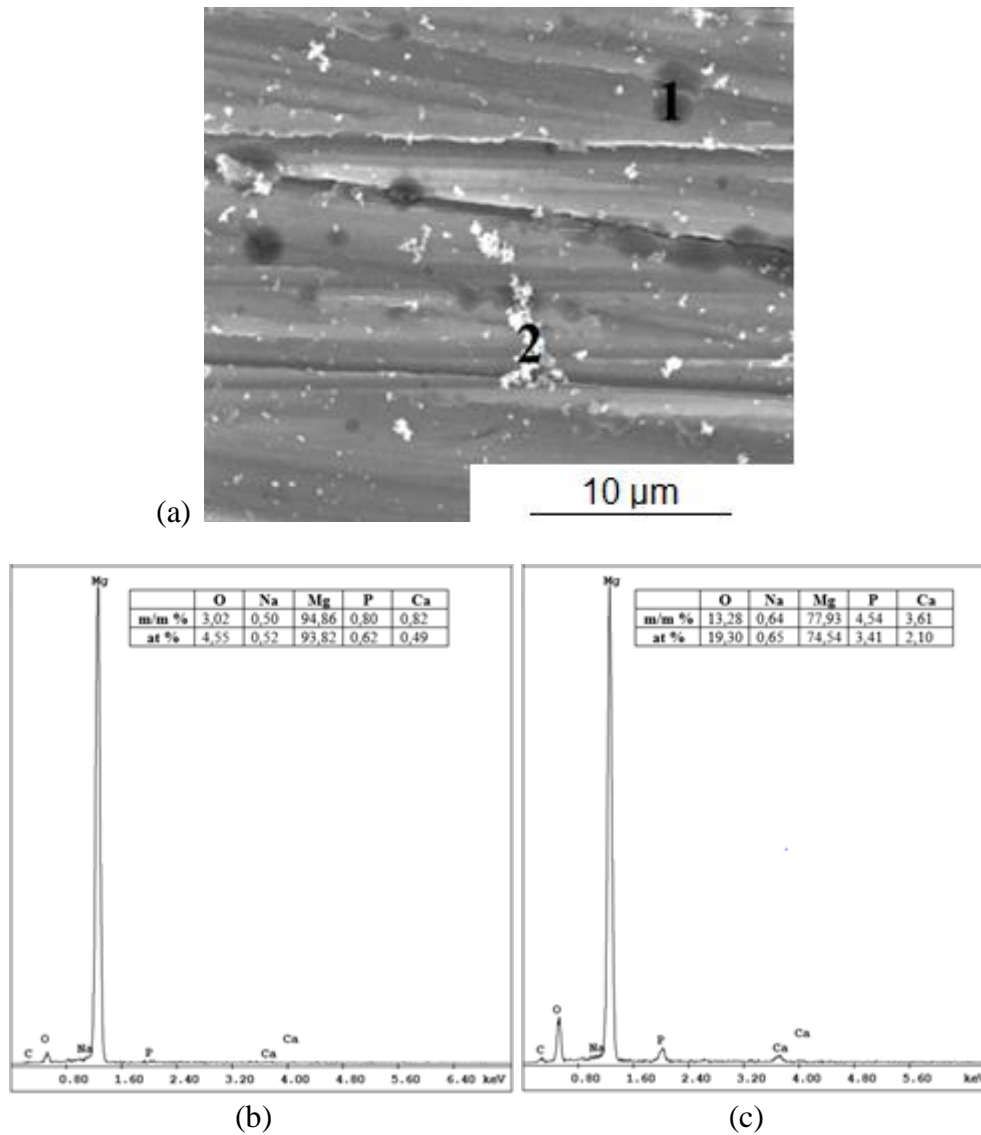


Figura 18 - (a) superfície MgHA HPT após os testes de polarização. Espectros de EDS (b) para o ponto 1 (c) para o ponto 2.

5.3.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os resultados obtidos para os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica para as amostras de Mg HPT e MgHA HPT podem ser vistos na Figura 20. A análise do diagrama de Nyquist permite identificar a ocorrência de fenômenos de superfície compatíveis com a presença de elementos capacitivos (associados ao arco da curva), e no caso da amostra do compósito MgHA HPT, elementos indutivos (resultados negativos para a componente imaginária da impedância).

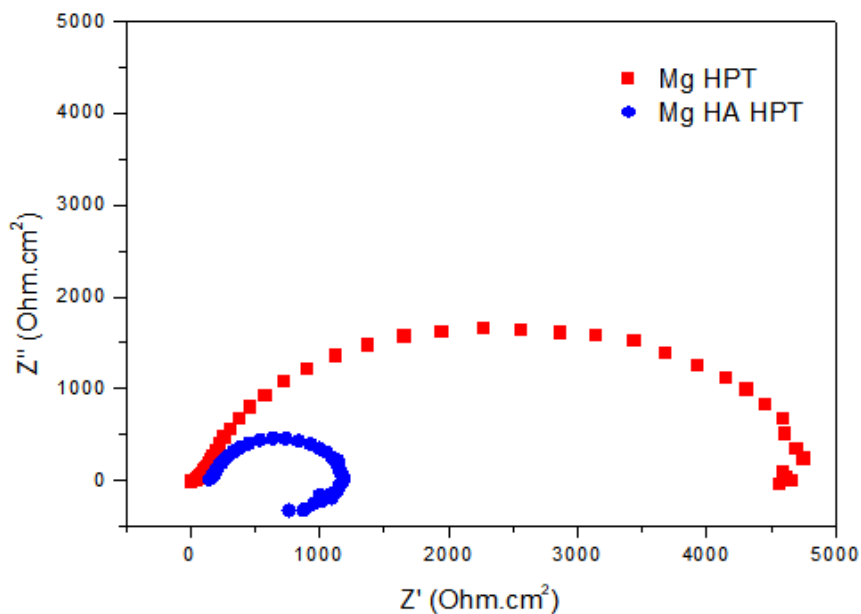


Figura 19 - Diagrama de Nyquist com os resultados obtidos para o Mg HPT e o MgHA HPT.

Com o diagrama de Nyquist, é possível concluir que logo após a estabilização do OCP a resistência à corrosão do compósito é inferior à resistência da amostra Mg HPT.

O diagrama de Bode do ângulo de fase, na Figura 21, indica que o máximo referente ao Mg HPT é mais largo, com maior ângulo de fase. Este resultado evidencia um comportamento mais capacitivo com maior resistência a corrosão que a amostra do compósito MgHA HPT, confirmando a maior impedância observada no diagrama de Nyquist para o Mg HPT. O ângulo máximo de fase do compósito ocorreu em frequências mais altas (80 Hz) que o máximo da amostra de Mg HPT (10 Hz), indicando processos eletroquímicos mais internos no caso do Mg. A presença de hidroxiapatita na superfície da amostra do compósito reduziu a área anódica o que pode aumentar a corrosão.

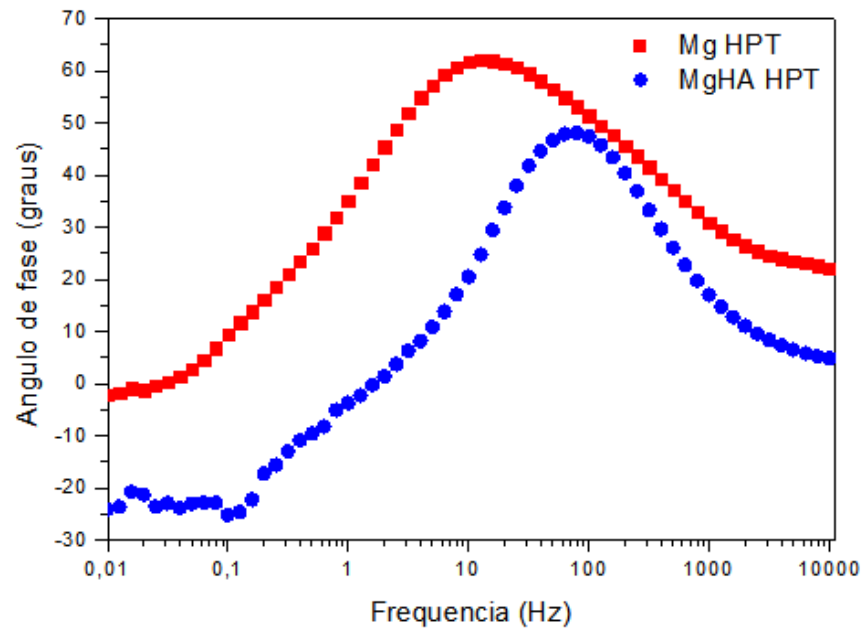


Figura 20 – Diagrama de Bode com os resultados do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência para as amostras de Mg HPT e composto de MgHA HPT.

Os dados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foram tratados no software Zview, a fim de se simular um circuito equivalente que representasse a estrutura da superfície estudada. O CPE foi utilizado, ao invés de um capacitor ideal, para retratar a não homogeneidade e rugosidade do eletrodo. Os circuitos que melhor se ajustaram aos dados, e que apresentaram os menores valores de qui-quadrado (da ordem de 10^{-3}), foram os apresentados na Figura 22. Os valores associados aos elementos do circuito proposto estão dispostos na Tabela 7.

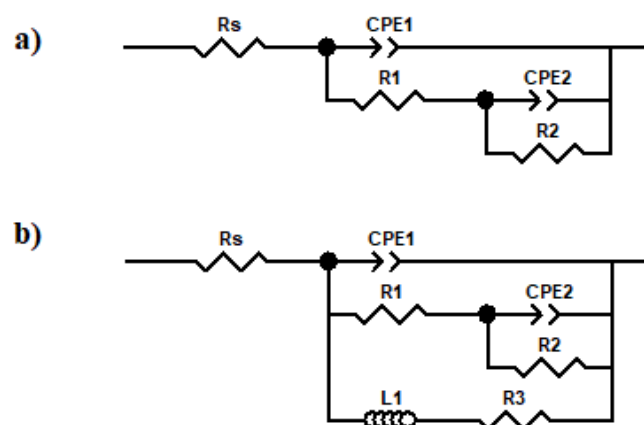


Figura 21 - Representação dos circuitos propostos para modelar os dados de impedância, (a) Mg HPT, (b) MgHA HPT.

Tabela 6 - Valores de modelagem associados aos elementos do circuito proposto com base nos resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica.

	Mg HPT	MgHA HPT
Rs ($\Omega.cm^2$)	27 ± 1	23 ± 1
R1 ($\Omega.cm^2$)	79 ± 5	17 ± 1
CPE1-T ($\mu F.cm^{-2}.s^n$)	21 ± 1	20 ± 1
n	0,79 ± 0,05	0,95 ± 0,06
R2 ($\Omega.cm^2$)	4705 ± 329	203 ± 14
CPE2-T ($\mu F.cm^{-2}.s^n$)	32 ± 2	26 ± 1
n	0,80 ± 0,05	0,91 ± 0,06
R3 ($\Omega.cm^2$)	-	126 ± 8
CPE3-T ($\mu F.cm^{-2}.s^n$)	-	362 ± 25
RP ($\Omega.cm^2$)	4784 ± 334	347 ± 24

Duas constantes de tempo e um elemento indutivo foram obtidos para a amostra do compósito. Para Mg HPT, Rs é a resistência do eletrólito e R1 e CPE1 representam a resistência dos produtos de corrosão na superfície da amostra e o elemento de constante de fase associado (Omar et al., 2017). Para o compósito, Rs é a resistência do eletrólito e R1 e CPE1 representam a resistência adicional da solução ao longo dos poros e o elemento de constante de fase associado (Orazem, Tribollet, 2017; Alves 2017).

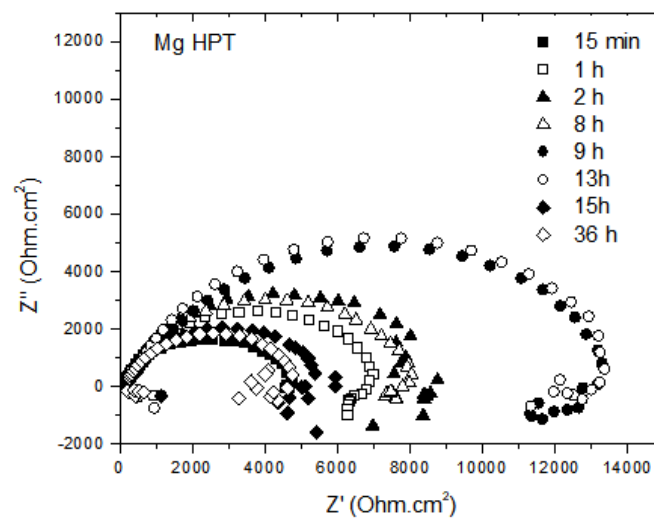
O R2 representa a resistência a transferência de carga na superfície do metal e CPE2 o elemento de constante de fase associado à capacitância da dupla camada. A resistência à corrosão das amostras de Mg processadas por HPT é maior que a resistência à corrosão do compósito em HBSS. A resistência à transferência de carga na superfície do eletrodo é maior que a impedância do produto de corrosão. As capacitâncias da camada superficial são semelhantes para ambas as amostras, indicando propriedades dielétricas similares das duas camadas de produtos de corrosão.

O processo relacionado à componente de indutância, que está presente no circuito do compósito, ainda gera discussão no meio acadêmico. Uma das explicações propostas é em relação à quebra da camada passiva (Song *et al.* 2004; 2010). Jamesh e colaboradores (2015), propuseram que a componente indutiva estaria relacionada ao

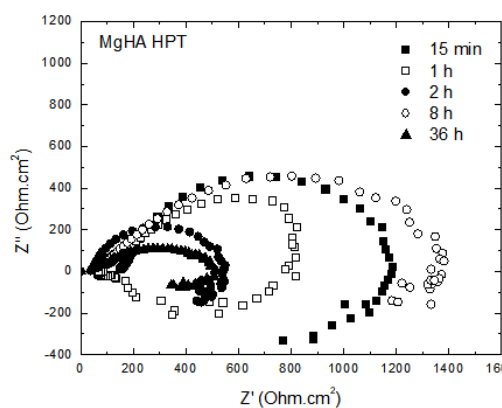
processo de adsorção do íon metaestável Mg^+ durante a corrosão, porém esta teoria foi criticada posteriormente por Thomas e colaboradores (2015). Xu e colaboradores (2012), sugeriram que o processo é pseudo-indutivo e está associado à existência de espécies adsorvidas e a corrosão por pite.

Para melhor avaliar a resistência a corrosão do Mg HPT e do compósito MgHA HPT em maiores tempos de imersão a análise por EIE foi realizada, em vários intervalos de tempo, de 15 minutos até 36 horas. Os diagramas de Nyquist são mostrados na Figura 23.

a)



b)



c)

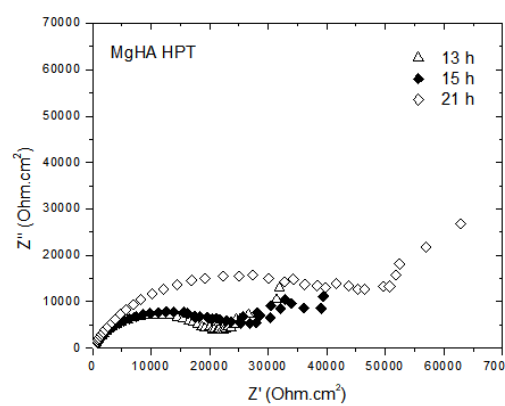


Figura 22 – Diagrama de Nyquist (a) Mg HPT (b) e (c) MgHA HPT, em HBSS.

Foi observado que as curvas variam significativamente com o tempo. A impedância do Mg HPT aumenta com o tempo até 13 horas, atingindo 14000 ohm.cm^2 e depois diminui até 36 horas para valores abaixo de 6000 ohm.cm^2 . Os maiores valores de impedância para o compósito obtidos com 21 horas de imersão são superiores a 60000 ohm.cm^2 , reduzindo para abaixo de 1000 ohm.cm^2 após 36 horas de imersão. De 8 a 21 horas de imersão das amostras do compósito na solução de HBSS, os valores de impedância foram crescentes.

Assim, a maior impedância nos testes de imersão em solução de HBSS foi apresentada pelo compósito, com 21 horas de imersão.

5.3.5. Evolução de hidrogênio

Em solução aquosa, a corrosão do magnésio ocorre liberando um volume de hidrogênio que está diretamente relacionado a perda de massa desse material. Esse comportamento faz da evolução de hidrogênio um método adequado para o estudo da corrosão do magnésio em HBSS. O cálculo da perda de massa foi feito utilizando a relação estequiométrica de 1:1 entre o hidrogênio e o magnésio na reação química descritas pelas equações 1 e 2.

É importante ressaltar que testes de evolução de hidrogênio podem subestimar a taxa de corrosão para taxas mais lentas devido à difusão do hidrogênio na amostra (Atrens *et al.*, 2015) e solubilização na solução. O teste de evolução de hidrogênio para o Mg HPT, comparado com os resultados da amostra de MgHA HPT, é mostrado na Figura 24. Observa-se que o pico da perda de massa ocorre primeiramente para o magnésio puro, com 1 hora de imersão, e ocorre com 4 horas para MgHA HPT. A redução da perda de massa em um nível não quantificável pela montagem experimental se deu em 9 h para Mg puro e em 14 h para o compósito MgHA HPT.

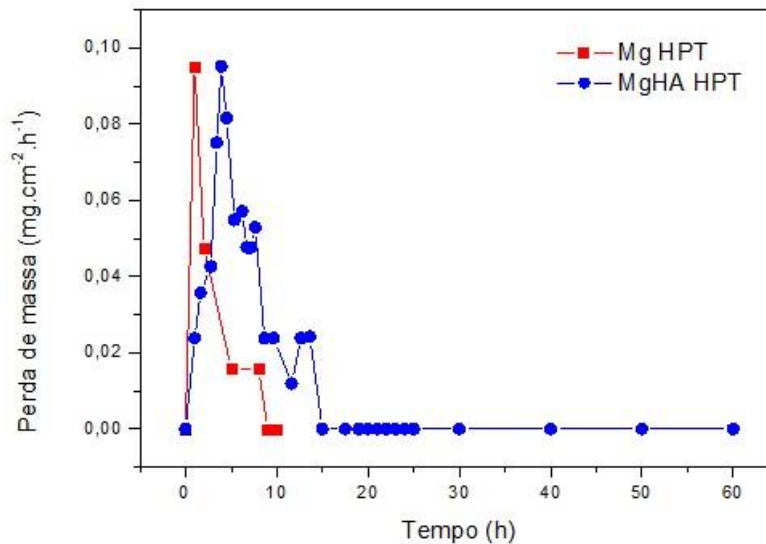


Figura 23 - Comparação perda de massa para o Mg HPT e para MgHA HPT.

Pelo gráfico, nota-se que a perda de massa para o compósito MgHA HPT inicia-se num patamar mais baixo, o que pode ser atribuído à resistência do filme de óxido que é formado na manipulação da amostra, antes da imersão, devido à alta reatividade deste material (Atrens *et al.*, 2015). Observou-se também que a perda de massa aumentou significativamente nas primeiras 4 horas, o que pode ser explicado pelo fato de, no estágio inicial do teste, a superfície da amostra apresentar apenas uma camada fina de óxido/hidróxido com baixa resistência à corrosão (Xin *et al.*, 2007). Pode-se observar que a amostra de Mg HPT teve maior perda de massa no início da imersão, essa perda de massa foi reduzindo ao longo do tempo de imersão, o que pode ser atribuído a formação de uma camada de óxido protetora, um filme estável de MgO, localizado entre a matriz metálica e a camada de Mg(OH)₂ mais externa.

Fekry e Ameer (2011) e Baril e colaboradores (2007), propõem a ocorrência de uma fina e descontínua camada protetora de óxido de magnésio acima da matriz do metal e uma camada porosa de hidróxido de magnésio recobrindo toda a extensão da amostra. Dessa maneira, existem na superfície do material sítios de metal cobertos apenas pela camada porosa de hidróxido que estão suscetíveis à corrosão.

A corrosão, portanto, teria início nesses sítios, que estão distribuídos pela superfície do metal, e, à medida em que se formassem os produtos de corrosão sobre essas áreas, novos sítios seriam criados pela fratura da camada de MgO protetor (Fekry e

Ameer, 2011; Baril *et al.*, 2007). Ainda de acordo com esses trabalhos, essa camada descontínua de óxido de magnésio possibilita a adsorção de íons Mg^{2+} , bem como sua difusão para a camada porosa de $Mg(OH)_2$.

O fato do pico de perda de massa ter sido retardado para o compósito MgHA HPT é benéfico para a utilização do material como implante.

É importante ressaltar a influência dos íons presentes na solução de Hank no processo corrosivo do magnésio. A variação do pH, a presença de cloretos, sulfatos, fosfatos e carbonatos podem contribuir para o aumento da taxa de corrosão do magnésio. O potencial de corrosão é deslocado para valores mais negativos (mais ativos) com a diminuição do valor de pH da solução e valores mais altos de pH favorecem a formação de $Mg(OH)_2$.

Íons cloretos promovem a desestabilização do hidróxido de magnésio. A adsorção de íons cloreto à superfície de magnésio coberta com óxido transforma o $Mg(OH)_2$ em $MgCl_2$ que é um composto muito solúvel. Ocorre também um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos com o aumento na concentração de íons cloreto, devido à adsorção destes íons na superfície da liga em partes menos compactas do filme de óxido (Tkacz *et al.*, 2017).

A presença de carbonatos também pode levar a um aumento da taxa de corrosão do magnésio, mas isso ocorre quando esses íons estão em concentrações acima de 40 mg/L (Baril *et al.*, 2007). No entanto, a concentração de carbonatos da solução de Hank utilizada foi de 35,3 mg/L.

A partir do tempo de 9 horas para Mg HPT e 14 horas para o compósito MgHA HPT, observou-se estabilização do processo de perda de massa, que perdurou até o fim da análise. O valor total da perda de massa foi de $0,23 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para o Mg HPT e $0,52 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para o compósito.

É importante ressaltar que, embora o volume de hidrogênio registrado na proveta não tenha aumentado, indicando que aparentemente não havia corrosão da liga de magnésio, existiam bolhas no entorno da amostra que não se descolaram durante todo o período analisado. Concluiu-se, então, que, no período considerado estabilização, a perda de massa tenha sido muito pequena, a ponto de a montagem experimental não ser capaz de registrar o volume de hidrogênio produzido.

5.3.6. Caracterização do produto de corrosão

Com o objetivo de se estudar a morfologia da superfície das amostras durante o processo de corrosão, foram obtidas imagens de MEV para diferentes tempos de imersão das amostras na solução HBSS. O estudo da composição qualitativa e semiquantitativa foi feito por EDS.

Para a amostra de Mg HPT as imagens foram feitas com 5 e 10 horas de imersão, na borda e no centro da amostra (Figuras 25, 26, 27 e 28). A corrosão localizada ocorre com um aumento lento no volume do produto de corrosão nesses locais. A maioria da superfície não mostra evidência de corrosão significativa. O estudo da composição qualitativa e semi-quantitativa foi realizado em vários pontos do material antes e após ser exposto ao meio corrosivo.

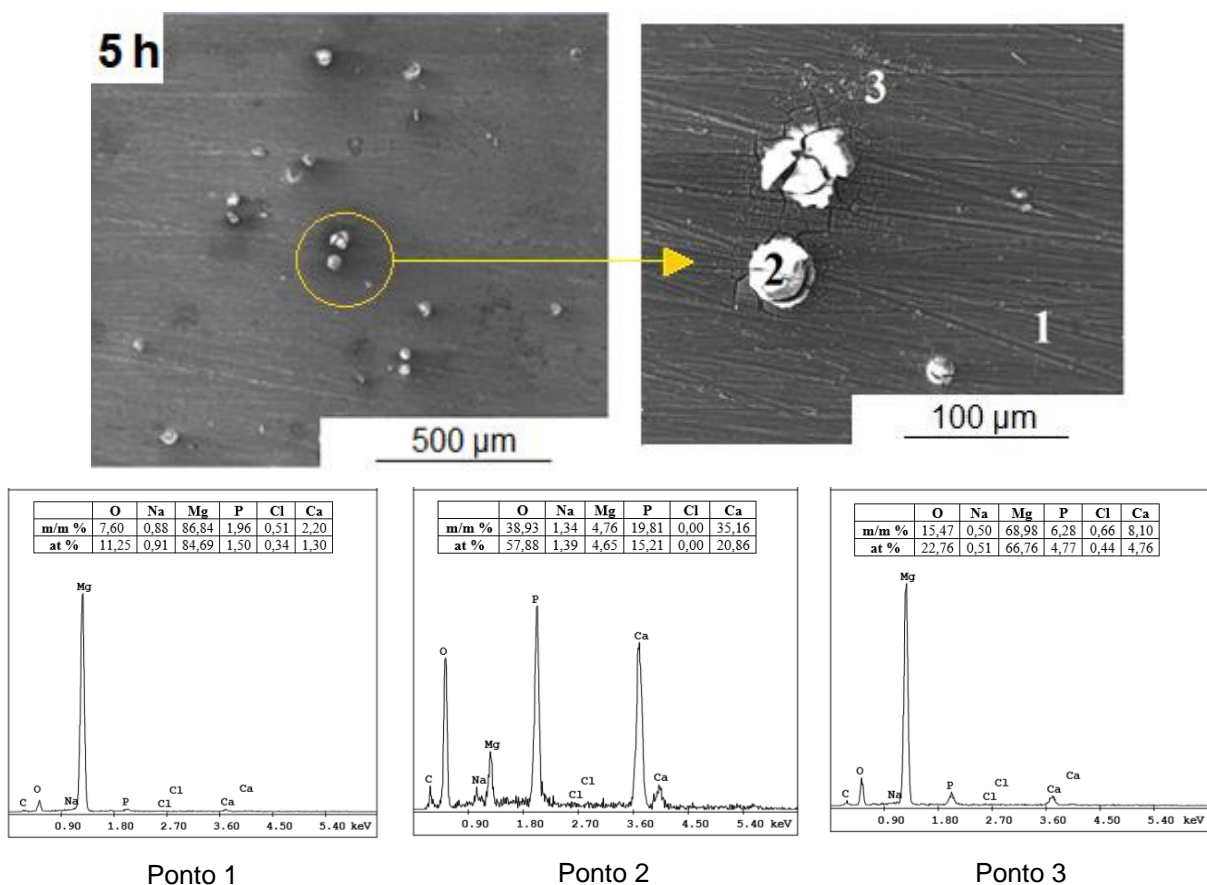


Figura 24 - Morfologia da superfície da BORDA da amostra Mg HPT após 5 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS dos pontos 1, 2 e 3.

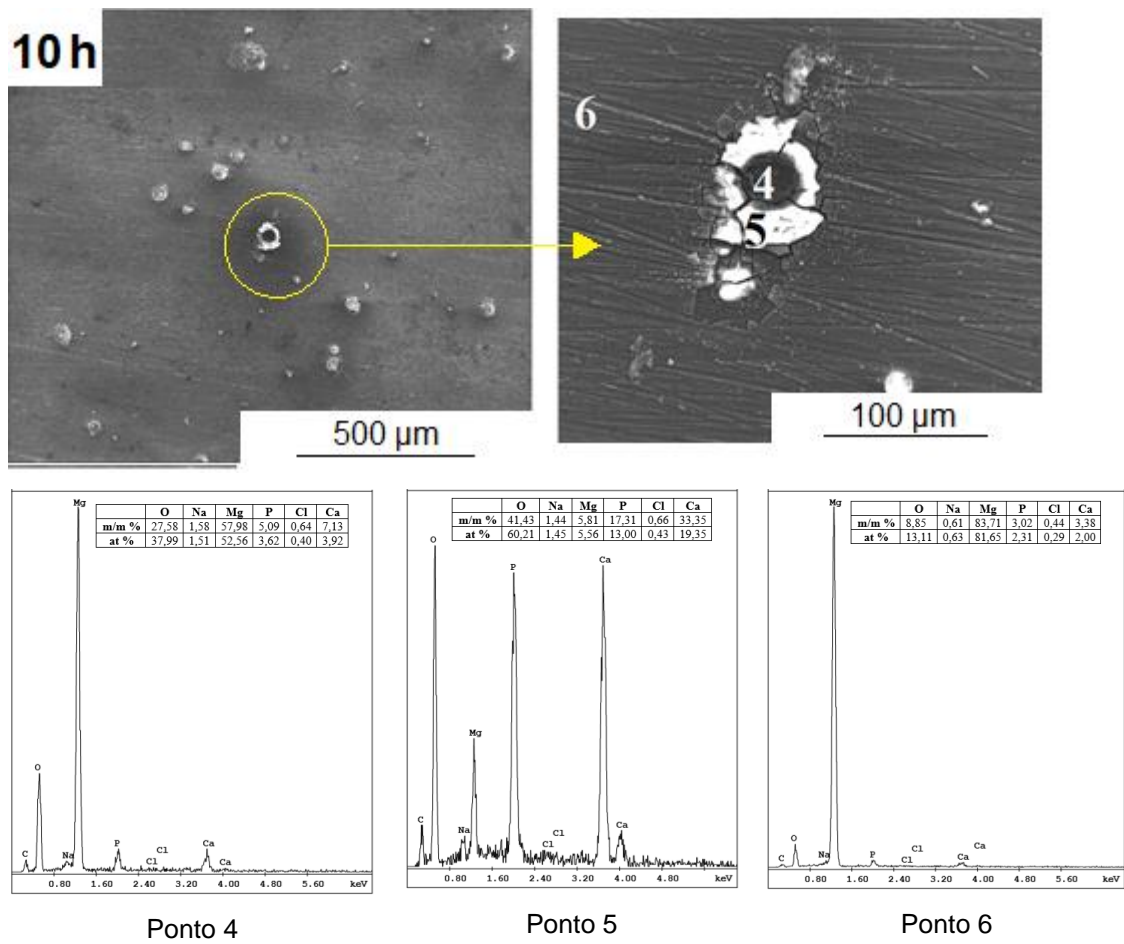


Figura 25 - Morfologia da superfície da BORDA da amostra Mg HPT após 10 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS dos pontos 4, 5 e 6.

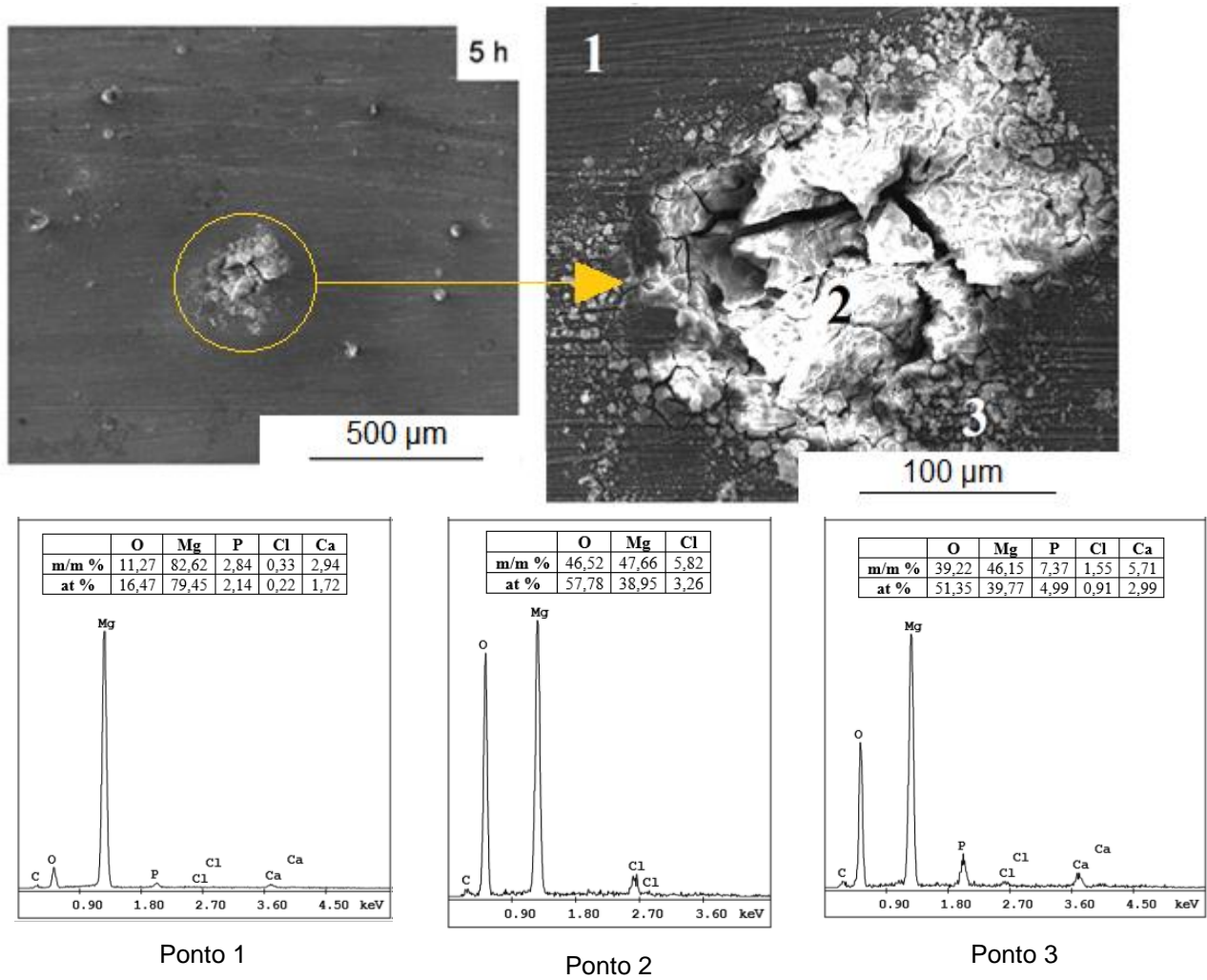


Figura 26 - Morfologia da superfície do CENTRO da amostra Mg HPT com 5 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS dos pontos 1, 2 e 3.

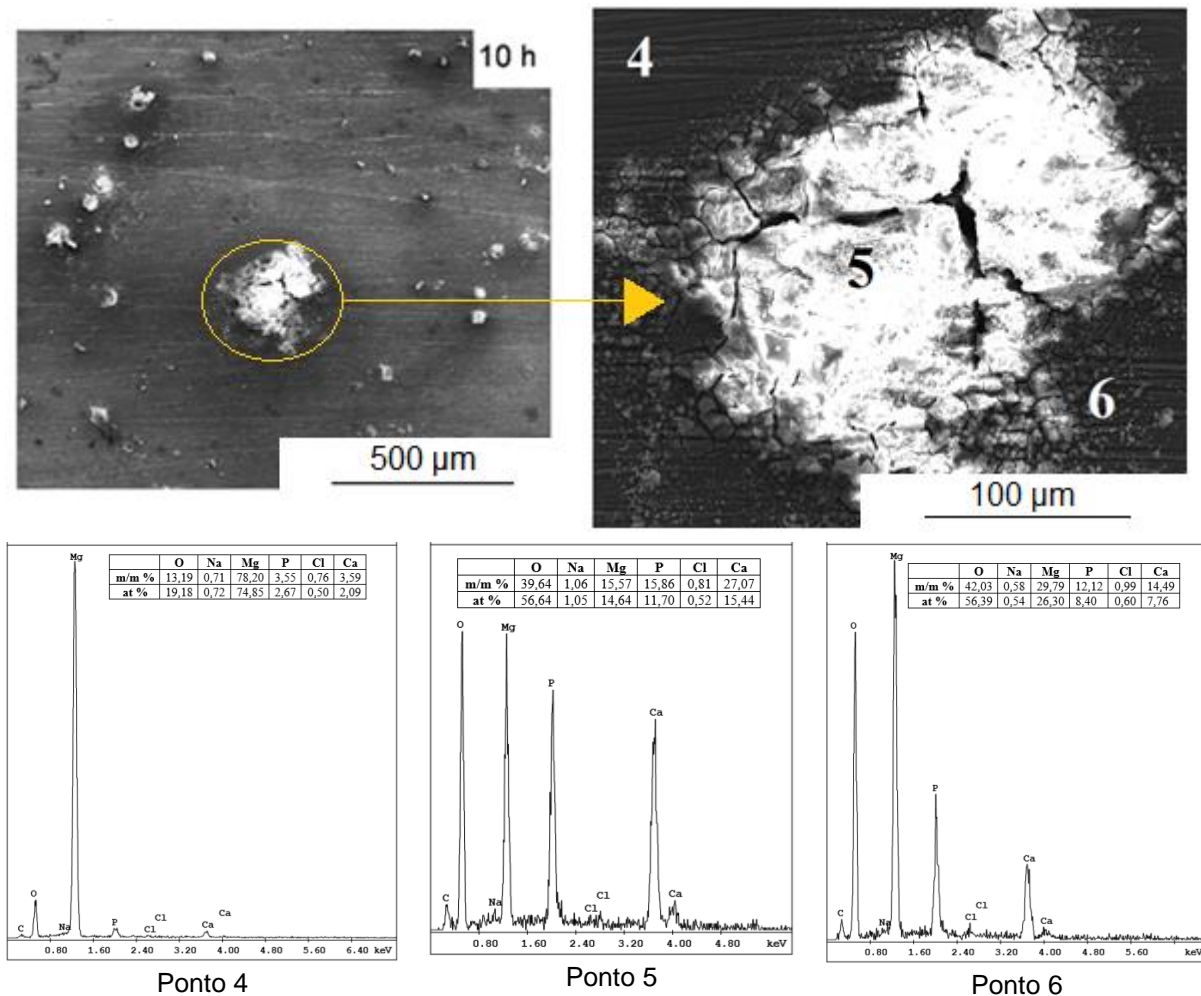


Figura 27 - Morfologia da superfície do CENTRO da amostra Mg HPT com 10 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS dos pontos 4, 5 e 6.

Para acompanhar o processo corrosivo ao longo do tempo de imersão do MgHA HPT imagens foram feitas com 5, 10, 36 e 60 horas (Figura 29). Foi possível rastrear o mesmo local nos diferentes momentos da imersão da amostra. Pode-se observar, com o passar do tempo, a intensificação da corrosão generalizada ao longo da superfície dos materiais, evidenciado pelo progressivo desaparecimento das linhas resultantes do processo de preparo da amostra, ou seja, do lixamento. Com 5 horas de imersão, essas ranhuras podem ser nitidamente observadas, o que não ocorre após 36 e 60 horas, demonstrando o desgaste uniforme da superfície com a sua cobertura por produtos de corrosão.

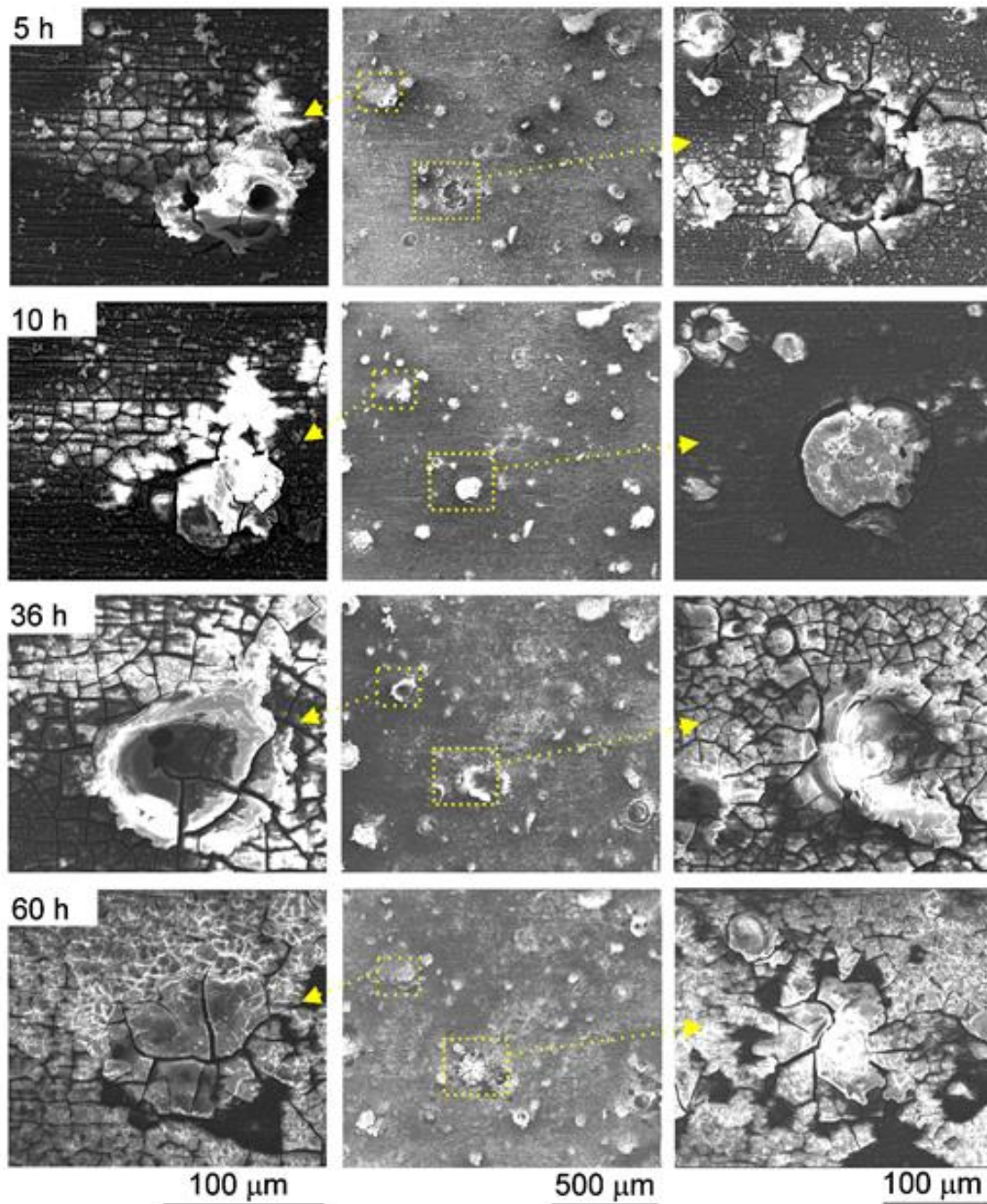


Figura 28 - Morfologia da superfície da amostra de MgHA HPT em função do tempo de exposição em meio HBSS: em 5, 10, 36 e 60 horas.

Esta amostra também mostrou evidências de corrosão localizada, mas é aparente que toda a superfície exibe a formação de uma camada de produto de corrosão. Duas áreas que parecem sofrer corrosão localizada após 5 horas de imersão também foram rastreadas com maior ampliação. As imagens à esquerda na Figura 29 mostram uma área com furos profundos e finos na camada de produto de corrosão após 5 horas e as imagens no lado

direito mostram uma área com um orifício raso e grande na camada de produto de corrosão. Este último é evidenciado pelas linhas, resultantes do processo de preparo da amostra, da superfície original que são observadas no interior do furo.

Ambas as áreas são cobertas por produtos de corrosão após 10 horas. A área representada no lado esquerdo mostra evidências de um buraco na camada de produto de corrosão após 36 horas de imersão que é coberto novamente após 60 horas. Isso sugere que a corrosão localizada não se propaga significativamente no compósito Mg-HA e é formada uma espessa camada de produto de corrosão que pode proteger essas áreas. Esta camada protetora de produto de corrosão pode se desprender, levando à formação de uma nova camada. Observa-se também que toda a superfície da amostra exibe uma espessa camada de produtos de corrosão após 60 horas de imersão na solução de Hanks.

Com o objetivo de compreender mais detalhadamente a morfologia da superfície da amostra durante a corrosão, foram feitas imagens com maior ampliação, as quais estão apresentadas na Figura 30. É possível observar o recobrimento da superfície por um produto de corrosão que apresenta trincas.

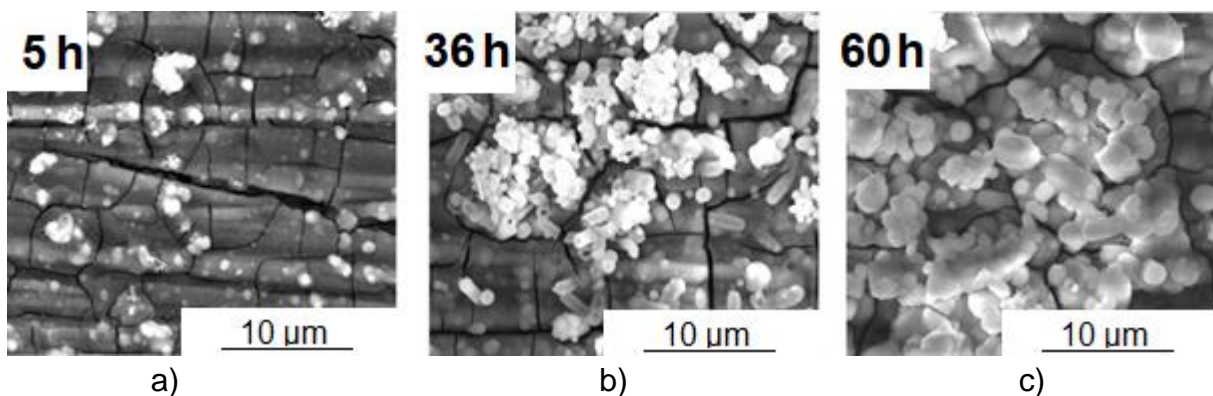


Figura 29 - Morfologia da superfície da amostra de MgHA HPT em função do tempo de exposição em meio HBSS: (a) 10 horas, (b) 36 horas e (c) 60 horas.

A Figura 30-b foi escolhida para um estudo mais detalhado da composição do material, para tanto, foi realizada a análise de EDS em diferentes pontos. É possível observar, tanto pelo MEV quanto pela análise de EDS, (Figura 31), que o ponto 1 tem uma composição bastante distinta dos pontos 2 e 3, uma vez que ele possui maior quantidade de magnésio e oxigênio que os outros dois. Em contrapartida, os pontos 2 e 3

possuem composições similares àquelas esperadas para uma região rica em hidroxiapatita, mostrando que com o tempo de imersão um precipitado de hidroxiapatita se acumula acima da camada de óxido/hidróxido de magnésio.

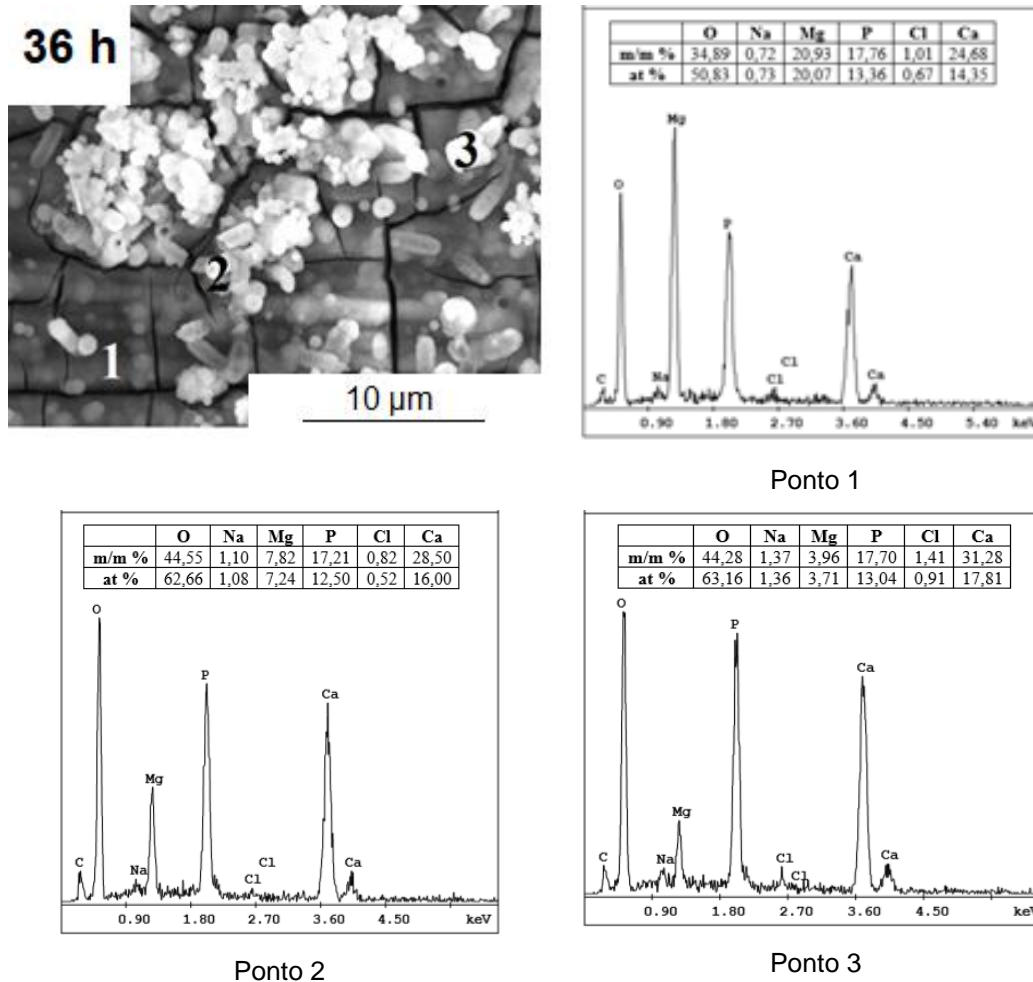


Figura 30 - Superfície da amostra de MgHA HPT após 36 horas de imersão em meio HBSS. Espectro de EDS para os pontos 1, 2 e 3.

A composição dos produtos de corrosão foi estudada por meio da escolha de um ponto específico da amostra. As imagens de MEV e espectros de EDS obtidos estão apresentados nas Figuras 32 a 35.

O estudo da composição da matriz foi realizado a partir do espectro obtido para o ponto 1 mostrado nas imagens. Foi possível observar que, inicialmente, a quantidade de magnésio presente nesta região era superior à de hidroxiapatita. Com o passar do tempo, pode-se observar a diminuição do teor de magnésio e o aumento da proporção de

hidroxiapatita, sendo que, no período de 10 horas, a proporção entre as duas substâncias era, aproximadamente, a mesma. Já nas análises para os períodos de 36 e 60 horas, o teor de hidroxiapatita supera o de magnésio.

O centro da cavidade foi identificado como ponto 2 nas imagens. A análise de EDS para essa região mostra que, no início do processo de corrosão (5 horas), havia predominantemente magnésio no centro, ao passo que, após 10 horas de exposição ao eletrólito, foi observado que a quantidade de hidroxiapatita era superior ao do metal. Isso pode ser explicado devido à corrosão do magnésio e à consequente exposição da hidroxiapatita ao meio. Observou-se também que, após 36 horas, a proporção de hidroxiapatita sofreu uma redução, possivelmente devido ao deslocamento. Por fim, depois de 60 horas, a quantidade de hidroxiapatita passa a ser próxima à do magnésio.

O contorno da cavidade foi representado pelo ponto 3 nas Figuras 32, 34 e 35. Observou-se que a composição dessa região se manteve aproximadamente constante ao longo de todo o período de imersão em HBSS, contendo sempre maior quantidade de hidroxiapatita que magnésio.

O ponto 3 na Figura 33 foi utilizado para identificar uma região da matriz localizada nas proximidades da cavidade e que apresenta uma certa diferenciação na morfologia da superfície. Nas análises de EDS, foi observado que essa região contém praticamente apenas magnésio, o que pode indicar o deslocamento de uma camada de hidroxiapatita.

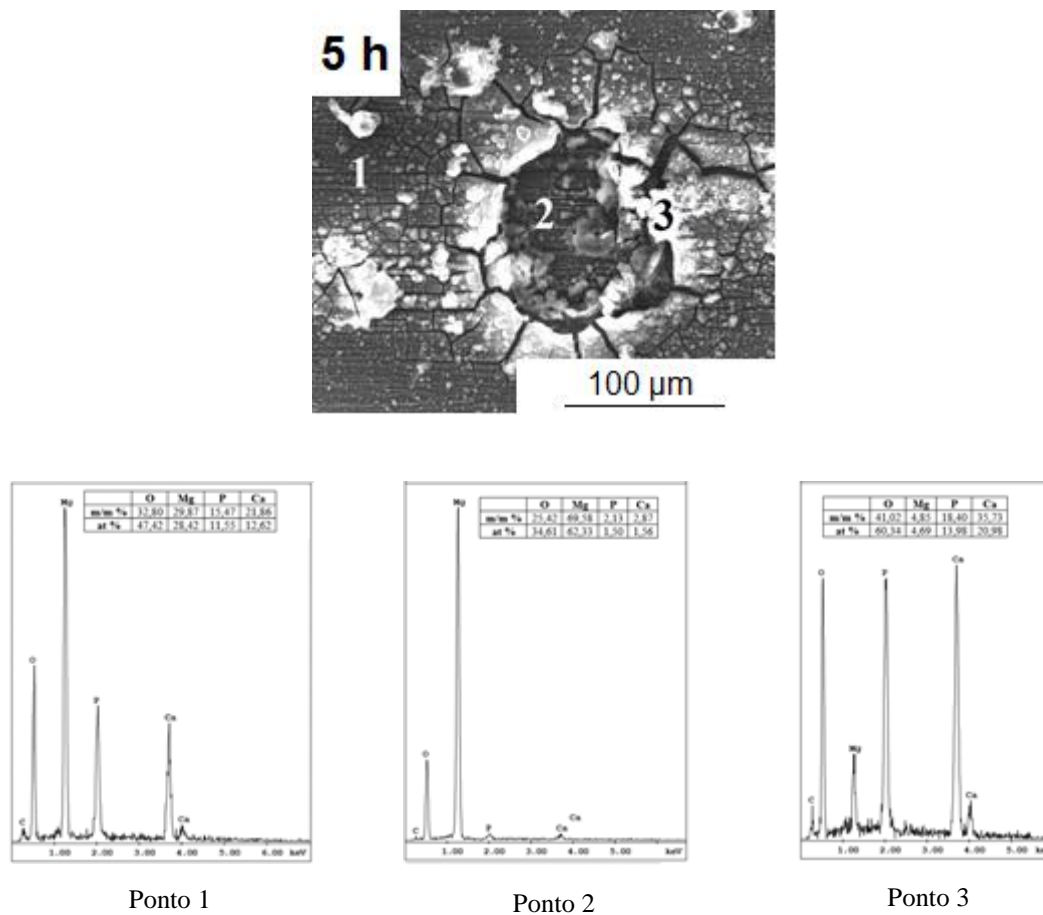


Figura 31 - Amostra de MgHA HPT após 5 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS para os pontos 1, 2 e 3.

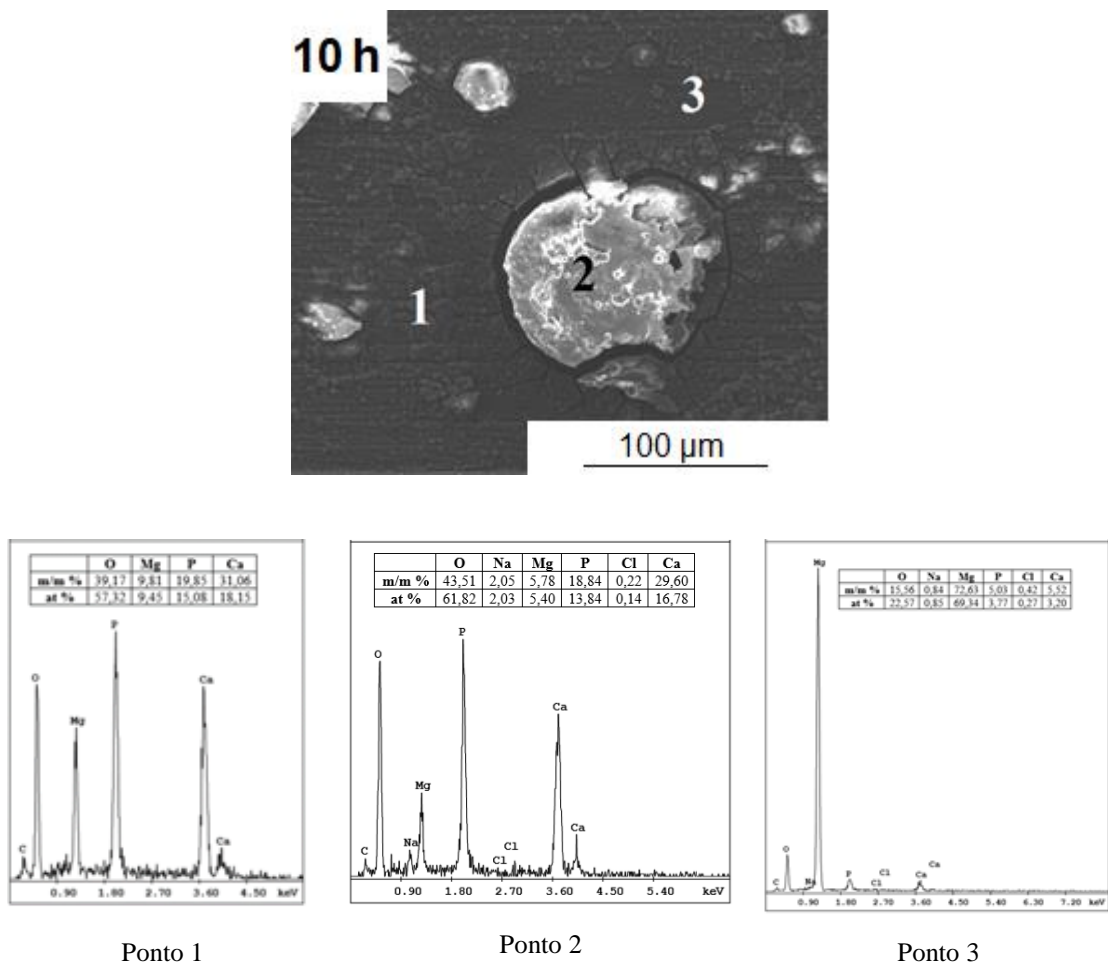


Figura 32 - Amostra de MgHA HPT após 10 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS para os pontos 1, 2 e 3.

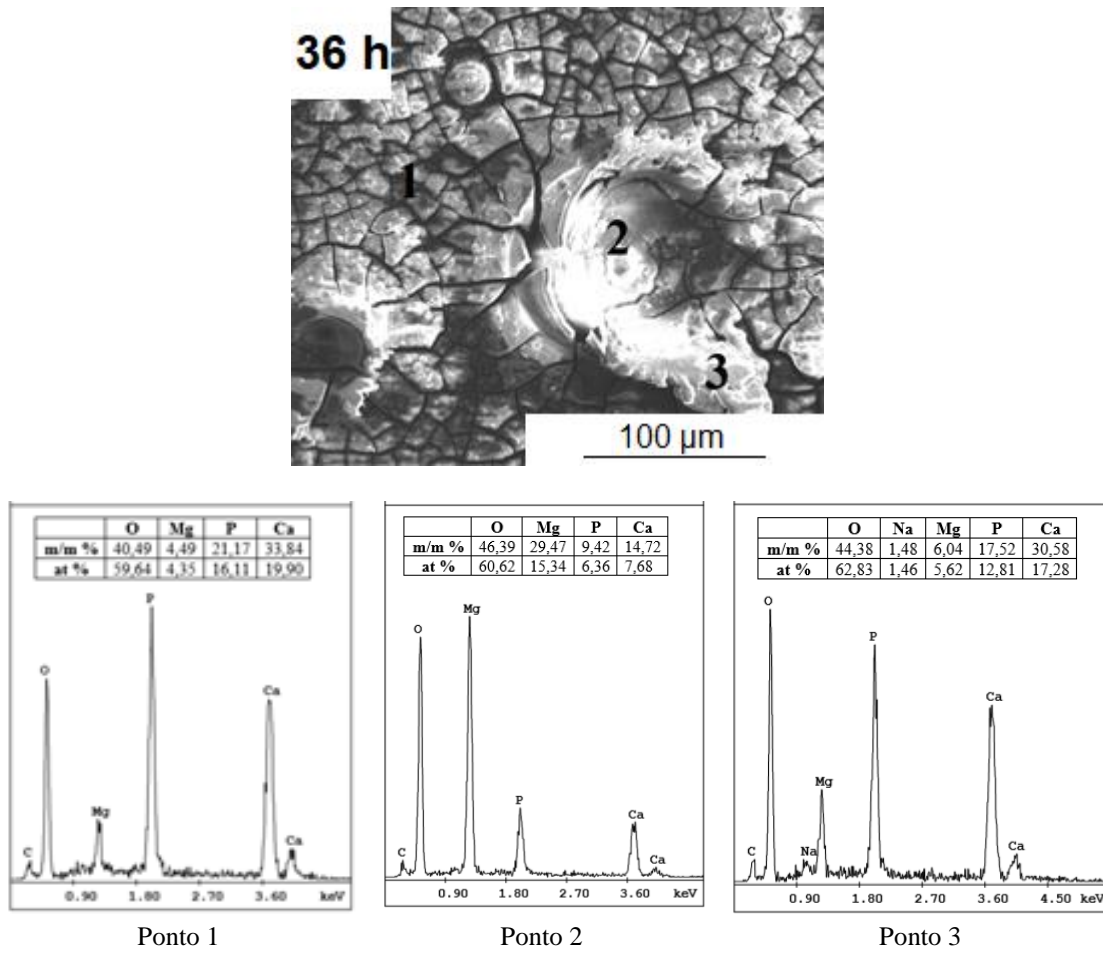


Figura 33 - Amostra de MgHA HPT após 36 horas de imersão em meio HBSS. Espectros de EDS para os pontos 1, 2 e 3.

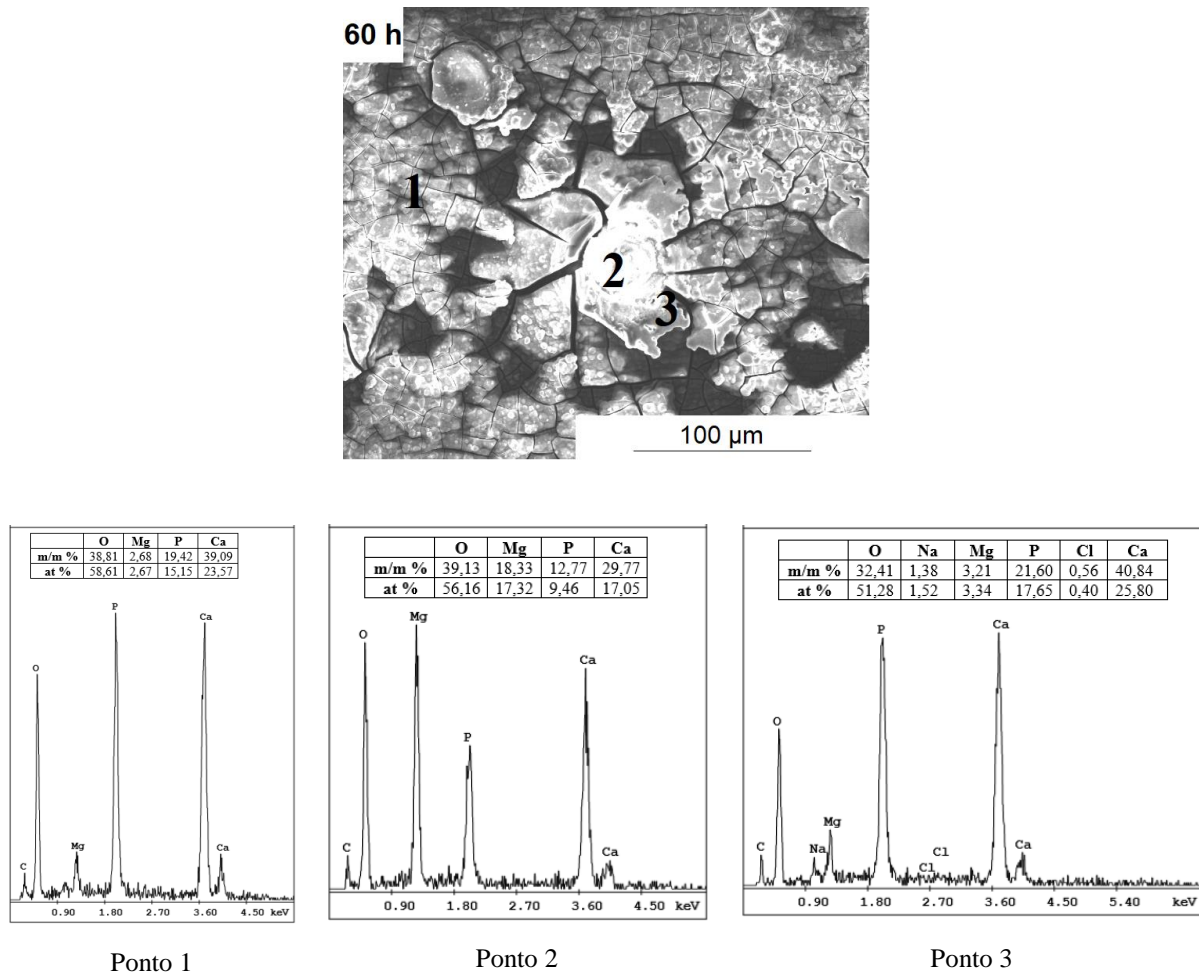


Figura 34 - (a) Imagem da amostra de MgHA HPT após 60 horas de exposição em meio HBSS. (b) Espectro de EDS para o ponto 1, (c) Espectro de EDS para o ponto 2 e (d) Espectro de EDS para o ponto 3.

A Figura 36 mostra uma imagem de alta ampliação da superfície do compósito MgHA HPT após 5 horas de imersão na solução de Hank. Os produtos de corrosão são visíveis e cobrem toda a superfície, apesar do curto período de imersão. No entanto, é evidente que a camada de produto de corrosão não é muito densa. O mapeamento por EDS dessa área revelou a presença de O, Mg, P e Ca.

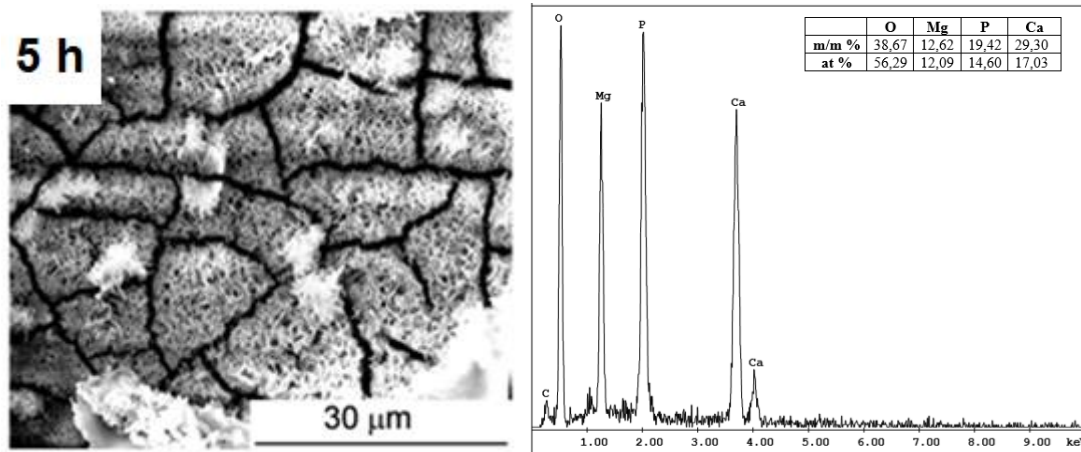


Figura 35 - Imagem de MEV da microestrutura da hidroxiapatita após 5 horas de imersão e espectro de EDS.

Mohajernia e colaboradores (2014) apresentaram imagens de microscopia eletrônica de varredura de um material contendo hidroxiapatita depositada na liga de magnésio AZ31, na qual podem ser observadas estruturas fibrosas, com pequenas cavidades. De acordo com os autores, essas estruturas correspondem ao recobrimento de hidroxiapatita, o que dá suporte à hipótese de que a estrutura presente na Figura 36 é o mineral hidroxiapatita.

Padrões de difração de raios X para o Mg HPT e o composto MgHA HPT, antes e após imersão em HBSS, são mostrados na Figura 37. Todas as amostras exibem picos característicos de Mg em ambas as condições. É interessante notar que o padrão DRX de magnésio puro não mostra nenhum pico adicional após imersão, o que sugere que a camada de produto de corrosão é muito fina e o volume de material não é suficiente para aparecer no difratograma e / ou é amorfo. O composto MgHA HPT exibe picos menores de HA antes da imersão. A intensidade desses picos diminui após a imersão, o que mostra que a camada de produto de corrosão cobre a superfície.

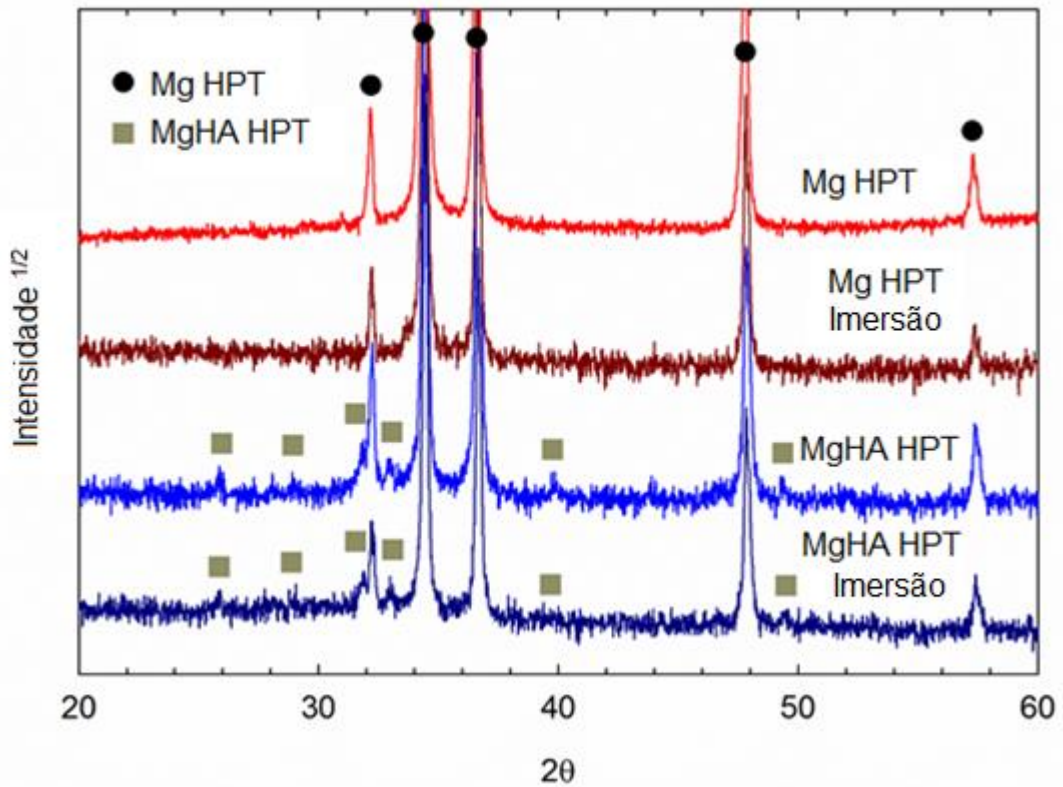


Figura 36 – Padrões de DRX do Mg HPT e MgHA HPT antes e após imersão em solução de Hanks.

Para avaliar a camada do produto de corrosão em detalhes, foi utilizada a técnica *Focused ion beam* (FIB) para fazer um pequeno orifício na superfície da amostra. A Figura 38 são imagens de MEV da superfície antes e depois do corte. A superfície foi completamente coberta por produtos de corrosão que exibem longas rachaduras contínuas. A camada de produto de corrosão tem $\sim 2 \mu\text{m}$ de espessura e vários poros pequenos ($<1 \mu\text{m}$) são claramente visíveis. Observa-se uma pequena fissura, visível na superfície corroída, que não se propaga para o substrato metálico.

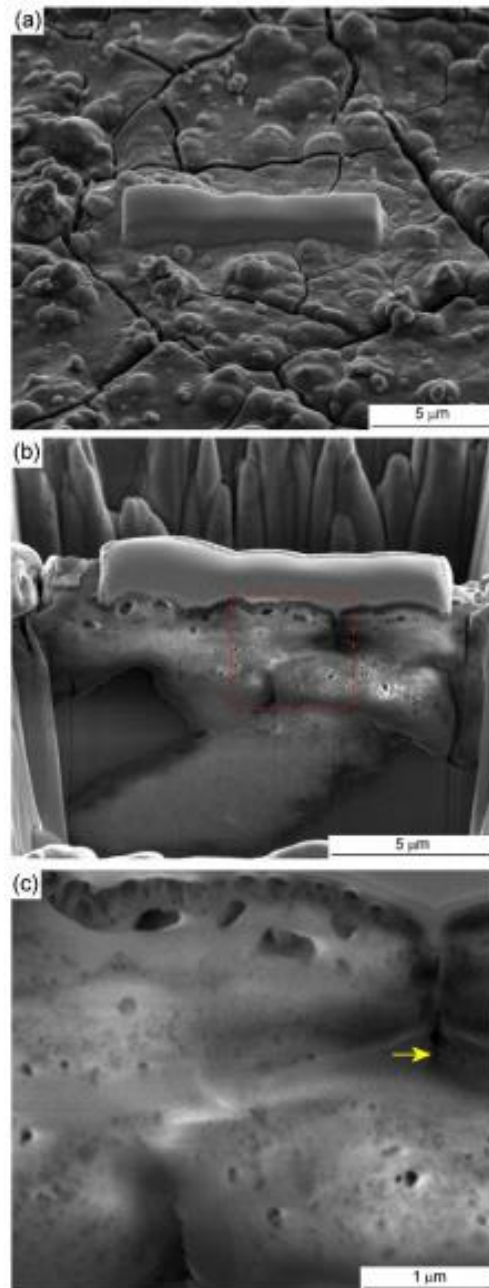


Figura 37 - Imagem MEV de uma seção na superfície da amostra do composto MgHA HPT após imersão na solução de Hank por 1 hora.

O mapeamento de EDS foi utilizado para avaliar a composição da camada de produto de corrosão. A Figura 39 mostra uma micrografia obtida por MEV e a distribuição de Ca, P e Mg. Observa-se que a camada de produto de corrosão é rica em Ca e P, mas não em Mg. Uma partícula de hidroxiapatita é visível e aparece como uma região densa na imagem MEV, rica em Ca e P. O substrato de magnésio é visível nos lados esquerdo e direito da imagem. No entanto, uma inspeção cuidadosa mostra que há uma pequena

distribuição contínua de Mg entre esses lados e no topo da partícula de hidroxiapatita. É importante observar que na imagem MEV uma fase brilhante contínua da camada de produto de corrosão ocorre até a partícula de hidroxiapatita, mas o mapeamento EDS mostra uma descontinuidade na distribuição de Ca e P. Isso indica que o fundo da camada de produto de corrosão, próximo ao substrato de magnésio, pode ser rico em MgO. O fosfato de cálcio prevalece na superfície.

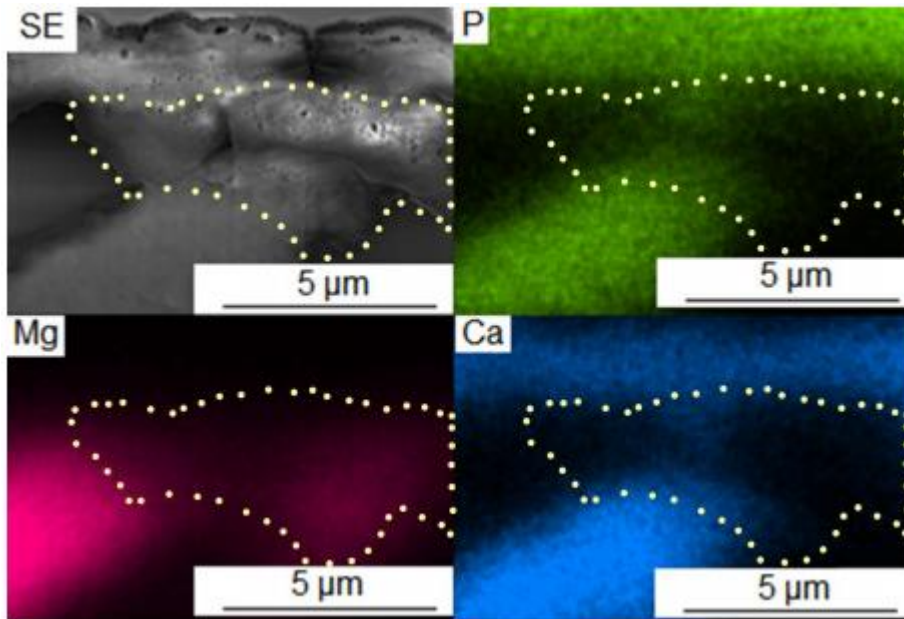


Figura 38 - Análise MEV / EDS da seção transversal do compósito MgHA HPT.

A distribuição dos elementos na camada superficial também foi investigada usando *Electron Energy Loss Spectroscopy* – EELS em um microscópio eletrônico de transmissão (TEM). Na Figura 40 é apresentada uma imagem obtida por TEM de uma lamela extraída da superfície corroída do compósito Mg-HA após imersão em HBSS por 1 hora. A camada da superfície de corrosão está na parte inferior da imagem. Nota-se que, durante a preparação da lamela, uma porção da camada de produto de corrosão destacou-se do substrato. A análise pontual do EELS foi realizada em 4 locais diferentes: 1- no substrato Mg e longe da superfície da corrosão, 2- na interface entre o substrato Mg e a superfície da corrosão, 3- na camada de produto da corrosão próxima à interface com Mg e 4- na camada de produto de corrosão longe da interface. As partes dos perfis EELS que indicam a presença dos elementos são representadas e associadas ao número da posição

para esse perfil. Como esperado, apenas o Mg foi identificado na posição 1. No entanto, o Mg e O foram identificados na posição 2. A posição 3 contém C, K, O e Mg. É interessante notar que C, K, Ca e O foram identificados na posição 4, mas o Mg não foi identificado neste local. Isso concorda com o mapeamento por EDS apresentado na Figura 41, que não mostrou Mg na superfície externa da camada de produto de corrosão. Embora P não tenha sido identificado no EELS, isso não significa que esse elemento não esteja presente. A identificação de P usando EELS não é muito clara.

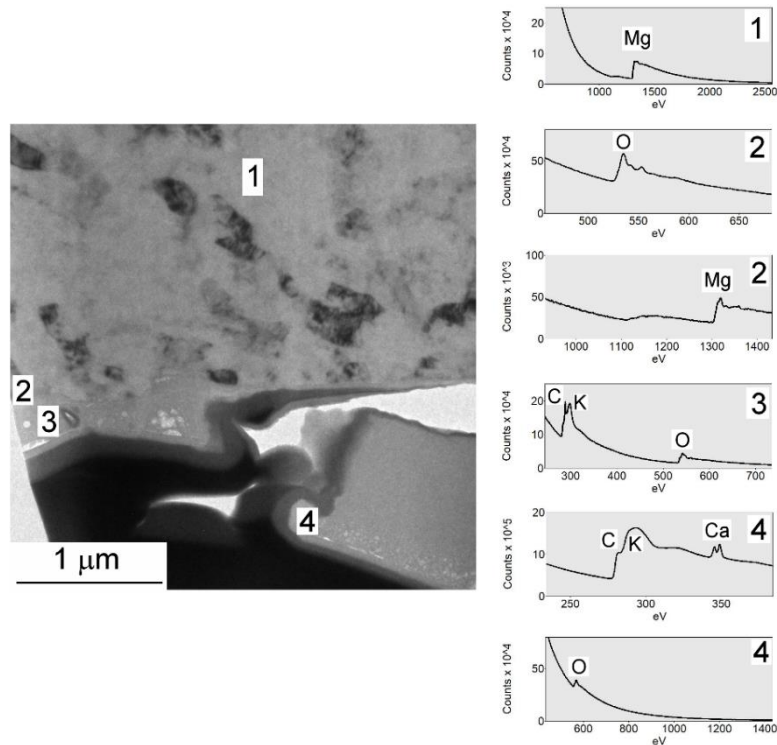


Figura 39 – Espectros padrões EELS para diferentes posições na lamela de MgHA HPT.

A Figura 41 mostra uma imagem TEM e locais onde os padrões *Selected Area Eléctron Diffraction* – SAED foram obtidos. O padrão da camada de produto de corrosão (região 1) mostra anéis contínuos que sugerem uma estrutura amorfa nesta região ou estrutura nanocristalina. Os padrões da interface e do substrato (regiões 2 e 3 respectivamente) mostram pontos associados à estrutura cristalina de Mg. Não foi possível identificar nenhuma outra estrutura cristalina nesses padrões.

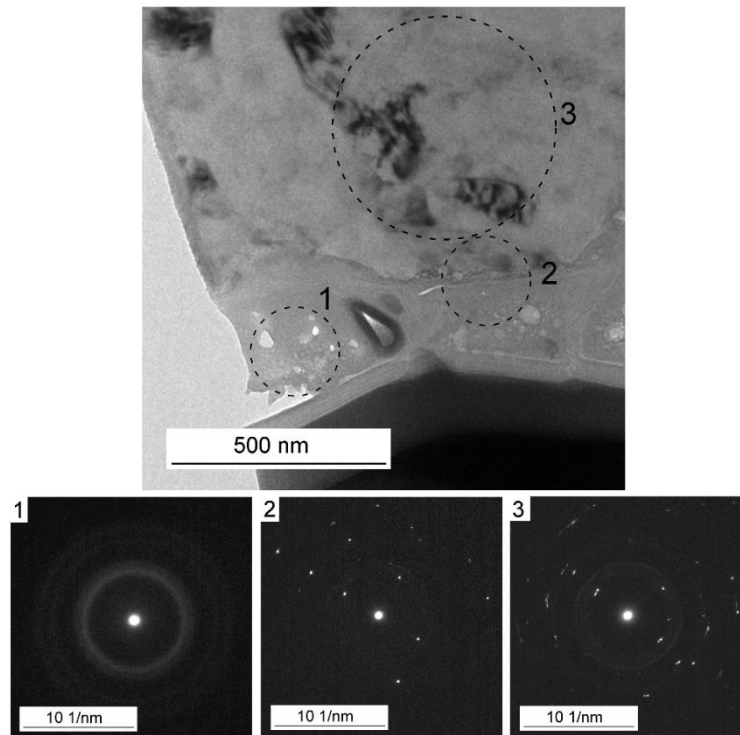


Figura 40 – Padrões SAED para diferentes localizações no MgHA HPT.

Investigações adicionais foram realizadas usando imagens TEM de alta resolução (*High Resolution Transmission Electron Microscopy* – HRTEM). A Figura 42 mostra uma imagem próxima à interface entre a matriz Mg e a camada de produto de corrosão. A matriz Mg está localizada na parte superior da imagem e a imagem *Fast Fourier Transform* – FFT mostra pontos associados aos planos de Mg (100). Toda a área superior da imagem apresentou o mesmo padrão, indicando o mesmo grão Mg. O fundo desta imagem não mostrou padrão de estrutura cristalina e foi considerado como uma fase amorfa.

No entanto, uma região intermediária fina, que parece mais escura na imagem, exibe vários padrões associados ao Mg e MgO. Um FFT desta região mostra múltiplos pontos que foram associados ao Mg e ao MgO. É importante notar que os planos de MgO (200) foram identificados e não há espaçamento entre os planos próximo a ele. A Figura 42 também mostra uma imagem HRTEM de uma região entre a matriz Mg e a fase amorfa. Esta imagem mostra muitas áreas sem orientação cristalina, mas cristais muito pequenos de MgO são visíveis dentro da estrutura amorfa.

A FFT desta imagem mostra muitos pontos associados aos planos de MgO (200). Isso mostra que existe uma camada entre a matriz Mg e a camada externa do produto de corrosão, na qual os nanocristais de MgO são incorporados em uma estrutura amorfa.

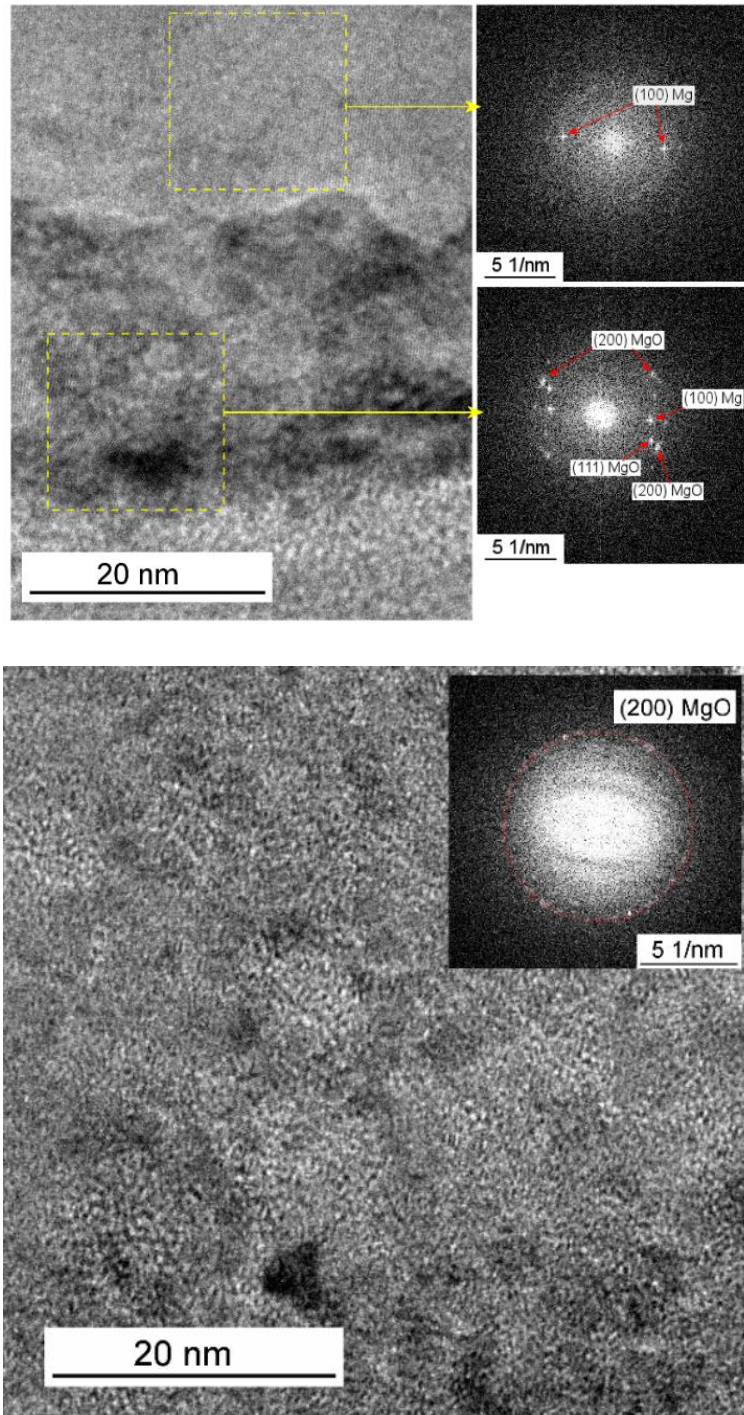


Figura 41 – Imagens HRTEM e padrões FFT obtidos próximo da interface entre a matriz de Mg e a camada do produto de corrosão.

Para a realização da análise perfilométrica foi realizado um pré-processamento dos dados, com o objetivo de remover ruídos, ondulações (W) e inclinações (P) indesejadas, mantendo somente os valores de rugosidade (R).

A rugosidade da superfície das amostras de Mg e MgHA processadas por HPT antes e após 60 horas de imersão foram estudadas. A rugosidade média da superfície (Ra) e o desvio padrão foram calculados e registrados na Tabela 8.

Tabela 7 - Resultados do ensaio de perfilometria, rugosidade média Ra.

Rugosidade média - Ra	Média μm	Desvio padrão μm
Mg matriz	0,190	$\pm 0,001$
Mg imersão	0,180	$\pm 0,030$
Mg/HA matriz	0,160	$\pm 0,005$
Mg/HA imersão	1,060	$\pm 0,320$

Os resultados para Mg processado por HPT antes e após imersão não apresentaram alteração dentro do desvio padrão na rugosidade superficial. Entretanto, para a amostra de MgHA processada por HPT, os valores de Ra aumentaram após imersão, o que pode ser visto na Figura 43.

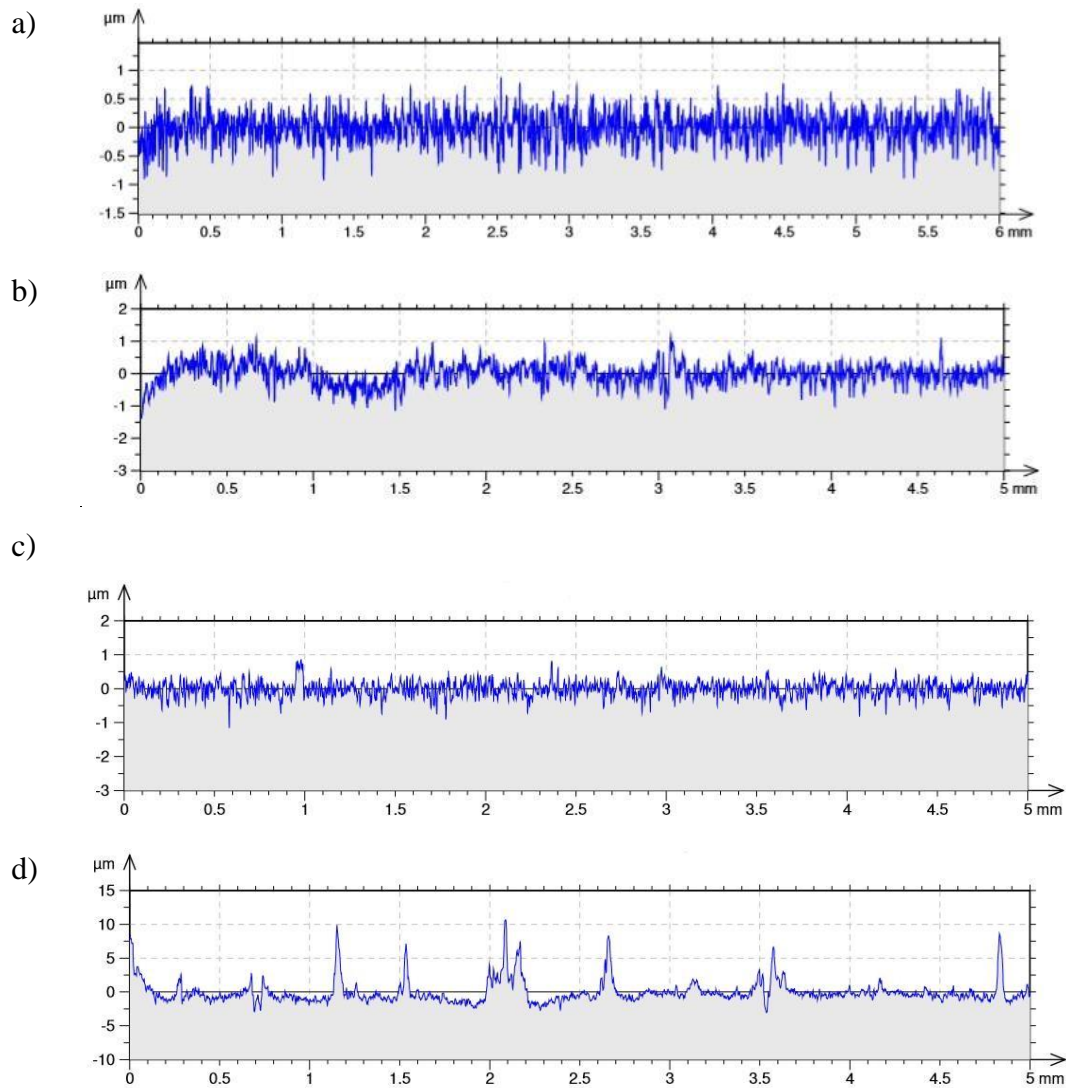


Figura 42 - Rugosidade média e desvio padrão amostras de magnésio puro (a) antes da imersão; (b) após imersão e compósito MgHA HPT (c) antes da imersão; (d) após imersão.

A rugosidade da superfície está relacionada, em parte, ao deslocamento de óxido da superfície, que ocorreu em maior quantidade no MgHA HPT quando comparados com a amostra de Mg HPT. Amostras rugosas exibem maior área superficial e revelam uma melhor integração óssea através do processo de osseointegração (Pompa *et al.*, 2015b). A interação entre tecidos e superfícies de implantes é tipicamente controlada pelo acabamento e textura do material do implante.

5.3.7. Avaliação do comportamento biológico

Os poços que receberam apenas o meio 1%, sem a amostra, foram considerados como controle de vida. Assim, a média das absorvâncias medidas nestes poços foi tomada como 100% de sobrevivência. Os resultados da leitura de absorvância e as sobrevivências calculadas se encontram na Tabela 9.

Tabela 8 - Resultados do ensaio de citotoxicidade com MTT.

Resultados	Média de absorvância	Sobrevivência
Controle de vida	2,82	100,00 %
Amostra	2,78	98,70 %

O resultado do ensaio de citotoxicidade mostra que células que ficaram expostas à amostra por 24 h apresentaram pouca redução na atividade mitocondrial, conseqüentemente indicando que o material propicia alta viabilidade celular e não se caracteriza como citotóxico.

É interessante observar que, no poço que recebeu a amostra, houve formação de pequenas bolhas no meio. Embora o gás não tenha sido caracterizado, é provável que se trate de hidrogênio, considerando a natureza da corrosão do magnésio. Além disso, a amostra, que inicialmente se encontrava lisa como a da Figura 5, apresentou pontos brancos em sua superfície e um escurecimento das bordas, indicando uma corrosão causada pelo meio de cultura. É mostrado na Figura 44 o aspecto da amostra após o ensaio.



Figura 43 - Aspecto da amostra após ensaio de citotoxicidade.

Considerando que dentre os componentes do meio de cultura estão diversos sais que também estão presentes na solução HBSS, os pontos brancos apresentados podem indicar hidroxiapatita ou mesmo óxidos/hidróxidos de magnésio, como o $Mg(OH)_2$. A alta viabilidade celular demonstrada indica que a corrosão da amostra pelo meio de cultura não resultou em produtos citotóxicos. Embora estes resultados sejam promissores, futuros ensaios biológicos se fazem necessários para uma melhor caracterização do comportamento celular frente à amostra e aos seus produtos de corrosão.

5.4. CONCLUSÕES PRELIMINARES

Um compósito de Mg-5% de HA foi produzido com sucesso usando HPT para consolidação das partículas dos materiais puros. Grãos ultrafinos, com tamanho médio de grão de $\sim 0,3 \mu m$, foram identificados no MgHA HPT.

Para amostras não polarizadas, a velocidade de corrosão do Mg HPT foi superior à do MgHA HPT, estabilizando após 9 horas, enquanto a perda de massa do MgHA HPT estabilizou após 14 horas. A perda de massa total do Mg HPT ($0,23 \text{ mg.cm}^{-2}$) foi menor que a do compósito MgHA processado por HPT ($0,52 \text{ mg.cm}^{-2}$).

A impedância e a resistência à corrosão das amostras de Mg HPT foram maiores que a resistência à corrosão do compósito MgHA HPT na solução HBSS logo após a estabilização do potencial de circuito aberto. A impedância na interface metal / produto de corrosão é superior à impedância da camada de produto de corrosão. As capacitâncias das camadas superficiais são semelhantes para ambas as amostras, indicando propriedades dielétricas semelhantes. No entanto, um elemento indutivo foi observado apenas para o compósito MgHA HPT e pode sugerir adsorção de espécies na superfície do eletrodo ou corrosão localizada, como corrosão por pite.

Os resultados da densidade de corrente de corrosão também confirmaram a menor resistência à corrosão do compósito MgHA HPT em relação ao Mg HPT. Nos testes de polarização, o compósito MgHA HPT mostrou uma corrosão generalizada e o MgPT exibiu um comportamento de passivação na solução HBSS.

No ensaio de evolução de hidrogênio após 60 h de imersão, a superfície do compósito MgHA HPT ficou quase totalmente coberta por hidroxiapatita.

Para a amostra de magnésio os maiores valores de impedância foram registrados para 9 h e 13 h de imersão, atingindo 14000 ohm.cm^2 . Após este tempo, a impedância reduziu para valores abaixo de 6000 ohm.cm^2 . Os maiores valores de impedância para o compósito foram obtidos com 21 horas de imersão, sendo superiores a 60000 ohm.cm^2 , reduzindo para abaixo de 1000 ohm.cm^2 após 36 horas de imersão. De 8 a 21 horas a imersão das amostras do compósito na solução de HBSS, os valores de impedância foram crescentes.

Assim, a maior impedância nos testes de imersão em solução de HBSS foi apresentada pelo compósito, com 21 horas de imersão. O aumento da resistência à corrosão do compósito MgHA HPT é atribuído à formação de produtos de proteção contra corrosão. Os produtos de corrosão são compostos por uma fina camada de MgO, uma camada de MgO dentro da estrutura amorfa e por uma camada amorfa, rica em Ca, P e O, que são absorvidos pela solução. Após 60 h de imersão, a superfície do magnésio não apresentou alteração de rugosidade, enquanto a rugosidade do compósito aumentou.

6. CONCLUSÕES

O processamento por deformação plástica severa usando torção de alta pressão (HPT) promove o refinamento dos grãos do magnésio puro e ligas de magnésio AZ31, AZ91 e ZK60. Em solução HBSS, o Mg e as ligas Mg-Al-Zn apresentaram comportamento passivo. O processamento por HPT reduziu a densidade de corrente de passivação do Mg. Os testes de impedância eletroquímica no potencial de circuito aberto indicaram maior resistência a corrosão da liga AZ91. O processamento por HPT aumentou a resistência a corrosão do Mg e das ligas AZ31.

Os resultados demonstram que o processamento HPT pode ser usado para melhorar o desempenho do magnésio e de suas ligas como implantes biodegradáveis.

O compósito MgHA HPT apresentou maior potencial de corrosão em solução HBSS que o Mg HPT, porém, teve uma corrosão generalizada com maior corrente de corrosão.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram maior impedância para o Mg processado por HPT em relação ao compósito MgHA HPT, logo após a estabilização do OCP, e mecanismos diferentes. O compósito apresentou um comportamento indutivo a baixas frequências indicando adsorção de espécies em sua superfície ou corrosão por pite.

Os testes de evolução de hidrogênio indicaram um retardo do pico de perda de massa para o compósito MgHA HPT o que é benéfico para a utilização do compósito como implante, apesar do compósito ter apresentado maior perda de massa em relação ao magnésio.

Foi observada a presença de hidroxiapatita na superfície do compósito após imersão em solução HBSS com o aumento da rugosidade da amostra após 60 h de imersão. O depósito de hidroxiapatita apresentou trincas e deslocamento com o tempo de imersão.

A alta viabilidade celular demonstrada no ensaio de avaliação do comportamento biológico indica que a corrosão da amostra pelo meio de cultura não resultou em produtos citotóxicos. A amostra de MgHA HPT após imersão exibiu maior rugosidade e, portanto, maior área superficial.

A adição de hidroxiapatita ao magnésio levou a resultados positivos em termos de resistência a corrosão e viabilidade celular.

A utilização do HPT em amostras de Mg e suas ligas e para consolidar compósitos é de grande importância no estudo e desenvolvimento de novos materiais bioativos. A avaliação da resistência a corrosão desses materiais em teste *invitro* em meio HBSS mostrou que em determinadas condições o processamento pode aumentar a resistência a corrosão e modificar o mecanismo de corrosão.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os biomateriais metálicos representam a classe de materiais com maior uso em dispositivos médicos humanos. A resistência a corrosão é um fator importante no projeto e seleção de metais e ligas para serviço *in vivo*. A maioria das práticas comumente usadas na indústria para mitigar a corrosão não é aplicável no ambiente corporal. Portanto, o controle da corrosão *in vivo* está atualmente limitado a um projeto cuidadoso de seleção de ligas e compósitos, processamento e modificação da superfície. Para isso é necessário que os mecanismos do processo de corrosão do Mg processado por HPT, do compósito MgHA processado por HPT e outras ligas e compósitos continuem a ser estudados e melhor compreendidos.

- Estudar compósitos com diferentes concentrações de HA.
- Estudar diferentes recobrimentos de superfície para o compósito MgHA HPT com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão no início da imersão.
- Produzir amostras processadas por HPT em dimensões maiores.
- Estudar a influência do processamento por HPT na taxa de corrosão utilizando outras ligas de magnésio.
- Estudar a resistência à corrosão em diferentes compósitos a base de magnésio processados por HPT.
- Estudar compósitos de Mg e hidroxiapatita dopada com outros elementos como flúor.
- Estudar a resistência à corrosão ao longo de um maior tempo de imersão das amostras que apresentarem os melhores resultados.
- Realizar testes de degradação *in vivo* das amostras que apresentarem os melhores resultados nos testes *in vitro*.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarez-lopez, M., Dolores, M., Valle, J. A., Fernandez-lorenzo, M., Garcia-alonso, M. C., Ruano, O. A., & Escudero, M. L. (2010). Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids q. *Acta Biomaterialia*, 6(5), 1763–1771. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.04.041>
- Alves, A. C., Wenger, F., Ponthiaux, P., Celis, J.-P., Pinto, A. M., Rocha, L. A., & Fernandes, J. C. S. (2017). Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment. *Electrochimica Acta*, 234, 16–27. doi:10.1016/j.electacta.2017.03.011
- Argade, G. R., Panigrahi, S. K., & Mishra, R. S. (2012). Effects of grain size on the corrosion resistance of wrought magnesium alloys containing neodymium. *Corrosion Science*, 58, 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.021>
- Atrens, A., Song, G.-L., Liu, M., Shi, Z., Cao, F., & Dargusch, M. S. (2015). Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion. *Advanced Engineering Materials*, 17(4), 400–453. <https://doi.org/10.1002/adem.201400434>
- Baril, G., Galicia, G., Deslouis, C., Pébère, N., Tribollet, B., & Vivier, V. (2007). An Impedance Investigation of the Mechanism of Pure Magnesium Corrosion in Sodium Sulfate Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2), C108. <https://doi.org/10.1149/1.2401056>
- Birbilis, N., Ralston, K. D., Virtanen, S., Fraser, H. L., & Davies, C. H. J. (2010). Grain character influences on corrosion of ECAPed pure magnesium. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 45(3), 224–230. <https://doi.org/10.1179/147842209X12559428167805>
- Bland, L. G., King, A. D., Birbilis, N., & Scully, J. R. (2015). Assessing the Corrosion of Commercially Pure Magnesium and Commercial AZ31B by Electrochemical Impedance , Mass-Loss , Hydrogen Collection , and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Solution Analysis. *Corrosion* (2015) 71 (2): 128–145. <https://doi.org/10.5006/1419>
- Chen, Q., & Thouas, G. A. (2015). Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 87, 1–57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>

- Del Campo, R. *et al.* Mechanical properties and corrosion behavior of Mg–HAP composites. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, v. 39, p. 238-246, 2014.
- Edalati, K., & Horita, Z. (2016). A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988. *Materials Science and Engineering A* (Vol.652). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.074>
- Eliaz, N. (2019). Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials*, 12(3), 407. <https://doi.org/10.3390/ma12030407>
- Esmaily, M., Svensson, J. E., Fajardo, S., Birbilis, N., Frankel, G. S., Virtanen, S., ... Johansson, L. G. (2017). Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*. 89, 92–193.
- Farraro, K. F., Kim, K. E., Woo, S. L. Y., Flowers, J. R., & McCullough, M. B. (2014). Revolutionizing orthopaedic biomaterials: The potential of biodegradable and bioresorbable magnesium-based materials for functional tissue engineering. *Journal of Biomechanics*, 47(9), 1979–1986. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2013.12.003>
- Fekry, A. M., & Ameer, M. A. (2011). Electrochemistry and impedance studies on titanium and magnesium alloys in Ringer's solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(5), 1342–1354.
- Figueiredo, R. B., Cetlin, P. R., & Langdon, T. G. (2011). Using finite element modeling to examine the flow processes in quasi-constrained high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering A*, 528(28), 8198–8204. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.040>
- Figueiredo, R. B., & Langdon, T. G. (2011). Development of structural heterogeneities in a magnesium alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering A*, 528(13–14), 4500–4506. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.02.048>
- Figueiredo, R. B., & Langdon, T. G. (2012). Fabricating ultrafine-grained materials through the application of severe plastic deformation: A review of developments in Brazil. *Journal of Materials Research and Technology*, 1(1), 55–62. [https://doi.org/10.1016/S2238-7854\(12\)70010-8](https://doi.org/10.1016/S2238-7854(12)70010-8)

- Figueiredo, R. B., Pereira, P. H. R., Aguilar, M. T. P., Cetlin, P. R., & Langdon, T. G. (2012). Using finite element modeling to examine the temperature distribution in quasi-constrained high-pressure torsion. *Acta Materialia*, 60(6–7), 3190–3198. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.02.027>
- Gao, J. H., Guan, S. K., Ren, Z. W., Sun, Y. F., Zhu, S. J., & Wang, B. (2011). Homogeneous corrosion of high pressure torsion treated Mg-Zn-Ca alloy in simulated body fluid. *Materials Letters*, 65(4), 691–693. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.015>
- Gomes, P. S., Zomorodian, A., Kwiatkowski, L., Lutze, R., Balkowiec, A., Colaço, B., Pinheiro, V., Fernandes, J. C.S., Montemor, M. F., Fernandes, M. H. (2016). In vivo assessment of a new multifunctional coating architecture for improved Mg alloy biocompatibility. *Biomedical Materials*, 11(4), 045007. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/11/4/045007>
- Gu, X. N., Li, N., Zheng, Y. F., Kang, F., Wang, J. T., & Ruan, L. (2011). In vitro study on equal channel angular pressing AZ31 magnesium alloy with and without back pressure. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 176(20), 1802–1806. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.04.003>
- Gu, X. N., & Li, X. L. (2009). Influence of artificial biological fluid composition on the biocorrosion of potential orthopedic Mg – Ca, AZ31 , AZ91 alloys. *Biomedical Materials* 4(6) :065011 <https://doi.org/10.1088/1748-6041/4/6/065011>
- Hara, N., Kobayashi, Y., Kagaya, D., & Akao, N. (2007). Formation and breakdown of surface films on magnesium and its alloys in aqueous solutions. *Corrosion Science* 49, 166–175. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.033>
- Huan, Z. G., Leeflang, M. A., Zhou, J., Duszczuk, J. (2010). In vitro degradation behavior and cytocompatibility of Mg – Zn – Zr alloys. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*. 2623–2635. <https://doi.org/10.1007/s10856-010-4111-8>
- Ishida, N., Abidin, Z., Atrens, A. D., Martin, D., Atrens, A. (2011). Corrosion of high purity Mg , Mg₂Zn_{0.2}Mn , ZE41 and AZ91 in Hank ’ s solution at 37 ° C. *Corrosion Science*. 53, 3542 – 3556. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.030>
- Ishida, N., Abidin, Z., Martin, D., & Atrens, A. (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. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.008>

- Ishikawa, A., Tamura, J., Akahori, T., Hattori, T., & Deie, M. (2017). Biodegradation of pure magnesium and bone tissue reaction in rabbit femur 1 year results of 3D microCT monitoring and histological observation. *Materials Transactions*, 58(1), 118–122. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MI201517>
- Jamesh, M. I., Wu, G., Zhao, Y., McKenzie, D. R., Bilek, M. M. M., & Chu, P. K. (2015). Electrochemical corrosion behavior of biodegradable Mg-Y-RE and Mg-Zn-Zr alloys in Ringer's solution and simulated body fluid. *Corrosion Science*, 91, 160–184. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.015>
- Johnston, S., Shi, Z., & Atrens, A. (2015). The influence of pH on the corrosion rate of high-purity Mg, AZ91 and ZE41 in bicarbonate buffered Hanks' solution. *Corrosion Science*, 101, 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.09.018>
- Kim, W. C., Kim, J. G., Lee, J. Y., & Seok, H. K. (2008). Influence of Ca on the corrosion properties of magnesium for biomaterials. *Materials Letters*, 62(25), 4146–4148. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.028>
- Kirkland, N. T., Birbilis, N., & Staiger, M. P. (2012). Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*, 8(3), 925–936. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.014>
- Li, C.-Y., Gao, L., Fan, X.-L., Zeng, R.-C., Chen, D.-C., & Zhi, K.-Q. (2020). In vitro degradation and cytocompatibility of a low temperature in-situ grown self-healing Mg-Al LDH coating on MAO-coated magnesium alloy AZ31. *Bioactive Materials*, 5(2), 364–376. doi:10.1016/j.bioactmat.2020.02.008
- Li, C. Y., Yu, C., Zeng, R. C., Zhang, B. C., Cui, L. Y., Wan, J., & Xia, Y. (2020). In vitro corrosion resistance of a Ta₂O₅ nanofilm on MAO coated magnesium alloy AZ31 by atomic layer deposition. *Bioactive materials*, 5(1), 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.12.001>
- Liu, M., Zanna, S., Ardelean, H., Frateur, I., Schmutz, P., Song, G., Marcus, P. (2009). A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg–Al intermetallics: Al₃Mg₂ and Mg₁₇Al₁₂. *Corrosion Science*, 51(5), 1115-1127. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.02.017>
- Lukyanova, E. A., Martynenko, N. S., Serebryany, V. N., Belyakov, A. N., Rokhlin, L.

- L., Dobatkin, S. V., & Estrin, Y. Z. (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.
<https://doi.org/10.1134/S0036029517110088>
- Mantripragada, V. P., Lecka-Czernik, B., Ebraheim, N. A., & Jayasuriya, A. C. (2013). An overview of recent advances in designing orthopedic and craniofacial implants. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 101(11), 3349–3364.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.34605>
- Marukawa, E., Tamai, M., Takahashi, Y., Hatakeyama, I., Sato, M., Higuchi, Y., Harada, H. (2015). Comparison of magnesium alloys and poly-l-lactide screws as degradable implants in a canine fracture model. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 1–8.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.33470>
- Minárik, P., & Král, R. (2012). Substantially Higher Corrosion Resistance in AE42 Magnesium Alloy through Corrosion Layer Stabilization by ECAP Treatment. *Acta Physica Polonica - Series A General Physics*, 122(3), 614.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.122.614>
- Miyamoto, H. (2016). Corrosion of Ultrafine Grained Materials by Severe Plastic Deformation, an Overview. *Materials Transactions*, 57(5), 559–572.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2015452>
- Mosman, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. *Journal of Immunological Methods*, Amsterdam, v. 65, p. 55-63, 1983.
- Neamtu, J., Bubulica, M. V., Rotaru, A., Ducu, C., Balosache, O. E., Manda, V. C., ... Croitoru, O. (2017). Hydroxyapatite–alendronate composite systems for biocompatible materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127(2), 1567–1582. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5905-9>
- Orazem, M. E., & Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2nd edition, 2017. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., doi:10.1002/9781119363682.
- Plopeanu, E. F., Papanicolaou, G., & Kontaxis, L. (2020). Experimental research of the mechanical properties of bio-degradable magnesium alloys for an orthopedic application. *Annals of the Faculty of Engineering Hunedoara*, 18(1), 143-148.

- Pogorielov, M., Husak, E., Solodivnik, A., & Zhdanov, S. (2017). Magnesium-based biodegradable alloys: Degradation, application, and alloying elements. *Interventional Medicine and Applied Science*, 9(1), 27–38. <https://doi.org/10.1556/1646.9.2017.04>
- Pompa, L., Rahman, Z. U., Munoz, E., & Haider, W. (2015a). Surface characterization and cytotoxicity response of biodegradable magnesium alloys. *Materials Science and Engineering C*, 49, 761–768. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.017>
- Pompa, L., Rahman, Z. U., Munoz, E., & Haider, W. (2015b). Surface characterization and cytotoxicity response of biodegradable magnesium alloys. *Materials Science & Engineering C*, 49, 761–768. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.017>
- Radha, R., & Sreekanth, D. (2017). Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 5(3), 286–312. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.08.003>
- Rodríguez-Lugo, V., Sanchez Hernández, J., Arellano-Jimenez, M. J., Hernández-Tejeda, P. H., & Recillas-Gispert, S. (2005). Characterization of hydroxyapatite by electron microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 11(6), 516–523. <https://doi.org/10.1017/S1431927605050646>
- Saremi, M., Mohajernia, S., & Hejazi, S. (2014). Controlling the degradation rate of AZ31 Magnesium alloy and purity of nano-hydroxyapatite coating by pulse electrodeposition. *Materials Letters*, 129, 111–113. [doi:10.1016/j.matlet.2014.05.050](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.050)
- Sartori, M., Pagani, S., Ferrari, A., Costa, V., Carina, V., Figallo, E., ... Giavaresi, G. (2017). A new bi-layered scaffold for osteochondral tissue regeneration: In vitro and in vivo preclinical investigations. *Materials Science and Engineering C*, 70, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.027>
- Shi, Z., Liu, M., Atrens, A. (2010). Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation. *Corrosion Science*, 52(2), 579–588. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.016>
- Silva, C. L. P., Oliveira, A. C., Costa, C. G. F., Figueiredo, R. B., de Fátima Leite, M., Pereira, M. M., ... Langdon, T. G. (2017). Effect of severe plastic deformation on the biocompatibility and corrosion rate of pure magnesium. *Journal of Materials Science*, 52(10), 5992–6003. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0835-x>

- Silva, C. L. P., Soares, R. B., Pereira, P. H. R., Figueiredo, R. B., Lins, V. F. C., & Langdon, T. G. (2019). The Effect of High-Pressure Torsion on Microstructure, Hardness and Corrosion Behavior for Pure Magnesium and Different Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*, *1801081*, 1–9. <https://doi.org/10.1002/adem.201801081>
- Song, B. G., & Atrens, A. (2003). Understanding Magnesium Corrosion A Framework for Improved Alloy Performance. *Advanced engineering materials*, *5(12)*, 837-858. <https://doi.org/10.1002/adem.200310405>
- Song, D., Ma, A., Jiang, J., Lin, P., Yang, D., & Fan, J. (2010). Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution. *Corrosion Science*, *52(2)*, 481–490. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.004>
- Song, G., John, D. S. T., & Nairn, J. (2004). The anodic dissolution of magnesium and sulphate solutions in chloride. *Corrosion science*, *39(1)*, 1981–2004.
- Song, D., Ma, A. B., Jiang, J. H., Lin, P. H., Yang, D. H., & Fan, J. F. (2011). Corrosion behaviour of bulk ultra-fine grained AZ91D magnesium alloy fabricated by equal-channel angular pressing. *Corrosion Science*, *53*, 362–373. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.044>
- Thomas, S., Medhekar, N. V., Frankel, G. S., & Birbilis, N. (2015). Corrosion mechanism and hydrogen evolution on Mg. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, *19(2)*, 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.09.005>
- Tkacz, J., Slouková, K., Minda, J., Drábiková, J., Fintová, S., Doležal, P., & Wasserbauer, J. (2017). Influence of the Composition of the Hank's Balanced Salt Solution on the Corrosion Behavior of AZ31 and AZ61 Magnesium Alloys. *Metals*, *7(11)*, 465.
- Vrátná, J., Hadzima, B., Bukovina, M., & Janeček, M. (2013). Room temperature corrosion properties of AZ31 magnesium alloy processed by extrusion and equal channel angular pressing. *Journal of Materials Science*, *48(13)*, 4510-4516. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7173-4>
- Wang, H., Estrin, Y., Zúberová, Z. (2008). Bio-corrosion of a magnesium alloy with different processing histories. *Materials letters*, *62(16)*, 2476-2479. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.052>

- Wang, J., Tang, J., Zhang, P., Li, Y., Wang, J., Lai, Y., & Qin, L. (2012). Surface modification of magnesium alloys developed for bioabsorbable orthopedic implants: A general review. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, *100 B(6)*, 1691–1701. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.32707>
- Witte, F. (2015). Reprint of: The history of biodegradable magnesium implants: A review. *Acta Biomaterialia*, *23(S)*, S28–S40. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.07.017>
- Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kainer, K. U., Willumeit, R., & Feyerabend, F. (2008). Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, *12(5–6)*, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.04.001>
- Wu, G., Xu, R., Feng, K., Wu, S., Wu, Z., Sun, G., Chu, P. K. (2012). Retardation of surface corrosion of biodegradable magnesium-based materials by aluminum ion implantation. *Applied Surface Science*, *258(19)*, 7651–7657. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.112>
- Xin, Y., Liu, C., Zhang, X., Tang, G., Tian, X., & Chu, P. K. (2007). Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids. *Journal of Materials Research*, *22(7)*, 2004–2011. <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0233>
- Xu, R., Yang, X., Suen, K. W., Wu, G., Li, P., & Chu, P. K. (2012). Improved corrosion resistance on biodegradable magnesium by zinc and aluminum ion implantation. *Applied Surface Science*, *263*, 608–612. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.116>
- Yamaguchi, M., Oishi, H., & Suketa, Y. (1987). Stimulatory effect of zinc on bone formation in tissue culture. *Biochemical pharmacology*, *36(22)*, 4007–4012.
- Yang, J., Guo, J. L., Mikos, A. G., He, C., & Cheng, G. (2018). Material Processing and Design of Biodegradable Metal Matrix Composites for Biomedical Applications. *Annals of Biomedical Engineering*, *46(9)*, 1229–1240. <https://doi.org/10.1007/s10439-018-2058-y>
- Yao, H. L., Hu, X. Z., Wang, H. T., Chen, Q. Y., Bai, X. B., Zhang, M. X., & Ji, G. C. (2019). Microstructure and Corrosion Behavior of Thermal-Sprayed Hydroxyapatite/Magnesium Composite Coating on the Surface of AZ91D Magnesium Alloy. *Journal of Thermal Spray Technology*, *28(3)*, 495–503. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0815-y>

- Zhang, C., Guan, S., Wang, L., Zhu, S., & Chang, L. (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. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.55>
- Zhang, F., Ma, A., Jiang, J., Xu, H., Song, D., Lu, F., & Nishida, Y. (2013). Enhanced biodegradation behavior of ultrafine-grained ZE41A magnesium alloy in Hank's solution. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(4), 420–424. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.06.003>
- Zheng, Y. F., Gu, X. N., & Witte, F. (2014). Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 77, 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001>
- Zomorodian, A., Garcia, M. P., Moura e Silva, T., Fernandes, J. C. S., Fernandes, M. H., & Montemor, M. F. (2015). Biofunctional composite coating architectures based on polycaprolactone and nanohydroxyapatite for controlled corrosion activity and enhanced biocompatibility of magnesium AZ31 alloy. *Materials Science and Engineering: C*, 48, 434–443. doi:10.1016/j.msec.2014.12.027
- Zomorodian, A., Ribeiro, I. A., Fernandes, J. C. S., Matos, A. C., Santos, C., Bettencourt, A. F., & Montemor, M. F. (2017). Biopolymeric coatings for delivery of antibiotic and controlled degradation of bioresorbable Mg AZ31 alloys. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 66(11), 533–543. doi:10.1080/00914037.2016.1252347m