

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá

RÔMULO SANTOS MIRANDA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO, MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DA
LIGA Zn-1%Mg-1%Cu OBTIDA POR SOLIDIFICAÇÃO EM REGIME TRANSIENTE
DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR**

São João da Boa Vista

Junho / 2026

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA

RÔMULO SANTOS MIRANDA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO, MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DA
LIGA Zn-1%Mg-1%Cu OBTIDA POR SOLIDIFICAÇÃO EM REGIME TRANSIENTE
DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências do campus de Guaratinguetá, para obtenção do título de Grau acadêmico Mestre em Engenharia.

Orientador:
Prof. Dr. Crystopher Cardoso de Brito

São João da Boa Vista
Junho / 2026

M672a	Miranda, Rômulo Santos Avaliação da resistência à corrosão, mecânica e tribológica da liga Zn-1%Mg-1%Cu obtida por solidificação em regime transiente de transferência de calor / Rômulo Santos Miranda - Guaratinguetá, 2026. 122 f : il. Bibliografia: f. 115-120 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2026. Orientador: Prof. Dr.Crystopher Cardoso de Brito 1. Ligas de zinco. 2. Corrosão. 3. Materiais biomédicos 4. Microestrutura. I. Título. CDU 620.1(043)
-------	---

Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8 3595

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A liga ternária Zn-1%Mg-1%Cu destaca-se como um biomaterial promissor para *scaffolds* e implantes biodegradáveis, reunindo elevada resistência mecânica, adequada resistência à corrosão, biocompatibilidade e ação antibacteriana. Por ser biorreabsorvível, elimina a necessidade de cirurgias para remoção do implante, reduzindo o consumo de recursos hospitalares e a geração de resíduos. Além disso, seu desenvolvimento está alinhado aos princípios da COP30, ao incentivar a criação de materiais inovadores e sustentáveis que minimizam impactos ambientais e promovem tecnologias mais eficientes para a saúde.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The Zn-1wt.%Mg-1wt.%Cu ternary alloy has demonstrated significant potential as a biomaterial for biodegradable scaffolds and implants, combining high yield strength, adequate corrosion resistance, biocompatibility, and antibacterial properties. As a bioresorbable material, it eliminates the need for secondary surgeries to remove the implant, thereby reducing the use of hospital resources and minimizing healthcare-related waste. Moreover, the development of this alloy is aligned with the sustainability principles promoted by COP30, encouraging the advancement of innovation and environmentally responsible materials that reduce environmental impacts while supporting more efficient and sustainable healthcare technologies.

RÔMULO SANTOS MIRANDA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO, MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DA
LIGA Zn-1%Mg-1%Cu OBTIDA POR SOLIDIFICAÇÃO EM REGIME TRANSIENTE
DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências, Guaratinguetá, para obtenção do título de Grau acadêmico Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Materiais

Data da Defesa: 26 / 06 / 2026.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **CRYSTOPHER CARDOSO DE BRITO**
Data: 30/07/2026 17:57:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Crystopher Cardoso de Brito

Faculdade de Engenharia - Campus de São João da Boa Vista (UNESP/FESJ)

Documento assinado digitalmente
 **JULIAN ARNALDO AVILA DIAZ**
Data: 30/07/2026 17:54:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Julian Arnaldo Ávila Diaz

Faculdade de Engenharia - Campus de São João da Boa Vista (UNESP/FESJ)

Documento assinado digitalmente
 **MANUEL VENCESLAU CANTE**
Data: 30/07/2026 16:34:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Manoel Venceslau Canté

Instituto Paula Souza (FATEC) / Campus Zona Leste

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por esta oportunidade de ampliar meus conhecimentos, compreender melhor o mundo ao meu redor e poder compartilhar parte desse aprendizado com outras pessoas.

Aos meus pais, Reginaldo e Mela, pelo amor, apoio e incentivo constante, sempre me motivando a seguir o caminho dos estudos, da dedicação e da busca pelo conhecimento.

À minha esposa, Monique, por estar sempre ao meu lado, oferecendo apoio, incentivo e companheirismo em todos os momentos, contribuindo de forma essencial para minhas conquistas.

Ao meu irmão, Rafael, pela parceria, incentivo e por caminhar comigo na busca contínua pelo conhecimento e pelo desenvolvimento pessoal e profissional.

Um agradecimento especial ao Dr. Crystopher Brito, pela orientação, dedicação, atenção e valiosas contribuições ao longo deste trabalho. Agradeço também pela generosidade, honestidade e pelo apoio constante, não apenas como orientador, mas também como amigo.

À Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP-FEG) e à Faculdade de Engenharia de São João da Boa Vista (UNESP/FESJ), pelo suporte acadêmico, estrutura e pela oportunidade de desenvolver as atividades experimentais e teóricas que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa GPEM2, pela colaboração, parceria e troca de conhecimentos durante o desenvolvimento desta pesquisa, assim como aos colegas e companheiros de estudo que contribuíram direta ou indiretamente para esta trajetória.

A todos que fizeram parte desta caminhada, meu sincero agradecimento.

*“Hoje me debrucei às palavras
Meu texto seria a vida
No que ela me transformou
Sem medo quis saber
Curiosa a seus versos estou
E a vida se fez mais bela
Onde da minha janela
O sol sorria ao céu
As nuvens brincavam ao
firmamento
A brisa exalava o amadeirado
das canelas
e o doce das jabuticabas
Todos se juntavam debaixo
da minha janela
Convidando-me a ser feliz
Sorri por um instante
Corri à porta
Como se o vento me tomasse
E fui
Viver”*

(Santos, Mela, 2026)

RESUMO

Ligas à base de zinco têm se consolidado como candidatas promissoras para o desenvolvimento de biomateriais metálicos biodegradáveis, especialmente em aplicações que requerem compatibilidade mecânica, controle da taxa de corrosão e biocompatibilidade. Nesse contexto, o sistema Zn-Mg destaca-se pela capacidade de combinar refinamento microestrutural, resistência mecânica superior e degradação controlada em meio fisiológico. A adição de pequenas quantidades de cobre pode modificar significativamente o desempenho das ligas Zn-Mg, influenciando a resistência mecânica, a resistência à corrosão e a resposta biológica. Quando utilizado em concentrações controladas, o Cu pode contribuir para o aumento da resistência mecânica e favorecer a atividade antibacteriana, desde que não comprometa o comportamento de degradação da liga. Teores de Cu entre aproximadamente 1% à 5% em massa têm sido associados a eficiências antibacterianas elevadas, na faixa de 90% a 95%. A avaliação integrada da microestrutura, da resistência ao desgaste e do comportamento eletroquímico torna-se, portanto, essencial para determinar a viabilidade de ligas Zn-1%Mg-1%Cu como biomaterial reabsorvível. Esta pesquisa teve como foco principal produzir e caracterizar a liga Zn-1%Mg contendo 1% de Cu, investigando o efeito do cobre sobre a microestrutura, propriedades mecânicas, resistência ao desgaste e comportamento corrosivo. Buscou-se identificar a combinação ideal de parâmetros de processamento e arranjo microestrutural, com vistas a maximizar o desempenho global da liga e permitir avaliar sua adequação para aplicações biomédicas. As amostras foram obtidas por solidificação unidirecional, com resfriamento ascendente, uma técnica que permite correlacionar os parâmetros térmicos de solidificação às variações microestruturais ao longo do lingote. Essa metodologia mostrou-se particularmente eficaz para correlacionar a taxa de resfriamento com a formação de fases interdendríticas, o tamanho de grão e a heterogeneidade química. A caracterização microestrutural foi realizada por meio de microscopia ótica e eletrônica (associada à espectroscopia de energia dispersiva) e difração de raios X, permitindo identificar morfologias dendríticas, fases secundárias e a influência do gradiente térmico na segregação de elementos. Foram conduzidos ensaios de desgaste a seco por movimento alternado, bem como análises eletroquímicas por espectroscopia de

impedância eletroquímica e polarização linear, com o intuito de avaliar como variações microestruturais afetam a degradação mecânica e eletroquímica em condições que simulam o ambiente fisiológico. Os resultados indicaram que a solidificação unidirecional promoveu microestruturas significativamente distintas ao longo do lingote, o que se refletiu diretamente no comportamento tribológico e corrosivo. Regiões solidificadas sob maiores taxas de resfriamento apresentaram microestruturas mais refinadas e maior resistência à corrosão, enquanto áreas formadas sob resfriamento mais lento exibiram maior suscetibilidade à corrosão e ao desgaste. Verificou-se que elevada taxa de resfriamento de aproximadamente 22,8 K/s promoveu uma microestrutura altamente refinada com espaçamento dendrítico secundário de 6,8 μm , o que garantiu ao material máxima resistência mecânica e superior resistência à corrosão inicial em meio fisiológico. Nos ensaios eletroquímicos em solução PBS (*Phosphate-Buffered Saline* - Fosfato Tamponado Salino), as regiões com microestrutura refinada apresentaram maior impedância e menores densidades de corrente, indicando melhor resistência à corrosão e degradação mais controlada, embora a presença de cobre tenha favorecido mecanismos de corrosão localizada em condições de equilíbrio. Nos ensaios de desgaste a seco, a liga ternária apresentou menor coeficiente de atrito, menor perda de massa e menor taxa de desgaste em comparação à liga Zn-1%Mg, evidenciando maior resistência ao desgaste. Os mecanismos predominantes foram abrasão, adesão localizada e tribo-oxidação. De modo geral, os resultados demonstram que a liga Zn-1%Mg-1%Cu possui potencial para aplicação como biomaterial metálico biorreabsorvível, especialmente em *scaffolds* ortopédicos, devido à combinação entre elevada resistência mecânica, boa resistência ao desgaste e comportamento corrosivo compatível com processos de degradação controlada em ambiente fisiológico.

Palavras-chave: Ligas de Zinco; Corrosão; Desgaste; Solidificação Unidirecional; Biomateriais Biodegradáveis; Microestrutura.

ABSTRACT

Zinc-based alloys have emerged as promising candidates for the development of degradable metallic biomaterials, particularly in applications that require mechanical compatibility, controlled corrosion rates, and biocompatibility. Within this context, the Zn-Mg system stands out due to its ability to combine microstructural refinement, enhanced mechanical strength, and controlled degradation in physiological environments. The incorporation of small amounts of copper can further improve the performance of these alloys by influencing mechanical strength, corrosion behavior, and potentially the biological response, provided that the Cu content remains within safe limits. An integrated evaluation of the microstructure, wear resistance, and electrochemical behavior is therefore essential to determine the viability of the alloy as a resorbable biomaterial. This study aims to produce and characterize the Zn-1%Mg alloy containing 1% Cu, investigating the effect of copper on the microstructure, mechanical properties, wear resistance, and corrosion behavior. The goal is to identify the optimal combination of alloy composition, processing parameters, and microstructural arrangement that maximizes overall performance and supports its suitability for biomedical applications. The samples were produced by upward unidirectional solidification, a technique that enables the correlation of thermal solidification parameters with microstructural variations along the length of the ingot. This method is particularly effective for relating cooling rates to the formation of interdendritic phases, grain size, and chemical heterogeneity. Microstructural characterization was conducted using optical and electron microscopy (combined with energy-dispersive spectroscopy) and X-ray diffraction, allowing the identification of dendritic morphologies, secondary phases, and the influence of thermal gradients on elemental segregation. Dry reciprocating wear tests and electrochemical analyses, including electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization, were performed to assess how microstructural variations influence mechanical and electrochemical degradation under simulated physiological conditions. The results indicated that unidirectional solidification produced markedly distinct microstructures along the ingot, which directly affected both tribological and corrosive behavior. Regions solidified under higher cooling rates exhibited refined microstructures and improved corrosion resistance, whereas areas subjected to slower cooling showed

increased susceptibility to corrosion and wear. In electrochemical tests conducted in PBS solution, regions with a refined microstructure exhibited higher impedance values and lower current densities, indicating improved corrosion resistance and more controlled degradation behavior. However, the presence of copper promoted localized corrosion mechanisms under near-equilibrium conditions. In dry wear tests, the ternary alloy showed a lower coefficient of friction (COF), reduced mass loss, and lower wear rates compared to the Zn-1%Mg alloy, demonstrating enhanced wear resistance. The predominant wear mechanisms were abrasion, localized adhesion, and tribo-oxidation. Overall, the results demonstrate that the Zn-1%Mg-1%Cu alloy has significant potential as a bioabsorbable metallic biomaterial, particularly for orthopedic scaffolds, due to its combination of high mechanical strength, improved wear resistance, and corrosion behavior compatible with controlled degradation processes in physiological environments.

Keywords: Zinc Alloys; Corrosion; Wear; Unidirectional Solidification; Biodegradable Biomaterials; Microstructure.

NOTA

Conforme a norma vigente, a Portaria A do CNPq nº 2.664/2026, a elaboração desta dissertação contou com o apoio de ferramentas de inteligência artificial voltadas à pesquisa bibliométrica, como Scispace, Consensus e Research Rabbit, que auxiliaram na identificação, organização e análise de referências científicas relevantes. Além disso, foi utilizado o ChatGPT, NotebookLM e o Grammarly exclusivamente para aprimoramento linguístico, abrangendo a correção ortográfica e gramatical do texto em língua portuguesa, sem interferência no conteúdo técnico nem nos resultados apresentados.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema de aplicação de estruturas arquitetadas porosas (<i>porous scaffold</i>)	33
Figura 2 - Tipos de microestrutura: celular, dendrítica, lamelar e globular	39
Figura 3 - Esquema de solidificação metálica através da técnica de Bridgman	40
Figura 4 - Esquema de lingoteira de solidificação direcional com fluxo de resfriamento ascendente	48
Figura 5 - (a) Esquema de lingoteira de solidificação direcional com fluxo de resfriamento ascendente (b) Posição P5mm e P70mm das amostras para os ensaios de caracterização, corrosão e mecânicos (c) Esquema do corpo de prova para ensaios de tração (d) Esquema de morfologia tipo cruz	51
Figura 6 - Curvas de resfriamento das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu	60
Figura 7 - (a) Deslocamento da isoterma liquidus em função do tempo de passagem e (b) velocidade de avanço da isoterma liquidus (V_L) em função da posição para as ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu	61
Figura 8 - Taxa de resfriamento ($\dot{T}$) em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu	62
Figura 9 - Micrografias da liga Zn-1%Mg – micrografias ópticas e de microscopia eletrônica de varredura, com análise por EDS.	64
Figura 10 - Micrografias da liga Zn-1%Mg-1%Cu – micrografias ópticas e de microscopia eletrônica de varredura, com análise por EDS	65
Figura 11 - Equação de crescimento do espaçamento dendrítico secundário	67
Figura 12 - Padrões de DRX da liga: a) Zn-1%Mg e b) liga Zn-1%Mg-1%Cu	69
Figura 13 - Evolução da microdureza Vickers em função de λ_2 para a liga Zn-1%Mg-1%Cu.	71
Figura 14 - Influência do refinamento microestrutural ($\lambda_2^{-1/2}$) nas propriedades mecânicas das ligas Zn-1%Cu, Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu: (a) limite de resistência à tração, (b) limite de escoamento e (c) alongamento na fratura.	73
Figura 15 - Diagramas de impedância nas representações de Nyquist e de Bode (módulo e fase): Zn-1%Mg	78
Figura 16 - Diagramas de impedância nas representações de Nyquist e de Bode (módulo e fase): Zn-1%Mg-1%Cu	79

Figura 17 - Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Zn-1%Mg, realizadas com taxas de varredura de: a) 1 mV/s e b) 0,167 mV/s	82
Figura 18 - Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Zn-1%Mg-1%Cu, realizadas com taxas de varredura de: a) 1 mV/s e b) 0,167 mV/s	83
Figura 19 - Resultados de desgaste a seco da liga Zn-1%Mg	90
Figura 20 - Resultados de desgaste a seco da liga Zn-1%Mg-1%Cu	91
Figura 21 - Análise por MEV/EDS dos resultados de desgaste a seco para a amostra P5 mm de: a) liga Zn-1%Mg e b) liga Zn-1%Mg-1%Cu.....	93
Figura 22 - Coeficiente de Atrito (COF) para todas as condições analisadas: a) COF vs Distância de Deslizamento, b) COF vs Carga	94
Figura 23 - a) Perda de Massa (μg) vs Distância de Deslizamento, b) Perda de Massa (μg) vs Carga para todas as condições analisadas.....	94
Figura 24 - a) Taxa de Desgaste vs Distância de Deslizamento, b) Taxa de Desgaste vs Carga para todas as condições analisadas	95
Figura 25 - Teste mecânico: a) Teste de microdureza; b) Teste de tração	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Custo de produção e fabricação ligas de Ti-6Al-4V e aço inoxidável 316L	30
Tabela 2 - Composições químicas [% em peso] dos metais utilizados na preparação das ligas à base de Zn.	49
Tabela 3 - Valores máximos de pressão de contato calculados utilizando as equações de Hertz.....	87
Tabela 4 - Síntese dos resultados da liga Zn-1%Mg-1%Cu nos ensaios tribológicos	96
Tabela 5 - Síntese dos resultados dos ensaios de Polarização da liga Zn-1%Mg-1%Cu na taxa de varredura 1mV/s	96
Tabela 6 - Síntese dos resultados dos ensaios de Polarização da liga Zn-1%Mg-1%Cu na taxa de varredura 0,167 mV/s	97
Tabela 7 - Síntese dos resultados dos ensaios de tração das ligas binárias Zn-1%Cu, Zn-1%Mg e ternária Zn-1%Mg-1%Cu	97
Tabela 8 - Síntese dos resultados do ensaio de microdureza Vickers liga binária Zn-1%Mg e liga ternária Zn-1%Mg-1%Cu	97

LISTA DE ABREVIATURAS

Al	Alumínio	
CR	Resistência à Corrosão	
C ₀	Concentração nominal da liga	[% em peso]
C _S	Concentração do sólido	[% em peso]
C _L	Concentração do líquido	[% em peso]
Cu	Cobre	
D _S	Difusão de soluto	
DRX	Difratrometria / Difração de Raios-X	
E _{corr}	Potencial de corrosão	[MVSCE]
EDP	Espaçamento Dendrítico Primário	
EDS	Raios-X por Dispersão de Energia	
EDS	Espaçamento Dendrítico Secundário	
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	
<i>et al.</i>	Coautores / Colaboradores	
<i>f_s</i>	Fração sólida	
FRX	Fluorescência de Raios-X	
G ou G _T	Gradiente térmico	[K/m]
G _{CRT}	Gradiente térmico crítico	[K/m]
G _L	Gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido	
	[K/m]	
G _{SL}	Gradiente de temperatura da zona pastosa	[K/m]
HB	Dureza Brinell	
HV	Dureza Vickers	
icorr	Taxa de corrosão	[μA/cm ²]
IMC	Compostos / Complexos Intermetálicos	

k	Coeficiente de distribuição ou partição de soluto	
L	Calor latente	[°C]
L_n	Distância / Comprimento dos espaçamentos	
LMC	Laminados Compósitos Metálicos	
m_L	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura	
Mg	Magnésico	
MMC	Compósitos de Matriz Metálica	
MO	Microscópio Ótico	
n	Número de ramificações secundárias	
OCP	Potencial de Circuito Aberto	
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável	
R^2	Coeficiente de correlação	[Adimensional]
RT	Resistência à Tração	
s	Segundos	
SCC	<i>Stress Corrosion Cracking</i>	
SG	Scheil-Gulliver	
S_L	Distância da interface S/L a partir da superfície de extração de calor	
S/L	Interface Sólido/Líquido	
SRC	Super-resfriamento constitucional	
SUVA	Solidificação unidirecional vertical ascendente	
TCE	Transição colunar equiaxial	
t	Tempo	[s]
t_L	Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i>	[s]
t_s	Tempo de passagem da isoterma <i>solidus</i>	[s]
t_{SL}	Tempo local de solidificação	[s]

T	Temperatura	[°C]
T _L	Temperatura da isoterma <i>liquidus</i>	[°C]
T _S [°C]	Temperatura da isoterma <i>solidus</i>	
T _V	Temperatura de vazamento	[°C]
T _{SL} [°C]	Temperatura da zona pastosa	
$\dot{T}$ [K/s]	Taxa de resfriamento	
Ti	Titânio	
v [mm/s]	Velocidade de solidificação	
V [mm/s]	Velocidade de solidificação	
V _L [mm/s]	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	
Z [Ωcm ²]	Módulo de Impedância	
Zn	Zinco	

LISTA DE SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
FEG	Faculdade de Engenharia Guaratinguetá
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
FESJ	Faculdade de Engenharia de São João da Boa Vista
GPEM2	Grupo de Pesquisa em Processos e Inovação em Engenharia de Materiais
IFSP	Instituto Federal de São Paulo
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
LNNANO	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
ONU	Organização das Nações Unidas
SJBV	São João da Boa Vista
UNESP	Universidade Estadual de São Paulo
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

SUBSCRITOS

A	Área
D	Difusividade
F	Frequência
L	Líquido
S	Sólido
S/L	Sólido/Líquido
P	Posição

LISTA DE SÍMBOLOS

Γ	Coeficiente de Gibbs-Thomson	
μm	Micrômetro	
Hz	Hertz	
kgf	Quilograma-força	
K/s	Kelvin por segundos	
mm	Milímetros	
$\Delta T'$	Intervalo de solidificação	
α	Fase Primária	
β	Fase Secundária	
ε	Fase Secundária	
S	Fase Secundária	
γ	Fase Secundária	
δ	Fase Secundária	
θ'	Fase Secundária	
σ_u	Limite de Resistência a Tração	
%	Porcentagem	
° C	Graus Celsius	
Ωcm^2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Local Ôhmica Ohm centímetros quadrado	
θ	Ângulo de fase	[°]
λ	Espaçamento Lamelar	[μm]
λ_c	Espaçamento Celular	[μm]
λ_1	Espaçamento Dendrítico Primário	[μm]
λ_2	Espaçamento Dendrítico Secundário	[μm]
λ_3	Espaçamento Dendrítico Terciário	[μm]

δ	Alongamento específico	[%]
$\partial T/\partial t$	Taxa de resfriamento	[K/s]
$\partial T/\partial x$	Gradiente térmico	[K/m]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 Objetivos	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 Biomateriais metálicos e biorreabsorvíveis	29
2.2 O sistema Zn-Mg (-Cu) como biomaterial.....	31
2.3 Fundamentos da solidificação de ligas de Zinco	37
2.4 Microestrutura de ligas de Zn-Mg (-Cu): Fases e morfologia	41
2.5 Performance das ligas de Zn-Mg (-Cu)	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 Planejamento estrutural.....	47
3.2 Equipamentos e materiais utilizados	49
3.3 Caracterização microestrutural.....	52
3.4 Determinação dos parâmetros térmicos de solidificação	54
3.5 Ensaio de desgaste	55
3.6 Ensaio de corrosão.....	56
3.7 Ensaio mecânico	58
4 RESULTADOS.....	59
4.1 Parâmetros Térmicos de Solidificação	59
4.2 Caracterização microestrutural.....	63
4.3 Resistência mecânica	70
4.4 Comportamento à Corrosão Eletroquímica	75
4.5 Comportamento Tribológico	85
4.6 Síntese dos resultados	96
5 DISCUSSÕES.....	99
5.1 Resistência Mecânica vs. Microestrutura	100
5.2 Comportamento à Corrosão vs. Microestrutura.....	105
5.3 Comportamento Tribológico vs. Microestrutura.....	108
6 CONCLUSÃO	112
6.1 Sugestão para trabalhos futuros	114
REFERÊNCIAS.....	114
ANEXO 1.....	121

DADOS CURRICULARES.....122

1 INTRODUÇÃO

A 30ª Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (COP 30) enfatizou a busca por soluções tecnológicas sustentáveis como parte essencial da resposta ao aquecimento global. Os avanços recentes na engenharia de materiais ganham relevância estratégica, especialmente no desenvolvimento de materiais ambientalmente compatíveis. Dentre essas inovações, destacam-se as ligas de zinco (Zn) com propriedades biodegradáveis e biocompatíveis, as quais têm sido amplamente estudadas e aplicadas em diversos setores. Inicialmente voltadas para a área biomédica, em especial para implantes temporários (K. Levy *et al.*, 2017), essas ligas estão sendo adaptadas para aplicações sustentáveis mais amplas, como embalagens ecológicas, revestimentos anticorrosivos e estruturas temporárias em engenharia civil.

Em comparação com as ligas de titânio, especialmente a Ti6Al4V amplamente utilizada na indústria e em dispositivos médicos, as ligas de zinco apresentam vantagens significativas quanto à biocompatibilidade (KUBÁSEK; VOJTĚCH, 2012). Embora a liga Ti6Al4V seja leve, resistente e economicamente viável, estudos vêm apontando uma possível associação entre a exposição prolongada a íons de alumínio e o desenvolvimento de doenças neurodegenerativas, como o mal de Alzheimer (Wang *et al.*, 2016), uma enfermidade neurodegenerativa progressiva que causa perda de memória, declínio cognitivo e alterações de comportamento.

Uma meta-análise realizada WANG *et al.* (2016) revelou que a exposição crônica ao alumínio está associada a um risco aumentado de desenvolver a doença de Alzheimer. O estudo analisou mais de 10.000 indivíduos e constatou que pessoas expostas cronicamente ao alumínio têm 71% mais chances de desenvolver Alzheimer. Revisões sistemáticas indicam que cerca de 68% dos estudos estabelecem uma relação entre a exposição ao alumínio e o Alzheimer, enquanto 23,5% são inconclusivos e 8,5% não encontraram relação. Os níveis circulantes de alumínio também são significativamente mais elevados em pacientes com Alzheimer do que em controles. Embora essa correlação ainda seja objeto de debate científico, a

preocupação com riscos à saúde em contextos biológicos e ambientais tem estimulado a busca por alternativas mais seguras. Nesse cenário, o zinco, por ser um elemento essencial ao metabolismo humano e apresentar baixa toxicidade em concentrações controladas (CHASAPIS *et al.*, 2020), mostra-se uma escolha mais segura e sustentável para aplicações que exigem degradação e reabsorção pelo organismo ou pelo meio ambiente.

As ligas de zinco vêm ganhando destaque por sua excelente biocompatibilidade aliada à capacidade de biodegradação controlada, o que as tornam especialmente aptas para aplicações temporárias em ambientes biológicos, principalmente ortopédicos (CHEN *et al.*, 2011). Essa característica é particularmente valiosa em aplicações médicas, onde a permanência prolongada de um material pode gerar respostas inflamatórias ou exigir procedimentos cirúrgicos adicionais para sua remoção, como a retirada de *stents* e parafusos ortopédicos. WAIZY *et al.* (2013) propuseram o uso de ligas metálicas biodegradáveis de magnésio (Mg), contendo Zn e ferro (Fe), como substitutas aos materiais poliméricos tradicionalmente empregados em suturas, ressaltando suas vantagens em termos de desempenho mecânico e biocompatibilidade. Os resultados indicaram que as propriedades mecânicas de ligas à base de magnésio e zinco podem ser moduladas e aprimoradas por meio do controle de seus parâmetros microestruturais.

Em relação à biocompatibilidade, o Mg apresenta uma ótima alternativa e vem largamente sendo estudado, porém ele possui uma limitação quanto à sua alta taxa de degradação que está associado a baixa resistência mecânica (LI; ZHENG, 2013);(WANG; SHI, 2008). Diante disso, o Zn mostra-se um elemento mais estável, por apresentar degradação sem emissão de gases. Atualmente, as pesquisas mais avançadas corrosão (VIDA *et al.*, 2021)(YANG *et al.*, 2021) concentram-se em ligas de zinco modificadas com elementos como magnésio (Mg), cálcio (Ca), manganês (Mn) e cobre (Cu), com o objetivo de otimizar tanto as propriedades mecânicas quanto a resistência à corrosão.

A adição de Mg às ligas de zinco promove melhorias significativas nas propriedades mecânicas, especialmente por meio do refinamento de grão e da formação de fases intermetálicas. Vários estudos indicam um aumento entre 10% e

20% no limite de escoamento e na resistência à tração dessas ligas. O limite de escoamento, por exemplo, pode ser elevado de 192 MPa para 222 MPa, enquanto a resistência à tração aumenta de 219 MPa para 260 MPa. Esse ganho de resistência é atribuído, principalmente, ao mecanismo de endurecimento por dispersão, promovido pela presença de partículas intermetálicas rígidas de Mg_2Zn_{11} , que atuam como barreiras ao movimento de discordâncias durante a deformação plástica (GARCÍA-MINTEGUI *et al.*, 2021) ; (GONG *et al.*, 2015a); (KUBÁSEK *et al.*, 2016); (YAO *et al.*, 2014a).

Na última década tem-se investigado o uso de ligas à base de zinco para aplicações biomédicas, especialmente em implantes ortopédicos e cardiovasculares, devido à combinação única de biocompatibilidade, resistência mecânica ajustável e degradação controlada em meio fisiológico. Entre 2016 e 2024, ao menos sete pesquisas (VIDA *et al.*, 2023b); (HOU *et al.*, 2016); (KALHOR *et al.*, 2023); (LIU *et al.*, 2016); (GARCÍA-MINTEGUI *et al.*, 2021); (MIRANDA *et al.*, 2025); (VIDA *et al.*, 2021), de destaque, abordaram especificamente ligas ternárias Zn-1%Mg-1%Cu ou suas variações próximas (como Zn-Cu e Zn-Mg-Mn) voltadas a implantes biodegradáveis, evidenciando avanços significativos na compreensão dos efeitos microestruturais e funcionais desses sistemas metálicos.

Em ligas Zn-Cu, pequenas quantidades de Cu (cerca de 1%) podem aumentar significativamente a resistência à corrosão, especialmente quando combinadas com alumínio, devido à formação de fases intermetálicas (fase ϵ - $CuZn_5$) finas e uniformes que promovem uma camada passivadora mais estável (MIRANDA *et al.*, 2025);(NIU *et al.*, 2016). O cobre tem potencial como elemento de liga adicionado às ligas Zn-Mg, e sua adição pode influenciar a resistência mecânica e à corrosão. A adição de cobre aumenta a resistência e a tenacidade das ligas de zinco por meio de mecanismos de endurecimento por precipitação, refino de grão e solução sólida. Em ligas Zn-1%Mg-1%Cu, a adição de Cu (até 2%) melhora a resistência mecânica e pode proporcionar uma taxa de degradação mais uniforme (TANG *et al.*, 2017a)(Brito *et al.*, 2012). Além de melhorar a resistência mecânica, o cobre é um micronutriente essencial no corpo humano e possui efeitos antibacterianos, o que pode ajudar a mitigar infecções após cirurgia, tornando essas ligas promissoras para aplicações biomédicas (RAHIMI *et al.*, 2025). Em termos de corrosão, a fase ϵ - $CuZn_5$ pode ser formada pela adição de Cu.

A ausência de diferença significativa no potencial padrão entre a fase ϵ -CuZn₅ e a matriz de Zn contribui para que a corrosão micro galvânica não ocorra, promovendo um comportamento de corrosão uniforme (ZHANG *et al.*, 2024a).

Estudos de TANG *et al.* (2017a) demonstraram que a adição de pequenas quantidades de cobre (0,5% em massa) em ligas Zn-Mg resulta em um aumento de ~38% na resistência mecânica, de 227 MPa para 312 MPa, e na ductilidade de 3% para 44%. Esse comportamento foi atribuído à interação do Cu com o Mg na solução sólida, que impede a formação de precipitados indesejados e promove uma distribuição mais homogênea dos elementos na matriz, resultando em uma microestrutura refinada e mecanicamente mais estável.

A adição de Cu na pesquisa de ZHANG *et al.* (2024b), além de refinar o tamanho de grão e aumentar a fração de fases secundárias, melhorou as propriedades físicas relevantes, como a condutividade térmica e a fluidez do metal, parâmetros essenciais tanto para o processamento de ligas quanto para sua estabilidade térmica. Já GARCÍA-MINTEGUI *et al.* (2021) observaram que a presença de Cu em ligas Zn-Mg e Zn-Cu proporciona efeito antibacteriano significativo, mantendo boa biocompatibilidade e resistência à corrosão em condições fisiológicas simuladas, fatores decisivos para aplicações em *stents* e implantes ósseos.

De forma geral, os resultados indicam que a adição controlada de cobre às ligas de Zn-Mg pode atuar simultaneamente no refinamento da microestrutura, no aumento da resistência mecânica e da ductilidade, e na melhoria da estabilidade térmica e estrutural. Além disso, o Cu contribui para o endurecimento por dispersão, formando intermetálicos estáveis (como Mg₂Zn₁₁ e ϵ -CuZn₅) que dificultam o movimento de discordâncias, elevando o limite de escoamento e a resistência à tração. Embora o efeito na corrosão dependa da fração e da morfologia das fases formadas, há consenso na literatura de que composições próximas a Zn-1%Cu alcançam um equilíbrio adequado entre resistência mecânica, resistência à degradação e biocompatibilidade, configurando-se como candidatas promissoras para biomateriais biorreabsorvíveis de nova geração.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo produzir e caracterizar a liga Zn-1%Mg com adição de 1% de Cu, avaliando o efeito do cobre sobre a microestrutura, as propriedades mecânicas, o comportamento tribológico e a resistência à corrosão. Busca-se identificar a combinação ótima entre composição, parâmetros de processamento e arranjo microestrutural que maximize o desempenho, a fim de verificar a adequação metalúrgica e mecânica da liga como biomaterial metálico. Nesta pesquisa, a liga Zn-1%Mg-1%Cu foi produzida por solidificação vertical, comparada a liga Zn-1%Mg. O ponto central foi avaliar como os parâmetros térmicos influenciam a microestrutura e as propriedades finais, visando otimizar a resistência mecânica, o desgaste e a corrosão.

Para alcançar o objetivo principal, algumas metas precisarão ser alcançadas:

1. Elaboração de liga Zn-1%Mg-1%Cu: Obter a liga ternária Zn-1%Mg-1%Cu por meio de solidificação unidirecional vertical ascendente em regime transiente de calor, permitindo a aquisição de curvas de resfriamento para a determinação da velocidade da isoterma liquidus (V_L) e da taxa de resfriamento (T') ao longo do lingote.
2. Caracterização Microestrutural Qualitativa e Quantitativa: Identificar as fases cristalinas (η -Zn, Zn_2Mg , $Zn_{11}Mg_2$ e $CuZn_5$) e quantificar o espaçamento dendrítico secundário (λ_2) via microscopia óptica, MEV/EDS e difração de raios X (DRX), estabelecendo leis de crescimento em função da taxa de resfriamento.
3. Avaliação de Propriedades Mecânicas: Determinar o limite de resistência à tração (UTS), o limite de escoamento (YS) e o alongamento, além do perfil de microdureza Vickers, analisando a influência do refinamento microestrutural e da segregação de soluto na resistência global da liga.
4. Análise de Resistência à Corrosão: Avaliar a estabilidade eletroquímica da liga em solução PBS a 37 °C por meio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica,

investigando o efeito dual do cobre em microestruturas de diferentes escalas.

5. Desempenho Tribológico: Caracterizar a resistência ao desgaste a seco por movimento alternativo, correlacionando o coeficiente de atrito (COF), a perda de massa e a taxa específica de desgaste com a morfologia das trilhas e os mecanismos de desgaste identificados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomateriais metálicos e biorreabsorvíveis

Um material classificado como biomaterial caracteriza-se por possuir propriedades físico-químicas que ofereçam menos riscos e danos em sua aplicação (LEMONS; LUCAS, 1986). Esses materiais são, em geral, sintéticos, utilizados em diversos campos da medicina. Historicamente, os biomateriais metálicos têm sido amplamente utilizados como dispositivos de implante cirúrgico. Eles são selecionados com o objetivo de substituir e/ou fortalecer estruturas ósseas e tecidos.

No ano de 1912, foram apresentados os aços inoxidáveis cirúrgicos, ligas à base de ferro (Fe). Essas ligas eram relativamente fortes e dúcteis, sendo utilizadas em aplicações médicas tais como placas, parafusos e hastes. Uma limitação conhecida das ligas de aço inoxidável cirúrgico está associada à corrosão por atrito, fenômeno relacionado à perda localizada da camada superficial protetora de óxido de cromo (LI *et al.*, 2019). Essas características de corrosão e biocorrosão têm limitado as possíveis aplicações dessa liga como material poroso para fixação biológica de próteses.

Em 1940 teve início a produção industrial do titânio (Ti), principalmente após a Segunda Guerra Mundial, devido à sua elevada resistência e baixa densidade, sendo amplamente utilizado em aplicações aeronáuticas. Já na década seguinte, iniciaram-se as primeiras pesquisas sobre o uso de ligas de titânio como implantes cirúrgicos, parafusos ortopédicos, pinos e próteses dentárias. Os pesquisadores identificaram que essas ligas apresentavam excelente resistência mecânica e à corrosão em fluidos biológicos e boa compatibilidade com tecidos. Na década de 1960 em diante, o titânio consolida-se como biomaterial metálico padrão, devido à sua biocompatibilidade, resistência mecânica e estabilidade química no corpo humano. Entretanto, as ligas de titânio possuem um elevado custo de obtenção e transformação. As ligas de titânio são cerca de quinze vezes mais caras do que a do aço inoxidável cirúrgico (Tabela 1), além de dificuldade de processamento e afinidade com outros elementos de liga também de alto valor, tais como vanádio (V) e nióbio (Nb). Outro ponto importante é que a biocompatibilidade das ligas de titânio depende do controle da concentração

dos outros elementos de liga, metais como alumínio (Al) e vanádio (V) em excesso podem desencadear efeitos tóxicos, sendo assim necessários controles rigorosos durante a fabricação, por exemplo, a liga de titânio Ti-6Al-4V, amplamente utilizada em implantes ortopédicos e odontológicos necessita de um rigoroso refino para a adequação da citotoxicidade (MARIN; LANZUTTI, 2024). A Tabela 1 apresenta uma comparação dos custos de produção e fabricação das ligas Ti-6Al-4V e do aço inoxidável 316L ao longo das últimas décadas.

Diante desse cenário, as ligas de zinco têm se destacado como materiais promissores para implantes biodegradáveis, como *stents* cardiovasculares e potenciais estruturas porosas (*scaffolds*), devido à combinação de propriedades vantajosas e a uma taxa de degradação controlada. O zinco (Zn) e suas ligas atraem atenção devido à sua cito compatibilidade aceitável, como Zn-3%Cu (TANG et al., 2017a), é aprimorada pela adição de magnésio (Mg) e (Cu) para melhorar a resistência mecânica, e o Mg é um elemento nutriente essencial e regulador de mais de 300 proteínas e Cu elemento que contribui para osteogênese e angiogênese. Ligas como Zn-3%Cu-xMg são consideradas biocompatíveis em nível celular.

Tabela 1 - Custo de produção e fabricação ligas de Ti-6Al-4V e aço inoxidável 316L

Período	Ti-6Al-4V: matéria-prima (USD/kg)	Aço Inox 316L: matéria-prima (USD/kg)	Fator estimado: custo final Ti vs 316L (produção/fabricação)
2000s	US\$ 8 – 20 /kg	US\$ 0.5 – 1.5 /kg	~5 – 12×
2010s	US\$ 12 – 30 /kg	US\$ 0.8 – 2.5 /kg	~6 – 14×
2020s	US\$ 15 – 45 /kg	US\$ 1.0 – 4.0 /kg	~7 – 20×

Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL-SGM CONTRATO Nº 48000.003155/2007-17: DESENVOLVIMENTO DE ESTUDOS PARA ELABORAÇÃO DO PLANO DUODECENAL (2010 - 2030) DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL.

A influência do Cobre (Cu) na osteogênese (formação óssea) e na angiogênese (formação de vasos sanguíneos) é significativa devido formação de íons Cu^{2+} o principal mediador de ambas as atividades (JACOBS et al., 2020). O Cu ganhou considerável atenção na pesquisa de biomateriais devido aos seus importantes papéis biológicos. Os íons Cu podem estimular células-tronco mesenquimais e induzir sua diferenciação em osteoblastos, desempenhando um papel importante na cicatrização óssea. Íons de Cu também aprimoram a diferenciação de células-tronco

mesenquimais derivadas do cérebro em células derivadas do osso, as quais estão relacionadas à reconstrução óssea. Em estudos (JACOBS *et al.*, 2020) de um modelo de defeito femoral em ratos, ligas de Cu em solução sólida demonstraram uma densidade mineral óssea (BMD) aprimorada no tecido recém-formado, sugerindo melhor integração óssea.

No trabalho de RAHIMI *et al.* (2025) os autores verificaram que a liberação de íons Cu^{2+} facilitou o reparo ósseo ao regular positivamente a expressão do fator de crescimento endotelial vascular (VEGF), o que promove a proliferação de células endoteliais. O Cu regula positivamente o VEGF, melhorando assim a proliferação endotelial – processo onde as células que revestem a parte interna dos vasos sanguíneos se multiplicam (se dividem) – e acoplando a angiogênese com a osteogênese. A ação do Cu pode ser vista como um catalisador de crescimento: assim como um jardineiro adiciona nutrientes essenciais ao solo para que as raízes (angiogênese) se desenvolvam e, conseqüentemente, suportem o crescimento forte do tronco e dos galhos (osteogênese), o Cu estimula a formação de vasos sanguíneos (VEGF e células endoteliais) que fornecem o suporte vital (oxigênio e nutrientes) necessário para a rápida e eficiente formação do novo tecido ósseo.

2.2 O sistema Zn-Mg (-Cu) como biomaterial

As ligas de zinco geralmente exibem propriedades mecânicas superiores em comparação com materiais poliméricos biodegradáveis. A adição de cobre Cu e Mg melhora significativamente a resistência. Em estudos TANG *et al.* (2017b), o limite de escoamento (σ_e) melhorou em 99,7% com a adição de Mg. Ligas binárias Zn-Cu (com Cu > 2% em massa) cumprem os critérios de design para *stents* cardiovasculares (σ_e > 200 MPa e taxa de alongamento > 15–18%). A liga Zn-4%Cu, em particular, alcançou alta resistência ao escoamento (227 ± 5 MPa) e excelente alongamento ($50,6 \pm 2,8\%$), o que é benéfico para o processamento de micro tubos e fabricação de *stents*.

As ligas de zinco são materiais alternativos ideais, pois apresentam uma taxa de corrosão inferior à das ligas de magnésio (Mg) e superior à das ligas de ferro (Fe). De acordo com pesquisa bibliográfica consultada, as taxas de degradação *in vitro* das ligas de Zn variam de 11,4 a 43,2 $\mu\text{m/ano}$ (Zn-Cu-Mg) ou 22,1 a 33,0 $\mu\text{m/ano}$ (Zn-Cu), faixas consideradas adequadas para aplicação clínica, e o mecanismo de corrosão é geralmente uniforme em vez de corrosão local severa, o que ajuda a manter a integridade mecânica do implante durante o processo de cicatrização (Tang, *et al.*, 2017).

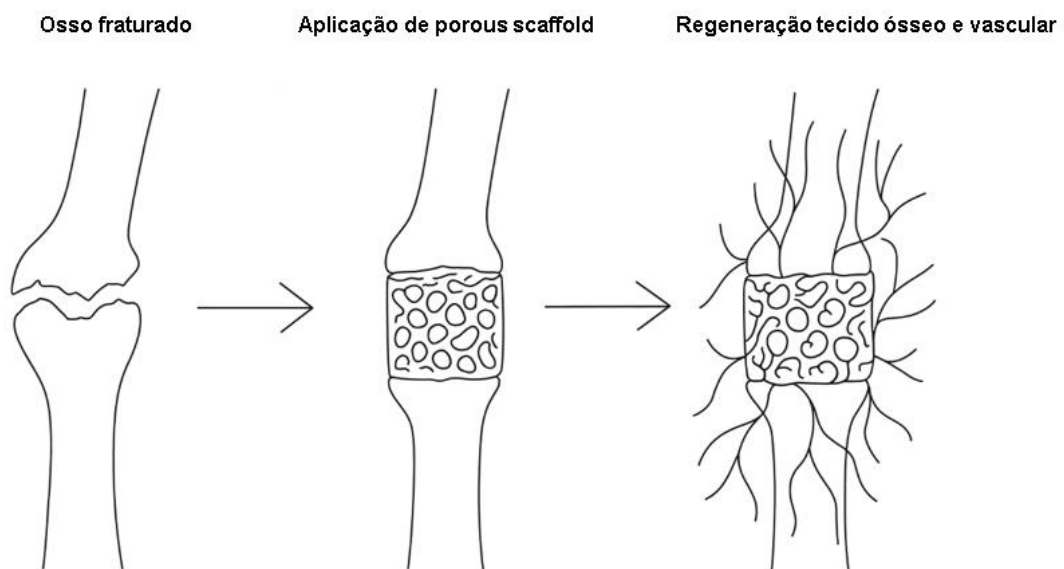
Entretanto, o zinco puro apresenta baixa resistência e ductilidade, o que exige a adição de elementos de liga para atender aos requisitos clínicos. O processo de adição de elementos de liga, como Mg, para melhorar a resistência pode acarretar um custo significativo em termos de plasticidade (alongamento). Conforme pesquisas de (Z. Tang, Niu, *et al.*, 2017) a adição de 1,0% de Mg aumentou o σ_e em 99,7%, mas reduziu o alongamento de 47,1% para 0,9% na liga Zn-3%Cu-x%Mg.

Um desafio importante, especialmente em aplicações ortopédicas ou em interações com o osso, é o módulo de Young das ligas Zn-Cu-Mg (entre 78 e 85 GPa). Esse valor é superior ao do osso humano (entre 3 e 20 GPa) e pode levar ao efeito de *stress shielding* (blindagem de tensão). É um fenômeno biomecânico prejudicial que ocorre quando o implante, por ser excessivamente rígido, absorve a maior parte das cargas mecânicas que deveriam ser transmitidas naturalmente ao osso circundante. Como consequência, a falta de estímulo mecânico no osso pode levar à sua reabsorção ou ao seu enfraquecimento (osteopenia). A solução proposta para mitigar essa desvantagem é fabricar as ligas em estruturas porosas (*porous scaffolds*). Quando a liga rígida é transformada em uma estrutura porosa (um *scaffold*), o módulo de Young efetivo do implante é reduzido. Isso permite que o material se aproxime mais da rigidez do osso natural. Embora a liga Zn-3%Cu seja uma candidata para *stents* cardiovasculares, as ligas ternárias (Zn-3%Cu-xMg) seriam mais apropriadas como candidatas para potenciais estruturas porosas (*porous scaffolds*) (TANG *et al.*, 2017a).

A corrosão nas ligas de zinco é um processo multifacetado influenciado pela microestrutura do material, pelos elementos de liga presentes e pelas condições ambientais, frequentemente envolvendo o mecanismo de corrosão galvânica. O

processo de corrosão em ligas Zn-Mg (com baixo teor de Mg) pode ser descrito em três estágios principais: corrosão de superfície, corrosão ativa e passivação. A resistência à corrosão é frequentemente localizada e determinada pelas características eletroquímicas das fases presentes e pelo refino da microestrutura. Ligas com múltiplas fases são mais suscetíveis à corrosão devido à formação de células galvânicas. O magnésio (Mg) é um elemento ativo, mas nas ligas Zn-Mg, ele está presente principalmente na forma de intermetálicos Zn-Mg, como Mg_2Zn_{11} e $MgZn_2$. Esses intermetálicos apresentam características eletroquímicas distintas da matriz rica em Zn e o ataque corrosivo muitas vezes se inicia exatamente nos intermetálicos (KRIEG; VIMALANANDAN; ROHWERDER, 2014).

Figura 1 - Esquema de aplicação de estruturas arquitetadas porosas (*porous scaffold*)



Fonte: Elaborado pelo autor (imagem produzida por inteligência artificial)

Para verificação da corrosão em ligas metálicas são utilizadas técnicas como Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Potencial de Circuito Aberto (OCP) e polarização potencio dinâmica. A EIS avalia a resposta de um sistema eletroquímico a uma pequena perturbação de corrente alternada em uma ampla faixa

de frequências. Mede a impedância total do sistema, permitindo a análise de processos como transferência de carga, formação de filmes protetores e resistência à corrosão. Os dados são geralmente apresentados em diagramas de *Nyquist* ou Bode e ajustados a circuitos equivalentes para quantificar parâmetros como resistência de polarização e capacitância de dupla camada. A EIE é sensível a mudanças na superfície e pode monitorar a evolução temporal de filmes protetores ou camadas de corrosão. O OCP é a medição do potencial eletroquímico de um eletrodo em repouso, sem aplicação de corrente externa. Ele reflete o equilíbrio entre as reações anódicas e catódicas na superfície do material. O monitoramento do OCP ao longo do tempo pode indicar a formação de filmes passivos, adsorção de inibidores ou mudanças no ambiente corrosivo. O OCP é frequentemente usado como etapa inicial antes de outras análises eletroquímicas. E por último, a técnica de polarização potencio dinâmica envolve a varredura controlada do potencial do eletrodo e a medição da corrente resultante. Permite determinar parâmetros cinéticos, como densidade de corrente de corrosão, potenciais de corrosão e passivação, além de distinguir mecanismos anódicos e catódicos. Os resultados ajudam a classificar inibidores como anódicos, catódicos ou de tipo misto e a avaliar a eficiência de proteção. Essas técnicas são frequentemente usadas de forma complementar para fornecer uma avaliação abrangente do comportamento eletroquímico de materiais, especialmente em estudos de corrosão e desenvolvimento de inibidores.

Para verificação da resistência à corrosão de biomateriais, é utilizada a técnica de uso de solução de fosfato tamponado salino (PBS). Esse método é amplamente utilizado para simular ambientes fisiológicos em experimentos clínicos e biomédicos *in vitro*. Seu uso visa reproduzir condições como pH, osmolaridade e composição iônica semelhantes às do corpo humano, facilitando testes de materiais, fármacos e sistemas biológicos. O PBS é uma solução isotônica e tamponada, composta por sais como NaCl, KCl, Na₂HPO₄ e KH₂PO₄, com pH em torno de 7,4. Ele resiste a variações de pH e fornece um meio não tóxico para células e tecidos, sendo ideal para lavagem, incubação e testes de estabilidade de biomateriais e proteínas.

Os mecanismos tribológicos em ligas metálicas, especialmente aquelas destinadas a implantes em meios fisiológicos (como PBS), são dominados pela interação sinérgica entre desgaste mecânico e corrosão eletroquímica, além dos

mecanismos de desgaste puramente mecânicos como a abrasão. Em ambientes fisiológicos simulados, a perda de material é dominada pelos efeitos sinérgicos de corrosão e desgaste. O contato tribológico (deslizamento) remove fisicamente o filme passivo ou a camada de óxidos que se forma na superfície da liga quando imersa no meio corrosivo. Essa remoção elimina a barreira para a transferência de carga, permitindo que a corrosão eletroquímica ocorra a uma taxa acelerada. O desgaste acentua a corrosão ao expor a superfície metálica diretamente ao meio corrosivo. Elementos propensos à ligação com oxigênio (O) da liga, como Mg, Zn e Ca, reagem com a água, oxigênio dissolvido e fosfato da solução PBS, formando produtos de corrosão (óxidos ou hidróxidos). A solução corrosiva PBS deteriora a combinação da camada de óxidos com a superfície metálica, o que agrava o descascamento dessa camada de óxidos. A solução corrosiva acelera a iniciação e proliferação de micro trincas na camada superficial. Em ligas como a Mg-Zn-Ca, o ambiente corrosivo leva à fragilização da superfície, resultando na formação de fragmentos de desgaste de morfologia frágil (partículas finas em forma de grão). O contato tribológico reduz os potenciais de corrosão (E_{corr}) e aumenta as densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) das ligas à base de Mg. A densidade de corrente de corrosão é proporcional à taxa de corrosão geral e é o fator dominante na resistência à tribocorrosão (HUA *et al.*, 2018). Em ligas de Mg biodegradáveis, como a $Mg_{65}Zn_{30}Ca_5$ e o Mg puro, o deslizamento na solução PBS resulta em taxas de desgaste superiores ao deslizamento a seco, demonstrando que tais ligas sofrem uma interação sinérgica de corrosão-desgaste. A abrasão (desgaste abrasivo) é identificada como o principal mecanismo de desgaste tanto em condições de deslizamento a seco quanto em meios lubrificados (solução PBS) (HUA *et al.*, 2018).

Em geral, um aumento na escala da microestrutura leva a um melhor desempenho de corrosão (maior resistência à corrosão) em ligas Zn-Mg (VIDA *et al.*, 2019a). A formação inicial de filmes de óxido de Mg nas superfícies dos intermetálicos que contêm Mg é proposta como o principal fator na redução da taxa de corrosão. O mecanismo proposto sugere que o ataque corrosivo inicial na fase contendo Mg diminui o pH da superfície o suficiente para permitir a precipitação generalizada de *simonkolleita* ($Zn_5Cl_2(OH)_8 + H_2O$) - mineral de zinco com propriedades e estrutura única para aplicações diversas, incluindo biomédicas. A liga Zn-3%Mg apresentou a melhor resistência à corrosão entre as ligas testadas, devido à sua nanoestrutura e à

formação de uma camada protetora uniforme de produtos de corrosão contendo Mg (KRIEG; VIMALANANDAN; ROHWERDER, 2014).

A relação do Cobre (Cu) no endurecimento (ou na melhoria das propriedades mecânicas) das ligas de Zinco (Zn) está ligada principalmente à sua contribuição para o refinamento microestrutural e ao aumento da resistência mecânica. Em ligas ternárias de Zn–Ca–Cu, a adição de Cu (juntamente com Ca) demonstrou aumentar a resistência mecânica. Essa melhoria na resistência é acompanhada pelo refinamento das estruturas de grão. O refinamento da microestrutura é um mecanismo bem conhecido para o endurecimento de materiais metálicos, pois aumenta a área de contorno de grão, dificultando o movimento de discordâncias. As ligas Zn–Cu são de fase única e exibem um coeficiente de partição (k_0) maior que 1, levando à microsegregação do Cu. Esses gradientes de soluto na microestrutura têm uma influência significativa nas propriedades mecânicas da liga. Portanto, o Cu contribui para o endurecimento ao modificar a microestrutura, resultando em grãos mais finos e maior resistência mecânica (MIRANDA *et al.*, 2025).

O fator dominante na resistência à tribocorrosão, especialmente em ligas metálicas biodegradáveis à base de Mg, é a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) da liga no meio fisiológico. A tribocorrosão é um processo sinérgico em que o desgaste mecânico e a corrosão eletroquímica interagem. A densidade de corrente de corrosão é o fator dominante na resistência à tribocorrosão das ligas de Mg quando em solução salina tamponada com fosfato (PBS). A i_{corr} é proporcional à taxa de corrosão geral e reflete o estado cinético do processo de corrosão. O contato tribológico (deslizamento) aumenta a densidade de corrente de corrosão das ligas à base de Mg, o que se deve ao agravamento da corrosão decorrente do desgaste. A remoção física da película passiva durante o deslizamento elimina a barreira à transferência de carga, permitindo que a corrosão avance a uma taxa acelerada. Os resultados da taxa de desgaste (perda de massa) concordam bem com o aumento da densidade de corrente de corrosão. Por exemplo, o aumento na i_{corr} para a liga Mg-Zn-Ca BMG e Mg puro foi significativamente maior do que para a liga AZ31B, o que levou a uma interação sinérgica severa de desgaste por corrosão para as primeiras, resultando em um aumento notável na perda de massa (HUA *et al.*, 2018).

2.3 Fundamentos da solidificação de ligas de Zinco

A solidificação das ligas de zinco é um processo fundamental que determina suas propriedades finais, sendo a nucleação e o crescimento dos grãos etapas críticas para o controle da microestrutura. Diversos fatores, como a composição, a taxa de resfriamento, a adição de elementos e a aplicação de campos externos, influenciam diretamente a morfologia e o tamanho dos grãos formados. A nucleação em ligas de zinco pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea, sendo fortemente influenciada por partículas presentes no fundido e por elementos de liga, que atuam como refinadores de grão. A nucleação eficiente resulta em grãos mais finos e homogêneos, enquanto o crescimento é controlado por fatores térmicos e de composição, podendo gerar estruturas de várias formas tais como celulares, dendríticas, lamelares e globulares.

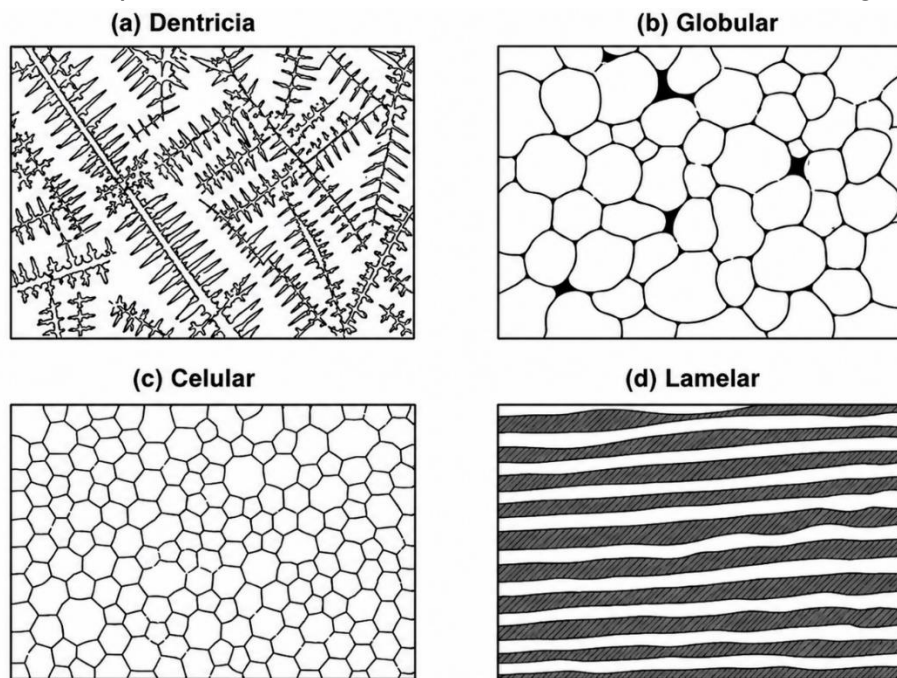
MIRANDA *et al.* (2025) mostraram que a liga de Zn-1%Cu apresentou uma morfologia celular essencialmente celular, por se tratar de um sistema peritético $k_0 > 1$, logo o solvente é segregado à frente da interface sólido/líquido (S/L), nestas condições observa-se que a micro segregação de Cu leva à formação de centros celulares ricos em Cu (regiões catódicas) e contornos celulares pobres em Cu (regiões anódicas). A corrosão tem início nos contornos celulares pobres em Cu, que agem como regiões anódicas, devido à diferença de potencial, gerando corrosão galvânica. A dissolução preferencial ao longo dos contornos celulares pobres em Cu é observada, enquanto os centros ricos em Cu permanecem intactos. Microestruturas celulares mais grosseiras obtidas com taxas de resfriamento mais baixas, com espaçamento celular (λ_c), mais grosseiro $\lambda_c \approx 32,0 \mu\text{m}$ demonstraram maior resistência à corrosão, pois a redução no número de contornos celulares diminui a área total anódica por unidade de área. Já microestruturas celulares refinadas obtidas com taxas de resfriamento mais altas, com $\lambda_c \approx 7,6 \mu\text{m}$, levam a uma corrosão localizada mais concentrada e severa nas fronteiras anódicas, aumentando a densidade de células galvânicas por unidade de área e elevando as taxas de corrosão.

Em resumo, a corrosão nas ligas de zinco é primariamente um fenômeno de corrosão localizada/micro galvânica, impulsionada pelas diferenças eletroquímicas

entre a matriz Zn-rica e as fases intermetálicas (Zn-Mg ou Zn-Cu), e severamente influenciada pela escala de comprimento microestrutural (espaçamento eutético ou celular).

As estruturas celulares possuem um formato mais alongado, sem ramificações laterais, o que ocorre quando há sub-resfriamento, ou seja, o gradiente de temperatura (G) é alto, porém insuficiente para manter o crescimento do grão totalmente estável (KURZ; FISHER; RAPPAZ, 2023). É comum em ligas hipoeutéticas e em processos de solidificação direcional. As principais características dessa estrutura são contornos celulares paralelos, sem braços dendríticos secundários e microestrutura mais uniforme do que a dendrítica. A estrutura dendrítica é típica de quando ocorre super resfriamento na fase líquida e gradiente de temperatura (G) baixo para manter o crescimento do grão planar ou celular. A frente de solidificação se torna instável e surgem ramificações. As principais características são um núcleo principal (eixo primário) e ramificações laterais (braços secundários e terciários), ou estruturas dendríticas (GARCIA, 2007). Já a estrutura lamelar associa-se ao crescimento eutético e forma-se quando dois sólidos diferentes precipitam simultaneamente e lado a lado, à medida que o líquido eutético solidifica. Suas principais características são lâminas alternadas de duas fases distintas, espaçamento lamelar dependente da velocidade de solidificação e estrutura fina. A estrutura globular é uma estrutura com crescimento isotrópico, com grãos de formato arredondado ou poliédrico. Representa uma morfologia mais estável da solidificação, quando há elevado super resfriamento com nucleação abundante no líquido e baixa taxa de crescimento direcional. Suas principais características são a falta de orientação preferencial, e a ausência de braços dendríticos definidos e grãos mais uniformes, Figura 2. Um dos parâmetros fundamentais para determinação da escala da microestrutura final é a taxa de resfriamento (GARCIA, 2007). O resfriamento rápido promove nucleação múltipla e grãos mais finos, enquanto taxas de resfriamento lentas favorecem crescimento dendrítico e grãos maiores.

Figura 2 - Tipos de microestrutura: celular, dendrítica, lamelar e globular

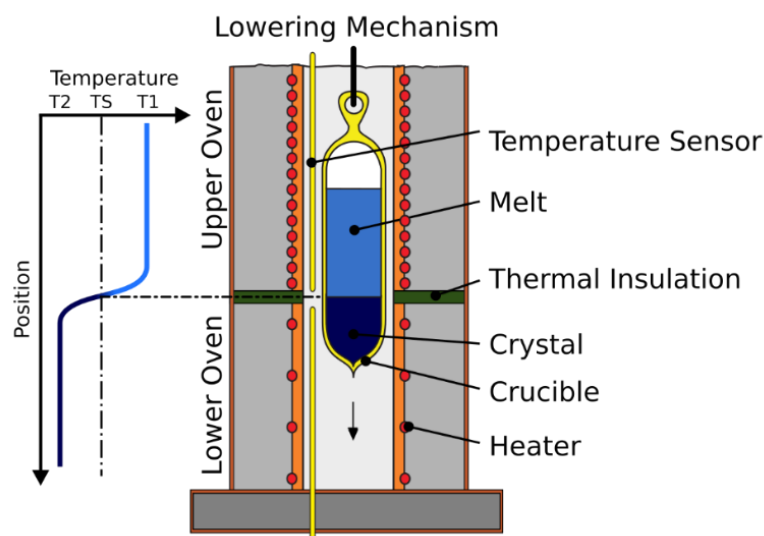


Fonte: Adaptado de (Garcia, 2007) (imagem produzida por inteligência artificial ChatGPT)

A técnica de Bridgman (Figura 3) é um método de solidificação que permite o controle preciso do gradiente de temperatura (G) e da velocidade de crescimento (V) do material, sendo estas variáveis fundamentais para determinar a taxa de resfriamento e, conseqüentemente, a microestrutura final. Em estudos de solidificação, a taxa de resfriamento é frequentemente correlacionada ao produto do gradiente de temperatura pela velocidade de crescimento ($G \cdot V$). A variação da velocidade de crescimento (V), controlada pela técnica de Bridgman, demonstra impacto significativo nas características microestruturais, típicas de mudanças na taxa de resfriamento. O aumento de V e, implicitamente, o aumento da taxa de resfriamento levam a um refinamento das estruturas. A microestrutura dominante muda drasticamente em função de V . Considerando ligas do sistema Zn-Mg, com composições próximas à mistura eutética, e solidificadas empregando um dispositivo Bridgman, houve uma dupla transição observada no eutético com o aumento de V : de $E_{\alpha\beta}$ para $E_{\alpha\gamma}$ para $E_{\alpha\beta}$ novamente, e de volta para $E_{\alpha\gamma}$ nas velocidades mais altas (0,5 – 8 mm/s). Para concentrações hipoeutéticas, observou-se uma transição tripla eutético para α primária mais eutético e eutético para α primária mais eutético com o aumento de V . Sobre espaçamento microestrutural, o espaçamento dendrítico

secundário (λ_2) da fase η -Zn diminui com o aumento de V . O produto $\lambda_2 \times V^{1/3}$ se manteve constante para uma dada concentração de liga, o que está em acordo com as previsões da teoria de engrossamento dos braços dendríticos. E o espaçamento interfase eutético (λ) também diminui com o aumento de V . O produto $\lambda \times V^{1/2}$ permaneceu constante, o que está em razoável acordo com as previsões do modelo de Jackson-Hunt. (LIU; JONES, 1992).

Figura 3 - Esquema de solidificação metálica através da técnica de Bridgman



Fonte: File: Bridgman-Stockbarger-Verfahren.svg, CC BY-SA 3.0,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=65627881>

Correlacionando o processo de solidificação unidirecional com adição de (Cu) nas ligas de (Zn) para melhoria de resistência e dureza é evidenciado a formação da fase ϵ (CuZn_5) onde ϵ atua como fase primária. A fase ϵ participa da reação peritética com o líquido (L) para formar a fase Z (η -Zn) (Brito, 2012), conforme a seguinte representação de reação: $\epsilon + L \rightleftharpoons \eta$.

O comportamento e a quantidade de ϵ formada dependem da concentração da liga (C_0) e da velocidade de crescimento (V) durante a solidificação direcional. Geralmente, a microestrutura da fase ϵ é dendrítica. Em ligas hiper peritéticas (acima de 1,70% em massa de Cu, que é a composição do líquido no peritético), a fração

volumétrica da ϵ primária tende a aumentar com o aumento da velocidade de crescimento (V). Por exemplo na liga Zn-4,94% Cu (MA *et al.*, 2000a), a fração de eutético, f_{ϵ} , aumentou de 23,0% para 37,3% com o aumento de V de 0,02 para 4,82 mm/s. E em ligas Zn-7,37% Cu, a f_{ϵ} aumentou de 48,0% para 59,0% no mesmo intervalo de V . Em ligas hiper peritéticas (como Zn-2,17% Cu), a f_{ϵ} aumentou inicialmente até cerca de 4,7% a $V \approx 0,22$ mm/s e depois diminuiu para zero com o aumento contínuo de V até 4,82 mm/s.

Outra técnica de obtenção de ligas metálicas que vem crescendo nos últimos anos é a Deposição de Energia Dirigida (*Directed Energy Deposition* – DED). Esta é uma das principais tecnologias de manufatura aditiva metálica (MAM). O DED é um processo de manufatura aditiva no qual energia térmica focalizada é usada para fundir materiais à medida que são depositados, com base nos princípios de revestimento (*cladding*) e soldagem. Nesse processo, uma fonte de energia térmica concentrada é focalizada sobre a camada previamente solidificada, enquanto o material de alimentação, em forma de pós ou fios, é direcionado simultaneamente para essa região aquecida (SINGH; SHARMA; RATHOD, 2021). A interação entre energia e material gera um pool de fusão ao derreter tanto a camada anterior quanto o material depositado, formando um cordão de deposição à medida que o pool se solidifica. A repetição contínua desse ciclo permite a construção de uma peça metálica tridimensional, depositada camada por camada ou linha por linha. O DED possui uma taxa de resfriamento típica que varia de 103 a 105 °C/s (AHN, 2021).

2.4 Microestrutura de ligas de Zn-Mg (-Cu): Fases e morfologia

A reação peritética e a transformação tendem a diminuir a fração volumétrica da ϵ primária, especialmente em baixos valores de V . A supressão da fase primária pela formação e crescimento da fase peritética metaestável em altos valores de V pode levar à diminuição da f_{ϵ} . No entanto, nas ligas hiper peritéticas estudadas, essa supressão máxima não foi observada, resultando no aumento da f_{ϵ} com o aumento de V . (MA *et al.*, 2000b)

A formação da fase intermetálica CuZn_5 (fase ϵ) acontece por precipitação e crescimento durante a solidificação. O CuZn_5 se precipita a partir do metal fundido (líquido) como a primeira fase sólida formada. No diagrama de fases binário Zn-Cu a fase CuZn_5 precipita do banho metálico quando a temperatura se resfria para cerca de 425°C e a precipitação primária da fase ϵ (CuZn_5) ocorre na matriz quando a concentração de Cu é superior a 1,53% em massa. (TANG *et al.*, 2017a).

A formação da fase Cu_5Zn_8 no sistema binário Cu-Zn ocorre por meio de uma reação invariante durante o resfriamento. A fase Cu_5Zn_8 , conhecida como fase γ , é formada por uma reação peritética onde a fase líquida reage com uma fase sólida já existente β para formar uma nova fase sólida. Os resultados calculados por (TANG *et al.*, 2017a) determinaram a temperatura da reação em 824°C .

A formação da fase CuZn_5 que é a fase secundária observada nas ligas Zn-Cu traz vários benefícios cruciais para as propriedades da liga, especialmente para atender aos requisitos mecânicos de implantes biomédicos, como *stents* cardiovasculares. Os principais benefícios da formação desta fase são: melhoria das propriedades mecânicas e reforço por dispersão, ductilidade, refinamento da microestrutura e uniformidade da corrosão.

O refinamento microestrutural induzido pela adição de Cobre (Cu) é um mecanismo fundamental que contribui significativamente para a melhoria das propriedades mecânicas das ligas de zinco (Zn-xCu), tornando-as adequadas para diversas aplicações. Segundo TANG *et al.* (2017b) o refinamento microestrutural ocorre principalmente através de dois mecanismos interligados, ambos mediados pela fase secundária CuZn_5 (fase ϵ) formada pela adição de Cu e pelo processo de extrusão a quente. Durante a extrusão a quente, a microestrutura passa por uma recristalização dinâmica e, como resultado, os grãos da matriz de Zn das ligas extrudadas são muito mais do que os grãos fundidos e homogeneizados. O refinamento de grão resultante da recristalização dinâmica contribui para a melhoria da resistência das ligas de Zn-xCu , de acordo com a relação de Hall-Petch onde a resistência aumenta à medida que o tamanho do grão diminui. Com o aumento da concentração de Cu, o tamanho médio do grão diminui gradualmente, o que melhora a resistência ao escoamento e a resistência à tração máxima.

A presença da fase secundária CuZn_5 desempenha um papel crucial no refinamento local da microestrutura por meio de um mecanismo conhecido como Nucleação Estimulada por Partículas (PSN - *Particle-Stimulated Nucleation*). A fase CuZn_5 precipita quando o teor de Cu é superior a 2% em massa. Após a extrusão a quente, a fase CuZn_5 , com morfologia dendrítica, é deformada, alongada e distribuída na direção de extrusão. É notório que o tamanho do grão da matriz de Zn é menor nas proximidades da fase ϵ em comparação com regiões mais afastadas. Esse fenômeno é atribuído ao efeito PSN, no qual as partículas da fase CuZn_5 promovem a recristalização dinâmica, e a nucleação de novos grãos ocorre preferencialmente nas proximidades dessas partículas. Nas ligas Zn-2%Cu, Zn-3%Cu e Zn-4%Cu, o efeito PSN resulta em uma distribuição de tamanho de grão aparente e gradiente, com regiões de grãos finos perto das partículas Cu-Zn e regiões de grãos grossos mais distantes. Essa variação de tamanho microestrutural é um dos fatores que contribuem para a sinergia entre alta resistência e alta plasticidade observada nessas ligas (TANG *et al.*, 2017a). Na condição de fundido, antes do processamento mecânico, as fases intermetálicas apresentam morfologias bem definidas: CuZn_5 (fase secundária brilhante) caracterizada por uma morfologia dendrítica. A CuZn_5 precipita a partir do líquido primeiro, quando a temperatura esfria para aproximadamente 425 °C através de uma reação peritética ($\text{Zn} + \text{L} \rightarrow \text{CuZn}_5$). Essa fase dendrítica cresce de maneira não alinhada à fase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ (Fase secundária escura) e caracteriza-se por uma morfologia lamelar. A $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ se forma por meio de uma reação eutética ($\text{L} \rightarrow \text{Zn} + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$) por volta de 364 °C (TANG *et al.*, 2017a).

A influência das fases intermetálicas na resistência ao desgaste das ligas metálicas está diretamente ligada à sua capacidade de aumentar a dureza do material e, em ambientes corrosivos (como meios fisiológicos), à forma como elas afetam a tribocorrosão (corrosão acelerada por desgaste). A presença e o refinamento de compostos intermetálicos nas ligas geralmente aumentam a dureza do material, um fator crucial para a resistência ao desgaste puramente mecânico (desgaste a seco). Nas ligas de Zn-Mg, a micro dureza aumenta com o teor de Mg. Conforme estudo de Yao, este aumento na dureza (por exemplo, de 43,4 HV para Zn puro até 345,8 HV para MgZn_2) é atribuído à formação de uma quantidade maior de intermetálicos de Zn-Mg (YAO *et al.*, 2014a).

No refinamento microestrutural nas ligas Zn-Mg, a microestrutura bruta de solidificação exibe maior dureza devido à presença de uma estrutura refinada que consiste em dendritas de α -Zn cercadas por uma mistura eutética que inclui compostos intermetálicos como Mg_2Zn_{11} e $MgZn_2$. O refinamento desses constituintes eutéticos melhora a resistência mecânica (HUA *et al.*, 2018). O espaçamento secundário dos braços dendríticos (λ_2) da ϵ primária diminui com o aumento de V de tal forma que o produto $\lambda_2 \times V^{1/3}$ é essencialmente constante para uma dada concentração de liga. Isso está de acordo com a teoria de engrossamento de braços dendríticos. O tamanho médio (L) das dendritas ϵ não alinhadas também diminui com o aumento de V , mantendo o produto $L \times V^{1/2}$ constante para uma determinada liga (MA *et al.*, 2000b).

2.5 Performance das ligas de Zn-Mg (-Cu)

Com base na fundamentação descrita previamente sobre efeitos da adição a ligas de Zn de Mg para melhoria de resistência a corrosão e adição do elemento Cu para melhoria da resistência mecânica e ductibilidade. Também a relação de formação das suas fases intermetálicas e microestrutura no método de solidificação unidirecional é notável que estudos e pesquisas vêm avançando cada vez mais para as ligas de Zn-1%Mg-1%Cu com uma maior concentração na última década. Ligas à base de zinco (Zn) com magnésio (Mg) e cobre (Cu) têm ganhado destaque em aplicações biomédicas e industriais devido à sua combinação de resistência mecânica, biodegradabilidade e propriedades anticorrosivas. A modificação da composição dessas ligas permite ajustar suas características para usos específicos, como implantes ortopédicos, *stents* cardiovasculares e substitutos de ligas tradicionais. Ligas como Zn-1%Mg apresentam maior resistência e estabilidade de degradação, enquanto Zn-Cu oferece efeito antibacteriano e boa ductilidade. Em ligas Zn-1%Mg-1%Cu, o Mg é o principal elemento de reforço, promovendo a formação de fases de endurecimento, enquanto o Cu contribui para a resistência e estabilidade térmica (WANG; LI, 2023).

A relação entre propriedades de superfície e controle microestrutural em ligas metálicas de Zn-1%Mg-1%Cu, especialmente para aplicações biomédicas, é um tema

emergente e ainda pouco explorado na literatura. A maioria dos estudos encontrados concentra-se em ligas baseadas em alumínio (Al-Zn-1%Mg-1%Cu) (WANG; LI, 2023) ou em ligas Zn com múltiplos elementos, focando principalmente em propriedades mecânicas, evolução microestrutural e tratamentos térmicos. Esses trabalhos detalham como o refino de grão, precipitação de fases e tratamentos termomecânicos afetam resistência, ductilidade e estabilidade microestrutural, mas raramente correlacionam diretamente essas variáveis com propriedades de superfície, como rugosidade, energia superficial, adesão celular ou comportamento de corrosão superficial. A maioria dos artigos aborda o impacto do controle microestrutural nas propriedades mecânicas globais, sem detalhar como essas mudanças afetam a superfície exposta do material. São raros os estudos que utilizam técnicas como MEV/EDS, AFM ou ensaios de molhabilidade para correlacionar modificações microestruturais (ex.: refino de grão, precipitação de fases) com propriedades de superfície relevantes para aplicações biomédicas ou funcionais. A maioria dos dados refere-se a ligas Al-Zn-1%Mg-1%Cu ou Zn com múltiplos elementos, mas não há investigações sistemáticas sobre Zn-1%Mg-1%Cu puro, especialmente quanto à superfície após tratamentos específicos.

Apesar do interesse crescente em ligas Zn-1%Mg-1%Cu para aplicações biomédicas e industriais, há uma clara escassez de estudos dedicados à corrosão isolada nessas ligas, especialmente quando comparadas a ligas de Al-Zn-1%Mg-1%Cu ou sistemas binários Zn-Mg. Não foram encontrados trabalhos que investiguem exclusivamente a corrosão isolada (sem influência de outros fatores, como tensão ou ambiente biológico) em ligas Zn-1%Mg-1%Cu.

A busca por ligas Zn-1%Mg-1%Cu destinadas a implantes biomédicos, com resistência à tribocorrosão, apresenta-se como uma área promissora, oferecendo amplas oportunidades de pesquisa, particularmente na integração entre as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e o desempenho tribológico. A adição controlada de Mg e Cu pode melhorar a resistência mecânica, biocompatibilidade e propriedades antibacterianas, mas também pode aumentar a taxa de corrosão. O equilíbrio entre a resistência à degradação e a manutenção das propriedades tribológicas ainda precisa ser melhor compreendido. São necessários ensaios sistemáticos de tribocorrosão em fluidos corporais simulados para

correlacionar microestrutura, composição, taxa de desgaste e degradação, visando otimizar a vida útil e a segurança dos implantes e outras aplicações. A otimização de ligas Zn-1%Mg-1%Cu para resistência à tribocorrosão em aplicações biomédicas é um campo aberto, com necessidade de estudos integrando microestrutura, composição, modificação de superfície e ensaios tribocorrosivos realistas. Pesquisas nessa direção podem gerar avanços significativos em implantes mais seguros e duráveis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Planejamento estrutural

A metodologia experimental adotada para a produção das amostras aplicadas ao estudo das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu envolveu a técnica de solidificação direcional em regime transiente de extração de calor. Essa abordagem permitiu avaliar a evolução térmica durante a solidificação, bem como correlacionar os parâmetros térmicos obtidos com as características microestruturais, de corrosão, tribológicas e mecânicas dos lingotes produzidos. Ressalta-se que, nesta pesquisa, as ligas binárias Zn-1%Mg e Zn-1%Cu foram reproduzidas parcialmente para contemplar as análises para as quais a literatura não apresentou resultados para comparação direta. As etapas desenvolvidas compreenderam:

- Preparação da liga Zn-1%Mg-1%Cu;
- Produção dos lingotes por meio de solidificação unidirecional vertical ascendente;
- Aquisição e registro das curvas de resfriamento;
- Caracterização microestrutural e medição dos espaçamentos dendríticos (λ);
- Cálculo das variáveis térmicas de solidificação, V_L e $\dot{T}$;
- Determinação das fases por difração de raios X;
- Realização dos ensaios mecânicos, micro dureza Vickers e tração;
- Realização de ensaio de desgaste a seco;
- Realização de ensaio de corrosão, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica.

As principais etapas metodológicas adotadas estão sintetizadas no fluxograma apresentado na Figura 4.

Os lingotes das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu foram obtidos a partir da fusão de zinco e elementos de alta pureza, conforme as proporções indicadas na Tabela 2. Para minimizar riscos de contaminação, o processo de fusão foi conduzido em um cadinho refratário de carbetto de silício (SiC), revestido internamente com material refratário QF-180. A fusão foi realizada em um forno tipo mufla com

temperatura de 600 °C, e o metal líquido obtido foi vertido em um molde cilíndrico de aço inoxidável AISI 310, cujas paredes externas foram revestidas com material refratário QF-180. Durante todo o processo, um fluxo constante de gás argônio foi mantido, com o objetivo de evitar oxidação e reduzir possíveis perdas por evaporação do zinco.

Figura 4 - Esquema de lingoteira de solidificação direcional com fluxo de resfriamento ascendente



Fonte: Autor

Tabela 2 - Composições químicas [% em peso] dos metais utilizados na preparação das ligas à base de Zn.

Metais	Zn	Mg	Mn	Cu	Al	Fe	Pb	Outros
Zn	Balanço	-	-	-	-	<0.1	<0.1	<0.3
Mg	<0.1	Balanço	0.01	-	0.11	0.01	-	<0.3
Cu	-	-	-	Balanço	-	<0.01	<0.1	<1

Fonte: Autor

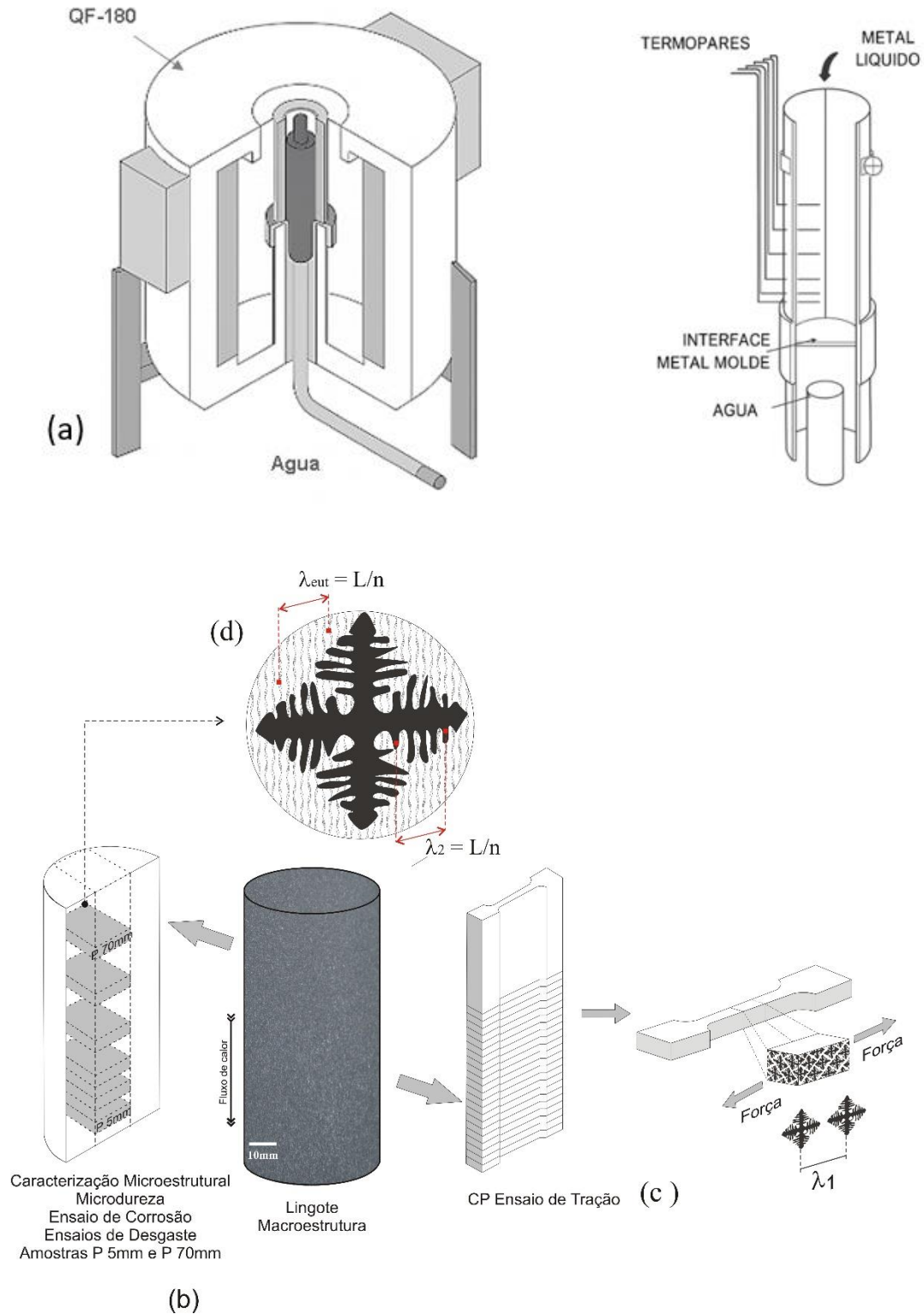
3.2 Equipamentos e materiais utilizados

Balança digital modelo AS 5000, carga máxima 5000g e carga mínima 0,25 g, utilizada para a pesagem dos materiais usados na fabricação das ligas.

- Cadinho de carboneto de silício modelo AS-8 da empresa Morganite, revestido internamente com camada de suspensão à base de alumina, na especificação Carborundum modelo QF-180, para evitar contaminação do banho de metal líquido.
- Forno Tipo mufla marca Jung, temperatura máxima 1250 °C, com interior revestido de placas refratárias e controle processado de temperatura.
- Lingoteira bipartida, em aço inoxidável AISI 310, com diâmetro interno de 50 mm, altura de 130 mm e espessura de parede de 5 mm, e a base (chapa molde) em aço ao carbono AISI 1020 com espessura de 3 mm. A lingoteira tem na sua lateral sete furos de 1,6 mm de diâmetro para a passagem dos termopares utilizados para registro da evolução das temperaturas no metal a ser solidificado. A extração de calor do metal líquido é realizada pela base da lingoteira através da chapa-molde refrigerada a água, à qual é proporcionado acabamento interno até lixa com granulometria de 1200 mesh.
- Termopares, os tipos de termopares usados são identificados por letras segundo a ISA (*Instrument Society of America*) e adotados como padrão americano na ANSI C96 – 1964. As temperaturas foram registradas com o auxílio de termopares tipo K encapsulados em bainha de aço inoxidável de diâmetro 1,6 mm; Tipo K: Chromel (+) – Alumel (-); Faixa de utilização: (0 a 1260) °C (0,000 a 50,990) mV; Potência termoelétrica: (4,04 mV / 100°).

- O aparato experimental utilizado consistiu em um dispositivo de solidificação vertical ascendente, projetado para promover a extração de calor de forma unidirecional a partir da base da lingoteira, permitindo a solidificação em regime transiente, Figura 5. O sistema é constituído por um forno de geometria cilíndrica, com carcaça externa de aço, revestimento interno de material refratário e suportes refratários destinados ao posicionamento das resistências elétricas. A potência das resistências é controlada por sensores digitais de temperatura, o que permite ajustar a zona de aquecimento durante o experimento. No interior do forno, posiciona-se a lingoteira contendo o metal fundido, enquanto o sistema de refrigeração, localizado na parte inferior do conjunto, direciona o fluido refrigerante para a base da lingoteira, estabelecendo a frente de solidificação em direção vertical ascendente. Essa configuração permite obter, no mesmo lingote, diferentes condições térmicas de solidificação, associadas a variações nas taxas de resfriamento e nos espaçamentos microestruturais ao longo da altura da amostra. Além disso, por favorecer predominantemente a transferência de calor por condução térmica unidimensional, o dispositivo reduz a influência de correntes convectivas no metal líquido, contribuindo para uma análise mais controlada da relação entre parâmetros térmicos, microestrutura e propriedades da liga. O conjunto experimental é montado sobre uma bancada de aço com pés estabilizadores, o que reduz os efeitos de vibração durante os ensaios.
- Haste em aço inoxidável: revestida com suspensão à base de Al_2O_3 para homogeneização do banho por agitação, além de retirar a camada de óxido formada na superfície líquida;
- Massa refratária QF-180: suspensão à base de alumina aplicada ao revestimento interno do cadinho, lingoteira e haste, a fim de evitar a contaminação das ligas durante os experimentos;
- Rotâmetro: O controle do fluxo de água que escoar através da câmara de refrigeração dos dispositivos, ou seja, o que incidente sobre a chapa molde durante a solidificação da liga foi realizado por meio de um rotâmetro.

Figura 5 - (a) Esquema de lingoteira de solidificação direcional com fluxo de resfriamento ascendente (b) Posição P5mm e P70mm das amostras para os ensaios de caracterização, corrosão e mecânicos (c) Esquema do corpo de prova para ensaios de tração (d) Esquema de morfologia tipo cruz



Fonte: Adaptado de (VIDA *et al.*, 2019a), (imagem produzida por inteligência artificial)

- Equipamento para aquisição de dados: as temperaturas são medidas pelos termopares durante os experimentos foi realizada por um sistema *datalogger* NOVUS FieldLogger.

3.3 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural dos lingotes solidificados unidirecionalmente foi realizada a partir de amostras extraídas em posições específicas ao longo do comprimento solidificado. Para essa análise, foram selecionadas as amostras correspondentes às posições P5 e P70, definidas em relação à interface metal/molde, com o objetivo de representar regiões submetidas a diferentes condições térmicas durante o processo de solidificação.

A preparação metalográfica das estruturas brutas de solidificação foi realizada a partir do lixamento das amostras com lixa de carboneto de silício de granulometria 120, 220, 320, 600 e 1200 *mesh* (malha), sendo rotacionadas a 90° a cada substituição de lixas para remoção das linhas de riscos anteriores. Em seguida, polidas empregando a aplicação da pasta diamantada (3 a 1 µm da Arotec) e panos de polimento da *Struers*. Para revelar a microestrutura, realizou-se um ataque químico na superfície com uma solução de nital 2% (HNO₃ em etanol), consistindo na imersão das amostras no reagente, sendo que a revelação da morfologia ocorreu em períodos de 5 a 12 segundos para cada amostra.

As micrografias ópticas foram obtidas com auxílio de um microscópio metalúrgico da ZEISS Axiolab 5 em conjunto com o software de processamento de imagens acoplado ao equipamento, versão ZEN Lite® 3.8, sendo capturadas em diferentes campos de aumento. Depois, o parâmetro microestrutural foi mensurado pelos espaçamentos dos braços dendríticos e pela determinação das frações de cada intermetálico, quantificadas por meio do software ImageJ, versão 1.54d. Considerando as leituras, uma média de ao menos 30 medidas independentes foi realizada para cada posição selecionada. Ao final dos cálculos, obtiveram-se a média dos valores e o intervalo de dispersão das medidas.

Para quantificar os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2), nessas medições foram consideradas o método de interceptação linear, aplicando em seções longitudinais em que os valores consistiam na média entre os ramos adjacentes de uma dendrita primária. A relação matemática é descrita pela Equação 1, que expressa a forma de medida no qual o termo “L” é a distância ou comprimento do segmento entre os braços secundários e o “n” o número de ramificações secundárias adjacentes interceptadas nessa distância (GÜNDÜZ; ÇADIRLI, 2002).

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

A caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de analisar com maior resolução a morfologia das regiões Inter dendríticas e identificar a composição química das fases presentes na liga. As observações foram conduzidas no modo de elétrons retro espalhados (MEV-BSE), cuja resposta é sensível ao número atômico médio dos constituintes, permitindo distinguir fases com diferentes composições por meio do contraste em tons de cinza. De forma complementar, a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foi empregada para mapear qualitativamente a distribuição dos elementos químicos e auxiliar na identificação dos constituintes microestruturais. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Quanta FEG 250, equipado com detector de EDS Oxford X-MAX50 (IQ/UNICAMP-SP).

A identificação das fases cristalinas foi realizada por difração de raios X (DRX), utilizando amostras previamente submetidas à caracterização microestrutural. Os difratogramas foram obtidos a partir da medida da intensidade dos picos difratados em função do ângulo 2θ , permitindo avaliar a constituição das fases formadas durante a solidificação. As análises foram conduzidas em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, utilizando radiação Cu-K α , com comprimento de onda de 0,15406 nm, em intervalo de varredura de 2θ entre 15° e 90°. Os picos experimentais foram comparados com padrões cristalográficos dos elementos constituintes da liga e de possíveis fases intermetálicas previstas na literatura, possibilitando a confirmação das fases presentes e sua correlação com as características microestruturais observadas por MEV/EDS. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMA-UFSCar e LNNANO (CNPEM).

3.4 Determinação dos parâmetros térmicos de solidificação

Os parâmetros térmicos de solidificação foram determinados a partir das curvas de resfriamento registradas por termopares posicionados a diferentes distâncias da base refrigerada do lingote. Inicialmente, foi identificado o tempo de passagem da isoterma liquidus, denominado t_L , para cada posição monitorada. Esse procedimento consiste em localizar, em cada curva de resfriamento, o instante em que a temperatura atinge o valor da temperatura liquidus (T_L) da liga analisada. Assim, para cada termopar, obtém-se um par ordenado formado pela posição do sensor no lingote e pelo respectivo tempo de passagem da isoterma liquidus (P, t_L). Esse conjunto de dados permite descrever experimentalmente o avanço da frente de solidificação ao longo do lingote.

A partir dos pares ordenados de posição e tempo, constrói-se a relação entre a posição da isoterma liquidus e o tempo de solidificação. Para representar matematicamente o deslocamento dessa isoterma, os dados experimentais são ajustados por uma função do tipo potência, geralmente expressa como $P(t) = a \cdot t^b$, em que a e b são constantes obtidas por ajuste pelo método dos mínimos quadrados. Essa função representa o avanço da interface sólido/líquido durante o processo de solidificação direcional em regime transiente. A velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L) é então calculada pela derivada dessa função em relação ao tempo, ou seja, $V_L = dP/dt$. A aplicação dessa derivada nos tempos correspondentes à passagem da isoterma em cada posição permite obter os valores locais de V_L , os quais podem ser posteriormente correlacionados com a posição ao longo do lingote.

A taxa de resfriamento ($\dot{T}$) é determinada diretamente a partir da variação da temperatura em função do tempo nas proximidades do instante em que cada curva de resfriamento atinge a temperatura *liquidus*. Para minimizar oscilações experimentais e evitar erros associados à leitura pontual da curva, utiliza-se um ajuste polinomial de segunda ordem em um pequeno intervalo de dados localizado imediatamente antes e depois de t_L . A derivada dessa curva suavizada fornece a taxa de resfriamento local, expressa como $\dot{T} = \partial T / \partial t$, para cada posição monitorada no lingote. Dessa forma, os parâmetros t_L , V_L e $\dot{T}$ são obtidos de maneira integrada, permitindo caracterizar as

condições térmicas impostas durante a solidificação e estabelecer correlações quantitativas com os espaçamentos dendríticos, as fases formadas e as propriedades resultantes da liga.

3.5 Ensaios de desgaste

O ensaio de desgaste a seco das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu foi conduzido por teste de desgaste por deslizamento alternativo (ou recíproco), no Tribômetro CETR-UMT-2MT (COPROMAT/CENIM/CSIC – Espanha), com o objetivo de avaliar o comportamento tribológico dos materiais sob condições controladas de contato. Para isso, utilizou-se uma esfera de alumina com diâmetro de 3 mm como contra corpo, aplicada sobre a superfície das amostras em movimento oscilatório. A frequência de oscilação foi fixada em 1 Hz, com trilha de desgaste de 2 mm, permitindo simular uma condição de contato repetitivo entre o par tribológico. Antes dos ensaios, as superfícies das amostras foram adequadamente preparadas e suas rugosidades foram determinadas em escala nanométrica, empregando um microscópio confocal óptico com um Sensofar PLμ2300, e os dados foram analisados no software SensoMAP da Digital Surf. Para a liga Zn-1%Mg, foram obtidos valores de rugosidade de 27,5 nm para a amostra P5 e 34,4 nm para a amostra P70. Para a liga Zn-1%Mg-1%Cu, os valores registrados foram de 92,6 nm para P5 e 44,8 nm para P70.

As condições de carregamento foram definidas com base na teoria Hertziana (FISCHER-CRIPPS, 1999; ANTIPOV; MKHITARYAN, 2023) a fim de estimar as pressões de contato desenvolvidas durante o ensaio e garantir uma avaliação comparativa adequada entre as diferentes ligas e posições analisadas. Foram consideradas cargas normais de 0,3 N, 0,5 N e 0,75 N, correspondentes a pressões máximas de contato de aproximadamente 0,25 GPa, 0,30 GPa e 0,34 GPa, respectivamente. Esses níveis de carregamento permitiram avaliar a resposta tribológica das ligas sob diferentes intensidades de solicitação mecânica na interface esfera/amostra, possibilitando investigar a influência da composição química, da posição no lingote e das características microestruturais sobre os mecanismos de desgaste.

Para a análise comparativa dos resultados, adotou-se como condição principal o ensaio realizado com carga normal de 0,5 N e distância total percorrida de 1,20 m, correspondente a 300 s de ensaio. Essa condição intermediária foi selecionada por permitir a avaliação do comportamento ao desgaste sem induzir deformações excessivas ou padrões de dano não representativos. Após os ensaios, o desempenho tribológico das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu foi avaliado por meio do coeficiente de atrito, da taxa de desgaste e da perda de massa. Esses parâmetros permitiram correlacionar a resistência ao desgaste com a rugosidade inicial, a composição da liga e as microestruturas formadas nas posições P5 e P70 dos lingotes solidificados unidirecionalmente.

3.6 Ensaios de corrosão

Foram conduzidos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e de Polarização Linear utilizando uma célula eletroquímica configurada com três eletrodos. O eletrodo de referência empregado foi de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), enquanto fios de platina atuaram como contra eletrodo. As amostras das ligas Zn-1%Mg-1%Cu, constituíram o eletrodo de trabalho. Todos os procedimentos de corrosão seguiram as diretrizes estabelecidas pelas normas ASTM G59, ASTM G3 e ASTM G102.

Para garantir a avaliação de diferentes condições de solidificação, foram selecionadas duas amostras (P5 mm e P70 mm) provenientes de regiões distintas ao longo do lingote obtido por solidificação direcional.

Para garantir que todas as amostras apresentassem uma superfície uniforme e livre de contaminantes, cada corpo de prova foi previamente submetido a lixamento com lixa de 1200 *mesh* (malha), seguido de lavagem em água destilada e posterior secagem com ar quente. Esse protocolo de preparação foi repetido antes de cada um dos ensaios eletroquímicos, tanto de polarização quanto de impedância. As medições foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Interface 1010E (*Gamry Instruments*). A solução PBS foi empregada como eletrólito, e os testes foram

realizados em triplicata, com amostras retiradas de diferentes regiões ao longo do lingote solidificado de forma unidirecional, totalizando pelo menos vinte e sete ensaios de EIE e vinte e sete de polarização linear.

Os ensaios de polarização foram conduzidos a 37 °C, simulando a temperatura média do corpo humano, com área exposta de 0,2 cm² em contato com eletrólito PBS estático e naturalmente aerado. Antes de cada varredura de polarização, as amostras permaneceram em monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP) por 2400 s, a fim de permitir a estabilização inicial da interface metal/eletrólito. Em seguida, as curvas de polarização foram obtidas em duas taxas de varredura, 1 mV/s e 0,167 mV/s, abrangendo o intervalo de -100 mV a +250 mV em relação ao OCP. A utilização de duas velocidades teve como objetivo avaliar a influência da cinética de varredura sobre a resposta eletroquímica das ligas, considerando que a formação, dissolução ou ruptura de produtos de corrosão pode ocorrer durante o próprio ensaio em meio fisiológico simulado. A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) foram determinados a partir das curvas obtidas, empregando-se o método de extrapolação de Tafel para todas as condições analisadas.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em solução PBS naturalmente aerada e estática, a 37 °C, utilizando a mesma área exposta adotada nos ensaios de polarização. Antes da aquisição dos espectros, as amostras permaneceram em monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) por 2400 s, a fim de permitir a estabilização inicial da interface metal/eletrólito. Em seguida, os espectros de EIE foram obtidos mediante aplicação de uma perturbação senoidal de 10 mV em torno do OCP, na faixa de frequências de 100 kHz a 100 mHz, com aquisição de seis pontos por década. Os resultados foram apresentados na forma de diagramas de Nyquist, Bode e Bode fase, permitindo avaliar a resistência eletroquímica global das ligas, o caráter capacitivo da interface e a presença de processos interfaciais associados à transferência de carga, à formação de produtos de corrosão e às heterogeneidades microestruturais. Os ensaios foram conduzidos em um único tempo de exposição ao eletrólito, possibilitando a comparação direta entre as ligas e as condições microestruturais analisadas sob a mesma condição eletroquímica inicial.

3.7 Ensaios mecânicos

As amostras para os ensaios mecânicos das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu de solidificação direcional foram retiradas no centro dos lingotes. Realizado ensaio de tração de três corpos de prova (CPs) de cada liga utilizando carga de 4,9 N e um tempo de permanência de 15 s (VIDA *et al.*, 2019a). O valor de dureza adotado para uma posição representativa foi a média de pelo menos 20 medições em cada amostra. Os ensaios seguiram os procedimentos de ensaio da norma ASTM E8M. As mesmas amostras foram avaliadas por microdureza Vickers de acordo com a norma ASTM E384, como complemento à avaliação da resistência mecânica.

4 RESULTADOS

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos a partir das atividades desenvolvidas conforme o cronograma original da pesquisa. Os dados foram organizados de modo a evidenciar as relações entre as características microestruturais, o comportamento mecânico, a resistência à corrosão e a resposta tribológica das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu. O conjunto de resultados contempla a caracterização microestrutural, a identificação das fases formadas, a avaliação dos parâmetros térmicos de solidificação, os ensaios mecânicos, os ensaios de corrosão e os ensaios de desgaste a seco. Essa estrutura permite uma análise integrada do desempenho das ligas, considerando a influência da composição química e das condições de solidificação sobre as propriedades finais dos materiais.

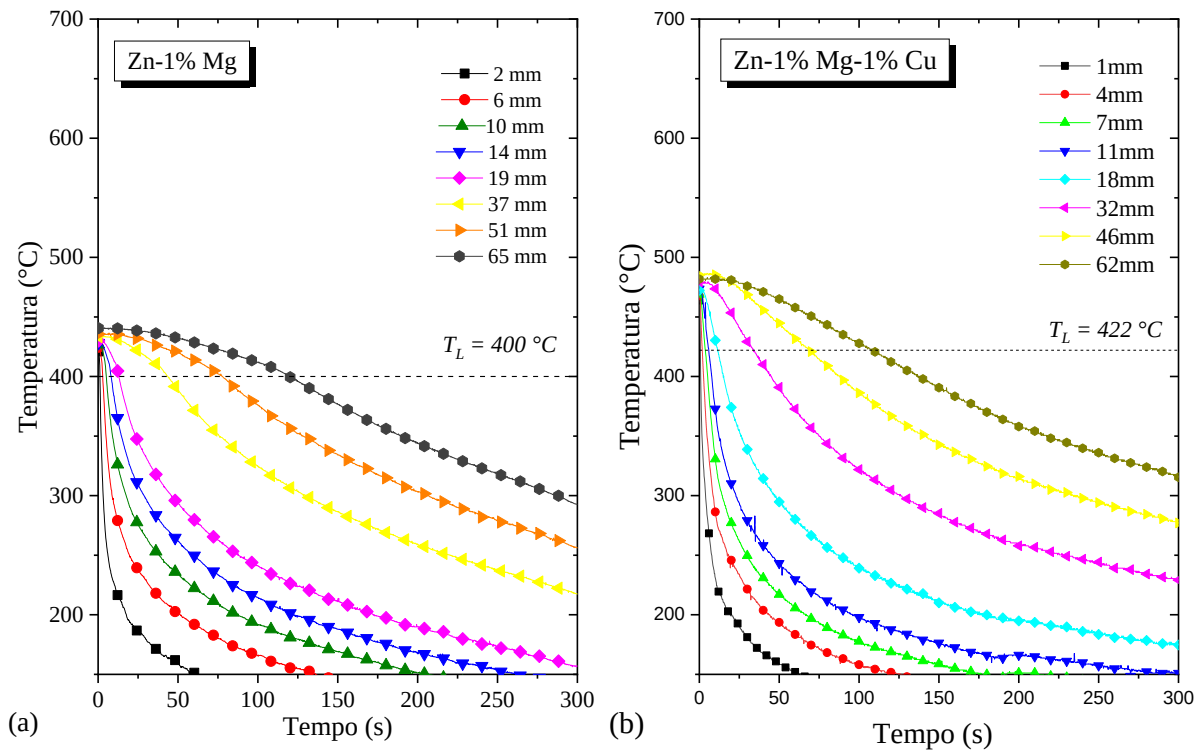
Para facilitar a leitura e padronizar a apresentação dos resultados, as ligas serão denominadas ao longo do texto como Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu, respectivamente. Ressalta-se que, em todas as composições mencionadas, os teores dos elementos de liga correspondem à porcentagem em massa.

4.1 Parâmetros Térmicos de Solidificação

As curvas de resfriamento das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu, Figura 6, foram obtidas a partir do registro térmico realizado por termopares posicionados em diferentes distâncias em relação à interface metal/molde, permitindo acompanhar a evolução da temperatura ao longo do tempo durante a solidificação unidirecional vertical ascendente. Em ambas as ligas, observou-se uma redução progressiva da temperatura com o avanço do tempo, associada à extração de calor predominantemente pela base refrigerada do lingote e ao aumento da resistência térmica imposto pela camada sólida formada durante o processo. A linha correspondente à temperatura *liquidus* (T_L) permite identificar o instante de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição monitorada, possibilitando o cálculo dos parâmetros térmicos de solidificação, como a velocidade de deslocamento da

isoterma *liquidus* (V_L), e a taxa de resfriamento ($\dot{T}$). A adição de 1%Cu à liga binária Zn-1%Mg tende a modificar o comportamento térmico da solidificação, uma vez que altera a composição química do líquido, a faixa de solidificação e a cinética de formação das fases. Com isso, a liga Zn-1%Mg-1%Cu pode apresentar diferenças nos tempos de passagem da isoterma liquidus e nos gradientes térmicos locais, refletindo a influência do Cu sobre a redistribuição de soluto e sobre a evolução da frente sólido/líquido. Essas alterações são relevantes porque afetam diretamente a formação da microestrutura dendrítica, a distribuição das fases interdendríticas e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e o comportamento ao desgaste das ligas analisadas.

Figura 6 - Curvas de resfriamento das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu

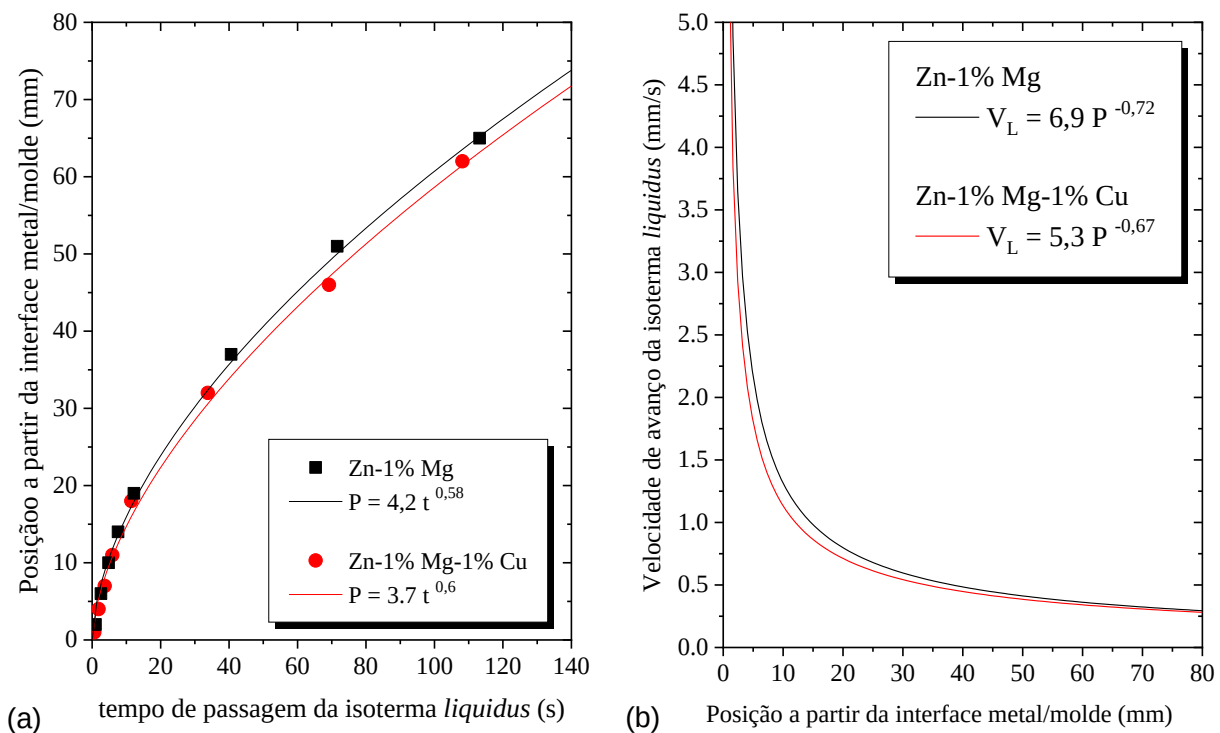


Fonte: Autor

A velocidade de avanço da isoterma *liquidus* (V_L) das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu foi determinada a partir da derivada das funções experimentais que descrevem o deslocamento da isoterma em função do tempo de passagem ($P = a \cdot t^b$). Para a liga Zn-1%Mg, o deslocamento da isoterma foi representado por $P = 4,2t^{0,58}$, resultando em uma lei de velocidade do tipo $V_L = 6,9P^{-0,72}$. Já para a liga Zn-1%Mg-1%Cu, a função experimental apresentou comportamento muito próximo,

sendo descrita por $P = 3,7t^{0,60}$, com $V_L = 5,3P^{-0,67}$, Figura 7. Em ambos os casos, observou-se uma redução contínua de V_L com o aumento da distância em relação à interface metal/molde, comportamento típico de solidificação em regime transiente, no qual a camada sólida formada impõe maior resistência térmica à extração de calor, comportamento típico à solidificação unidirecional. A comparação entre as curvas indica que a adição de 1%Cu à liga Zn-1%Mg provocou apenas pequenas alterações na cinética de solidificação, sem modificar significativamente o perfil geral de avanço da isoterma *liquidus*. Assim, apesar da presença de Cu alterar a composição do líquido e favorecer possíveis mudanças na formação de fases interdendríticas, seu efeito sobre V_L foi limitado nas condições experimentais analisadas, preservando uma cinética de solidificação bastante semelhante à da liga binária.

Figura 7 - (a) Deslocamento da isoterma liquidus em função do tempo de passagem e (b) velocidade de avanço da isoterma liquidus (V_L) em função da posição para as ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu.

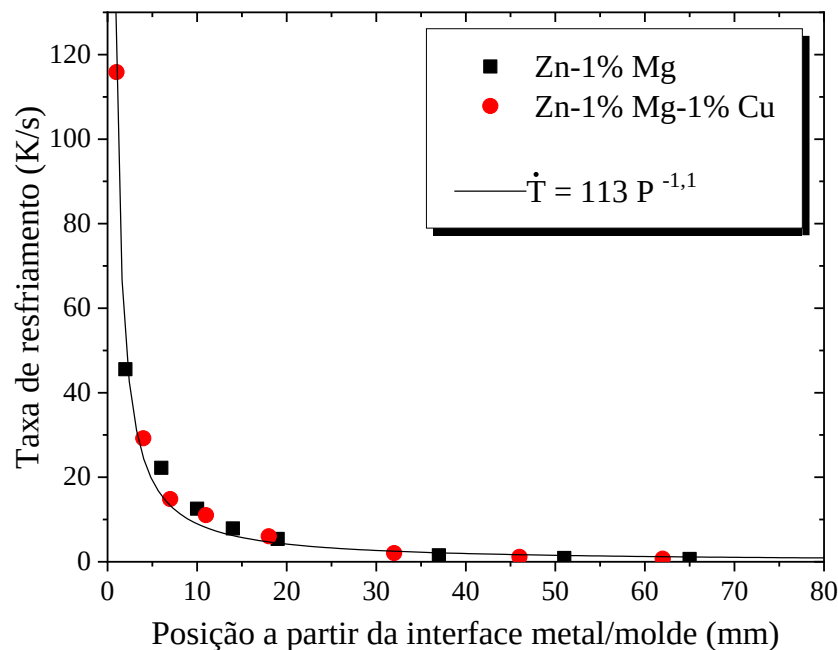


Fonte: Autor

A Figura 8 apresenta a variação da taxa de resfriamento ($\dot{T}$) em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu. Em ambas as condições, observa-se uma redução acentuada de $\dot{T}$ nas regiões mais

próximas à base refrigerada, seguida por uma diminuição gradual à medida que a frente de solidificação se desloca para posições mais afastadas. Esse comportamento é característico da solidificação unidirecional em regime transiente, no qual a formação progressiva da camada sólida aumenta a resistência térmica à extração de calor. Os resultados indicam que as duas ligas apresentam perfis bastante próximos, descritos por uma tendência do tipo potência, com $\dot{T} = 113P^{-1,1}$. A adição de 1%Cu à liga Zn-1%Mg não promoveu alterações significativas no comportamento global da taxa de resfriamento, embora pequenas diferenças locais sejam observadas, sobretudo nas posições mais próximas à interface metal/molde. Dessa forma, assim como verificado para a velocidade de avanço da isoterma *liquidus*, a presença de Cu exerceu influência limitada sobre a cinética térmica de solidificação nas condições experimentais analisadas.

Figura 8 - Taxa de resfriamento ($\dot{T}$) em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu.



Fonte: Autor

4.2 Caracterização microestrutural

As microestruturas das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu, apresentadas nas Figuras 9 e 10, evidenciam a influência das condições térmicas de solidificação sobre a escala e a morfologia dos constituintes formados. Em ambas as composições, foram analisadas regiões próximas à interface metal/molde, representadas pela posição P5 mm, e regiões mais afastadas da base refrigerada, representadas pela posição P70 mm. Essa comparação permitiu avaliar o efeito da redução da taxa de resfriamento e da velocidade de avanço da isoterma *liquidus* ao longo do lingote sobre o refinamento microestrutural e sobre a distribuição das fases interdendríticas.

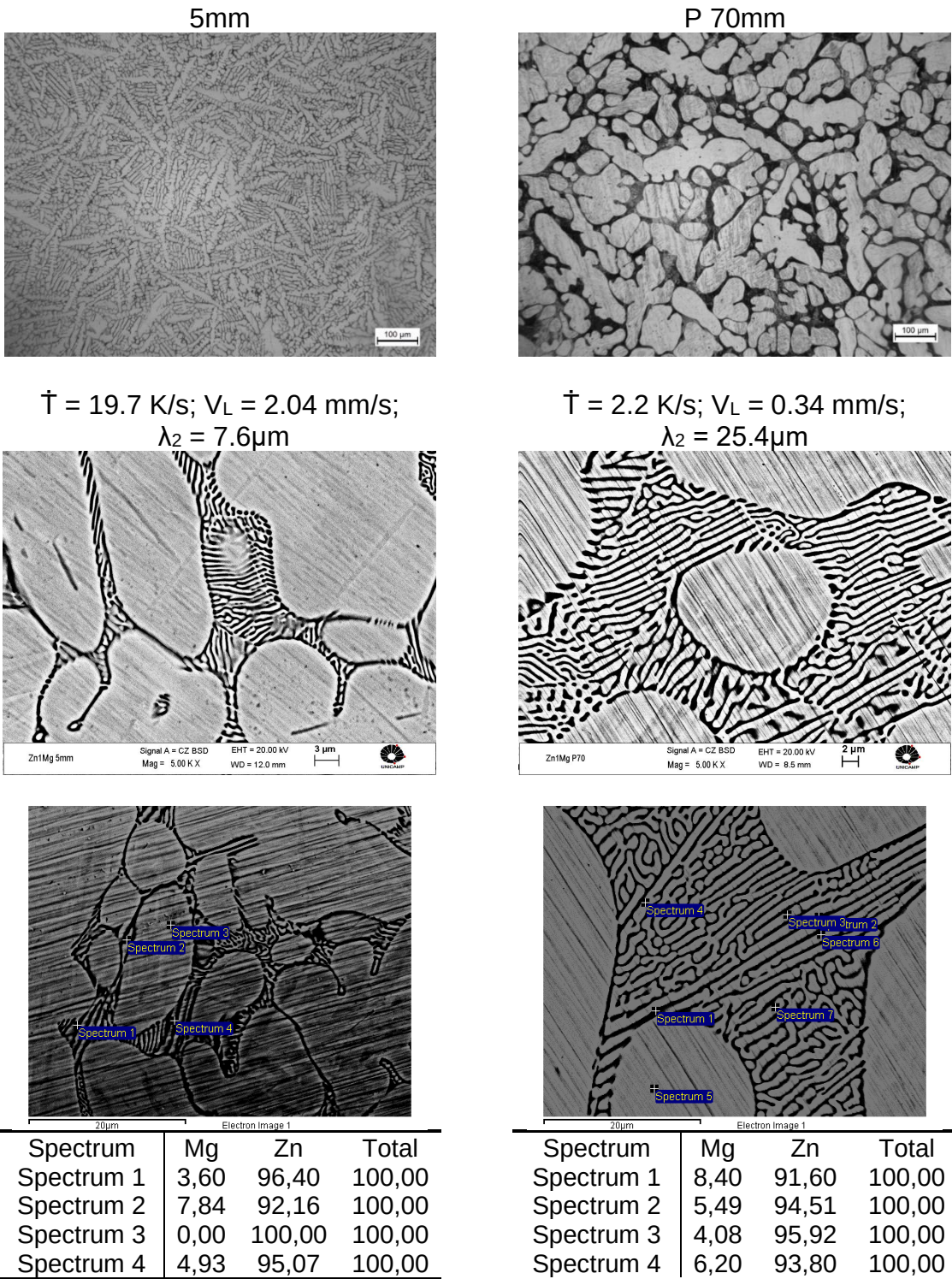
Para a liga Zn-1%Mg, a amostra P5 mm, submetida a maior taxa de resfriamento ($\dot{T} = 19,7 \text{ K/s}$) e maior velocidade de avanço da isoterma *liquidus* ($V_L = 2,04 \text{ mm/s}$), apresentou microestrutura mais refinada, com espaçamento dendrítico secundário (λ_2) de aproximadamente $7,6 \mu\text{m}$. Nessa condição, observou-se uma matriz rica em Zn, associada a regiões interdendríticas ocupadas por uma microestrutura eutética de morfologia predominantemente lamelar. A maior intensidade de extração de calor próxima à base refrigerada favoreceu o aumento da frequência de ramificações dendríticas e a redução da escala microestrutural.

Na posição P70 mm da liga Zn-1%Mg, a diminuição da taxa de resfriamento ($\dot{T} = 2,2 \text{ K/s}$) e da velocidade da isoterma *liquidus* ($V_L = 0,34 \text{ mm/s}$) resultou em crescimento microestrutural, com λ_2 de aproximadamente $25,4 \mu\text{m}$. As imagens indicam dendritas mais grosseiras e regiões interdendríticas mais espessas, nas quais a fase eutética lamelar aparece de forma mais evidente. As análises por EDS confirmaram a predominância de Zn na matriz e a presença de Mg nas regiões interdendríticas, indicando que o Mg se concentra preferencialmente nas fases secundárias formadas durante os estágios finais da solidificação.

A adição de 1%Cu à liga Zn-1%Mg não alterou significativamente a morfologia geral da microestrutura, que permaneceu caracterizada por uma matriz rica em Zn e por constituintes interdendríticos. Entretanto, a liga Zn-1%Mg-1%Cu apresentou diferenças na escala e na distribuição das regiões eutéticas. Na posição P5 mm,

associada a $\dot{T} = 22,8\text{ K/s}$, $V_L = 1,8\text{ mm/s}$ e $\lambda_2 = 6,8\text{ }\mu\text{m}$, observa-se uma microestrutura mais refinada em relação às regiões afastadas da base, com dendritas mais estreitas e fases interdendríticas finamente distribuídas. As análises por EDS indicam a presença simultânea de Zn, Mg e Cu nas regiões analisadas.

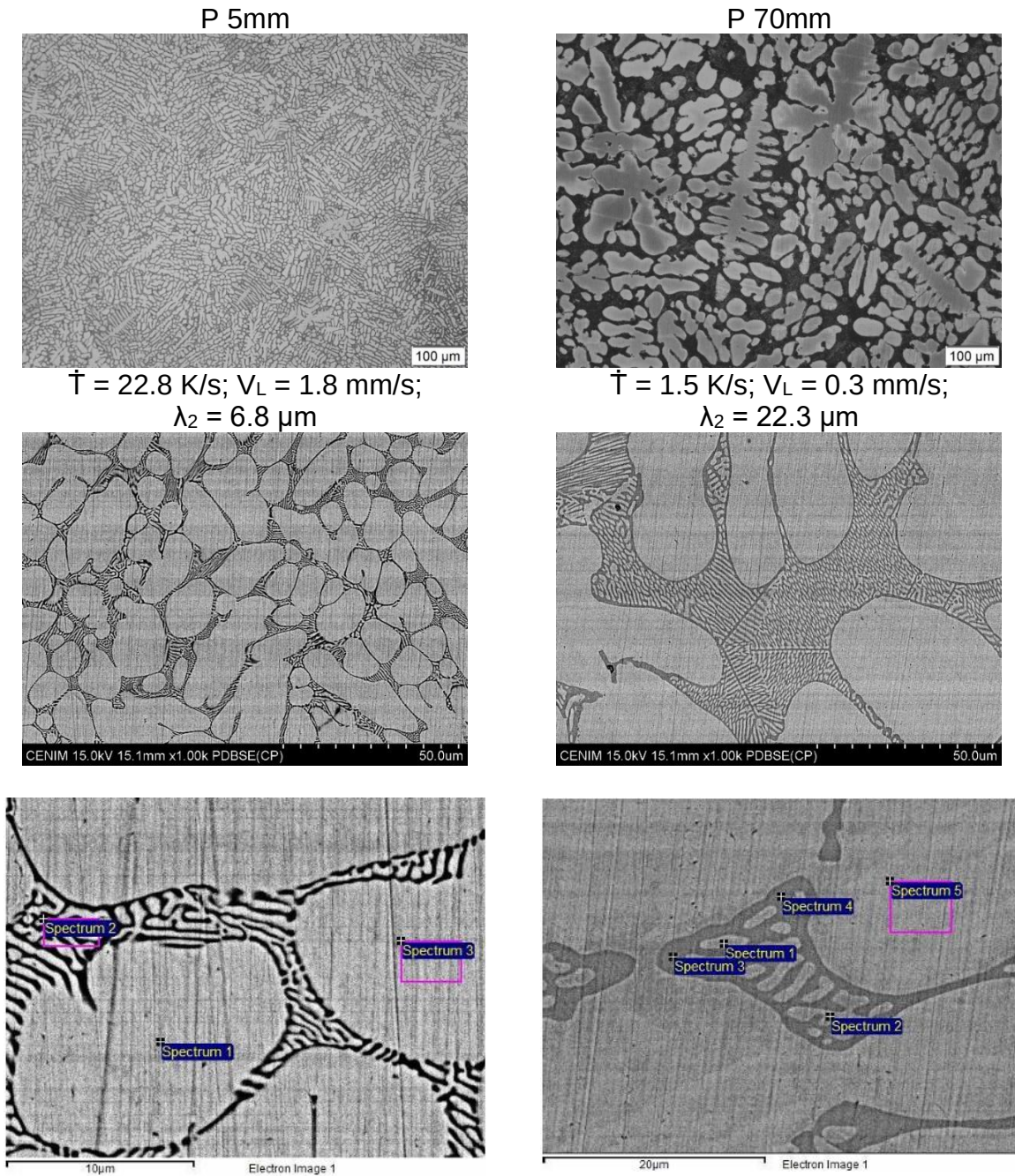
Figura 9 - Micrografias da liga Zn-1%Mg – micrografias ópticas e de microscopia eletrônica de varredura, com análise por EDS.



Spectrum 5	0,00	100,00	100,00
Spectrum 6	8,86	91,14	100,00
Spectrum 7	4,33	95,67	100,00

Fonte: Autor

Figura 10 - Micrografias da liga Zn-1%Mg-1%Cu – micrografias ópticas e de microscopia eletrônica de varredura, com análise por EDS.



Spectrum	Mg	Cu	Zn	Total
Spectrum 1	0,00	1,65	98,35	100,00
Spectrum 2	4,49	1,47	94,04	100,00

Spectrum	Mg	Cu	Zn	Total
Spectrum 1	0,34	0,27	99,40	100,00
Spectrum 2	0,28	1,20	98,52	100,00

Spectrum 3	0,00	1,93	98,07	100,00	Spectrum 3	5,68	0,64	93,68	100,00
					Spectrum 4	5,96	2,42	91,62	100,00
					Spectrum 5	0,00	2,43	97,59	100,00

Fonte: Autor

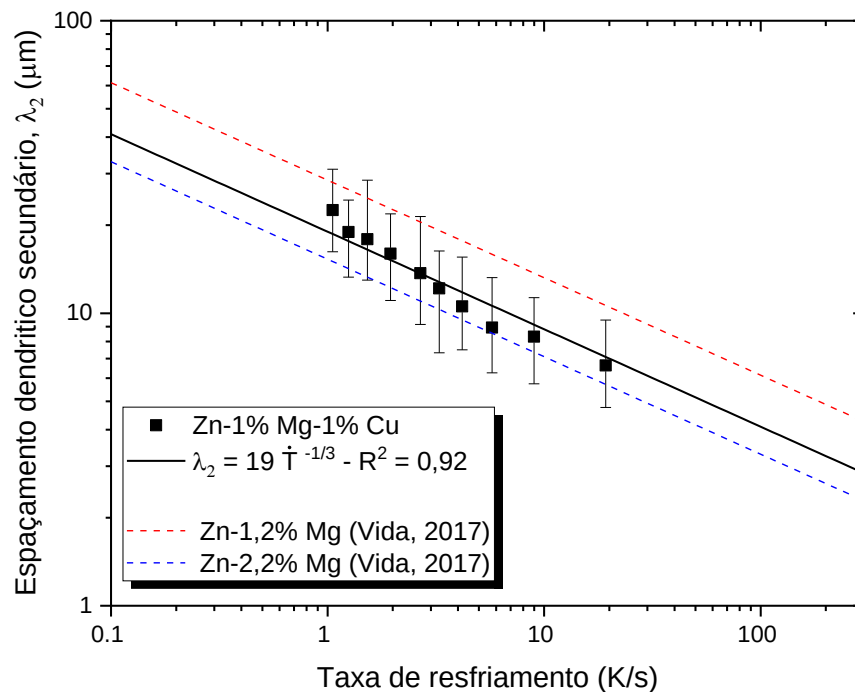
Na posição P70 mm da liga Zn-1%Mg-1%Cu, a redução da cinética de solidificação ($\dot{T} = 1,5 \text{ K/s}$ e $V_L = 0,30 \text{ mm/s}$) promoveu o aumento do espaçamento dendrítico secundário para aproximadamente $22,3 \mu\text{m}$, evidenciando o engrossamento da microestrutura com o afastamento da interface metal/molde. Comparativamente à liga binária, a liga contendo Cu apresentou valores de λ_2 próximos, o que reforça que a adição de 1%Cu não provocou alteração expressiva na cinética global de crescimento dendrítico. Contudo, a presença de Cu modificou a composição das regiões interdendríticas, como indicado pelos resultados de EDS, podendo influenciar diretamente o comportamento mecânico, a resistência à corrosão e a resposta ao desgaste das ligas Zn-Mg-Cu.

A identificação de fases para todas as ligas foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (MEV/EDS) e Difração de Raios X (DRX). As análises de MEV/EDS forneceram os valores de composição de cada fase, como mostrado nas Figuras 9 e 10, permitindo correlacionar as observações microestruturais com fases específicas.

Após a caracterização microestrutural, os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) da liga Zn-1%Mg-1%Cu foram correlacionados com a taxa de resfriamento, conforme apresentado na Figura 11. Observou-se que λ_2 diminui progressivamente com o aumento de $\dot{T}$, evidenciando o efeito direto da cinética de extração de calor sobre o refinamento da microestrutura dendrítica. Em regiões submetidas a maiores taxas de resfriamento, próximas à interface metal/molde, o menor tempo disponível para a difusão do soluto e o crescimento lateral das ramificações dendríticas resultam em espaçamentos menores. Por outro lado, em posições mais afastadas da base refrigerada, a menor intensidade de extração de calor favorece o crescimento dendrítico, aumentando os valores de λ_2 . Os dados

experimentais foram ajustados por uma função potência, resultando na lei de crescimento $\lambda_2 = 19\dot{T}^{-1/3}$, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,92$, indicando boa aderência entre o modelo ajustado e os valores experimentais. A comparação com a tendência reportada para a liga Zn-1%Mg mostra comportamento semelhante, sugerindo que a adição de 1%Cu não altera substancialmente o expoente de crescimento dendrítico secundário, mas pode influenciar discretamente a escala microestrutural por meio da modificação da composição do líquido interdendrítico e da formação de fases secundárias. Adicionalmente, o maior teor global de soluto da liga ternária (C_0) contribuiu para o refinamento das ramificações dendríticas secundárias.

Figura 11 - Equação de crescimento do espaçamento dendrítico secundário



Fonte: Autor

Conforme indicado na Figura 11, a lei experimental que correlaciona λ_2 com a taxa de resfriamento ($\dot{T}$) posicionou-se entre aquelas reportadas para as ligas Zn-1%Mg e Zn-2,2%Mg, evidenciando que C_0 exerce influência relevante sobre a evolução da escala dendrítica. No entanto, embora a concentração total de soluto da liga Zn-1%Mg-1%Cu seja próxima à da liga Zn-2,2%Mg, a comparação direta entre

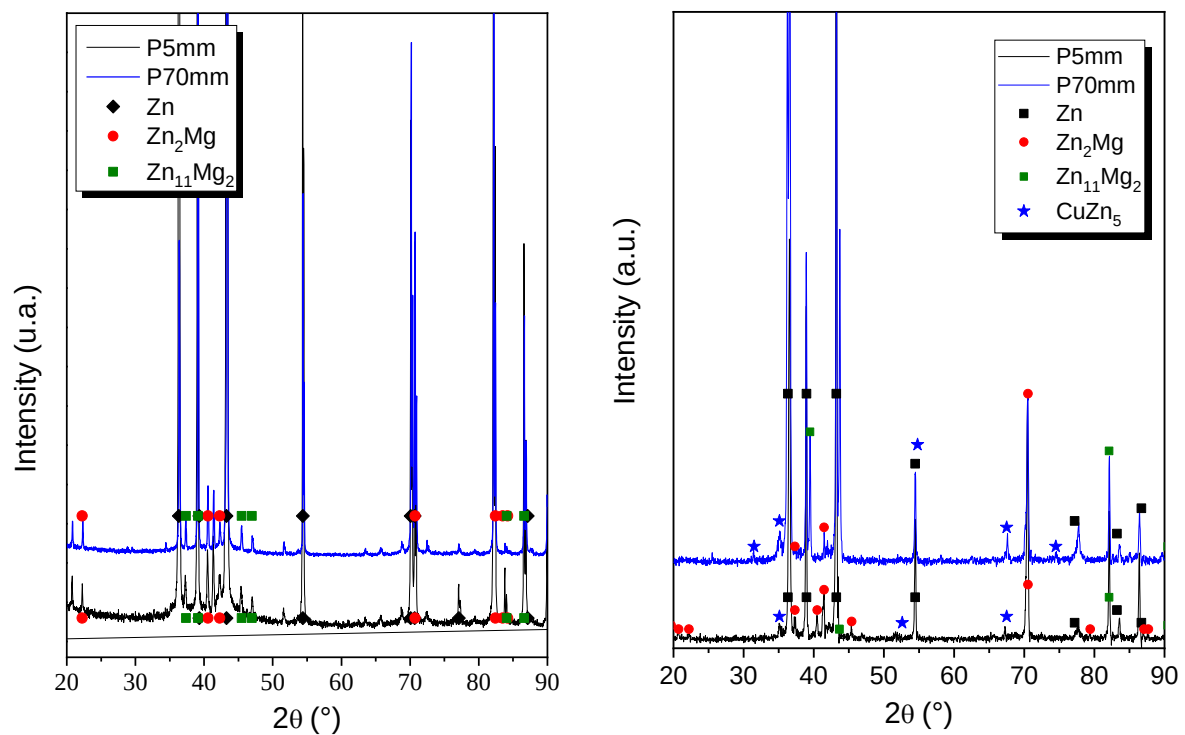
esses sistemas deve ser feita com cautela. A presença de Cu altera o mecanismo de redistribuição de soluto à frente da interface sólido/líquido, modificando as condições físico-metalúrgicas de crescimento dendrítico, a composição do líquido interdendrítico e a formação das fases secundárias. Dessa forma, o refinamento observado na liga ternária não pode ser atribuído apenas ao aumento de C_0 , mas ao efeito combinado da concentração total de soluto e das particularidades de partição e segregação associadas à presença simultânea de Mg e Cu.

A análise por difração de raios X, apresentada na Figura 12, foi realizada no intervalo de 2θ , entre 20° e 90° , utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ nm), com o objetivo de identificar as fases cristalinas formadas nas ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu. Para a liga Zn-1%Mg, os difratogramas obtidos nas posições P5 mm e P70 mm confirmaram a presença majoritária da fase η -Zn, associada à matriz rica em zinco, além de picos correspondentes aos compostos intermetálicos Zn_2Mg e $Zn_{11}Mg_2$. A ocorrência dessas fases é coerente com o comportamento esperado para o sistema Zn-Mg, no qual o Mg tende a se concentrar nas regiões interdendríticas durante a solidificação, favorecendo a formação de constituintes eutéticos e intermetálicos ricos em magnésio. A identificação de Zn_2Mg , mesmo em uma liga com baixo teor de Mg, pode ser atribuída às condições de solidificação fora do equilíbrio, nas quais o super resfriamento local do líquido interdendrítico favorece a precipitação de fases metaestáveis ou de constituintes que não seriam predominantes em condições estritamente próximas ao equilíbrio. Observou-se que o sistema Zn-Mg é constituído por uma matriz rica em Zn e por fases intermetálicas ricas em Mg, principalmente Zn_2Mg e $Zn_{11}Mg_2$. A formação dessas fases foi associada à segregação de Mg nas regiões interdendríticas e às condições de solidificação fora do equilíbrio, que favorecem a ocorrência de misturas eutéticas competitivas, como $Zn_2Mg + Zn_{11}Mg_2$ e $Zn + Zn_2Mg$.

Para a liga Zn-1%Mg-1%Cu, além da fase η -Zn e dos intermetálicos Zn_2Mg e $Zn_{11}Mg_2$, foram identificados picos associados à fase $CuZn_5$, indicando que a adição de 1%Cu modificou a constituição das fases interdendríticas. Esse resultado evidencia que o Cu não permanece apenas em solução sólida na matriz rica em Zn, mas participa da formação de compostos intermetálicos, especialmente nas regiões enriquecidas em soluto durante os estágios finais da solidificação. Comparativamente

à liga binária, a presença de Cu introduz uma fase adicional no sistema, sem alterar a predominância da matriz η -Zn. Assim, os resultados de DRX confirmam que a principal diferença entre as ligas está relacionada à maior complexidade da região interdendrítica na liga ternária, marcada pela coexistência de fases ricas em Mg e Cu. Essa alteração na constituição de fases é relevante, pois pode influenciar diretamente a resposta mecânica, o comportamento à corrosão e a resistência ao desgaste da liga Zn-1%Mg-1%Cu. Tang *et al.* (2017a) observaram que o sistema Zn-Cu-Mg é formado por matriz rica em Zn e fases intermetálicas CuZn_5 e $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$. A adição de Mg aumentou a intensidade dos picos de $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ nos difratogramas, indicando maior fração dessa fase. As análises microestruturais confirmaram CuZn_5 como fase clara e $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ como fase escura, lamelar ou reticular.

Figura 12 - Padrões de DRX da liga: a) Zn-1%Mg e b) liga Zn-1%Mg-1%Cu



Fonte: Autor

4.3 Resistência mecânica

A Figura 13 apresenta a evolução da microdureza Vickers da liga Zn-1%Mg-1%Cu em função do inverso da raiz quadrada do espaçamento dendrítico secundário ($\lambda_2^{-1/2}$). O ajuste experimental obtido, $HV = 146 - 114\lambda_2^{-1/2}$, com $R^2 = 0,86$, indica que a microdureza diminui com o aumento de $\lambda_2^{-1/2}$, ou seja, com o refinamento dendrítico. Esse comportamento é oposto ao previsto pela relação clássica de Hall-Petch, segundo a qual a redução da escala microestrutural tende a aumentar a resistência mecânica e a dureza.

A fórmula é expressa como:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-1/2}$$

Onde:

σ_y : é o limite de escoamento.

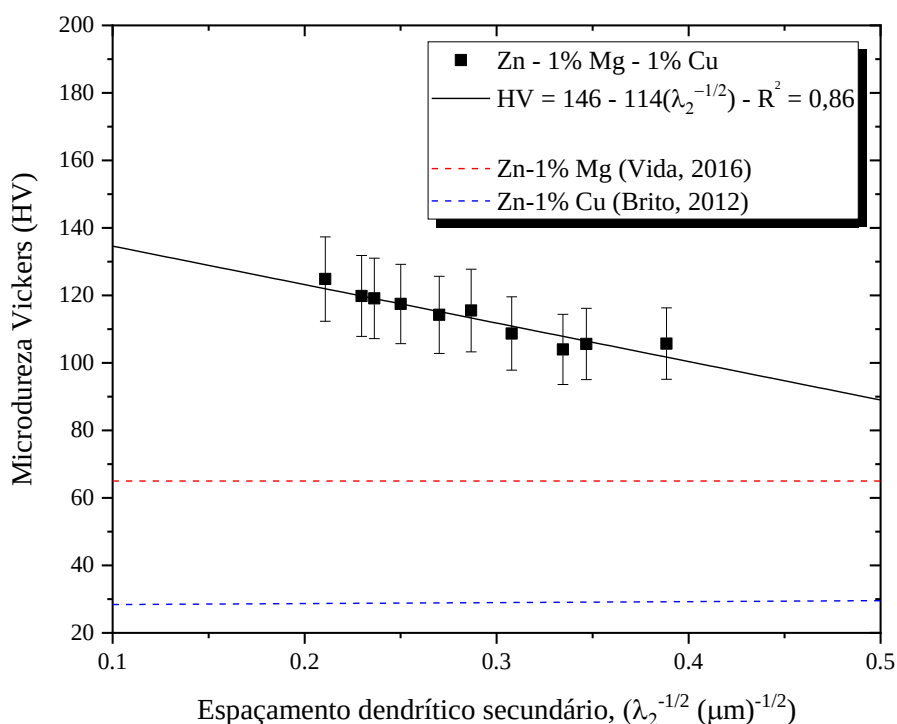
σ_0 : é a tensão de atrito inicial necessária para mover as discordâncias dentro do grão.

k_y : é a constante de Hall-Petch (que indica a sensibilidade do material ao bloqueio nos contornos de grão).

d : é o diâmetro médio dos grãos

Portanto, para a liga Zn-1%Mg-1%Cu, a escala dendrítica isoladamente não explica a resposta mecânica observada, sendo necessário considerar a influência combinada da composição local, da segregação de soluto e da formação de fases intermetálicas.

Figura 13 - Evolução da microdureza Vickers em função de λ_2 para a liga Zn-1%Mg-1%Cu.



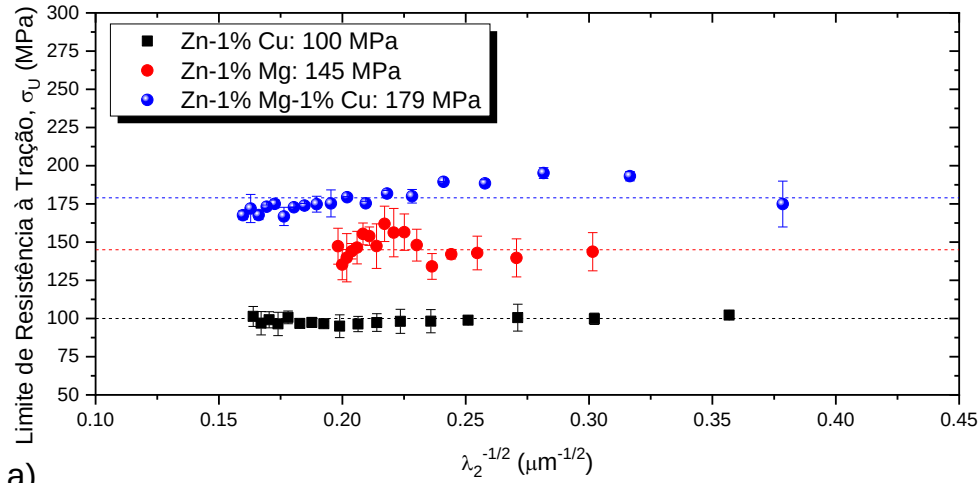
Fonte: Autor

Esse comportamento encontra respaldo nos resultados previamente reportados para ligas binárias Zn-Mg e Zn-Cu. Para o sistema Zn-Mg, (VIDA *et al.*, 2017) mostrou que a microdureza aumenta com o teor de Mg, sendo esse efeito associado à maior formação de compostos intermetálicos, como Zn_2Mg e $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$, à redução da fração de dendritas de $\alpha\text{-Zn}$ e à maior presença de partículas intermetálicas capazes de dificultar o movimento de discordâncias. De forma semelhante, no sistema Zn-Cu (BRITO *et al.*, 2012), a liga Zn-1%Cu apresentou comportamento compatível com Hall-Petch, com aumento da microdureza em função da redução do espaçamento celular. Entretanto, para a liga Zn-2,2%Cu, foi observado comportamento inverso, atribuído à macrossegregação positiva de Cu e à variação da fração da fase CuZn_5 ao longo do lingote, demonstrando que a composição local e a presença de fases secundárias podem superar o efeito direto do refinamento microestrutural.

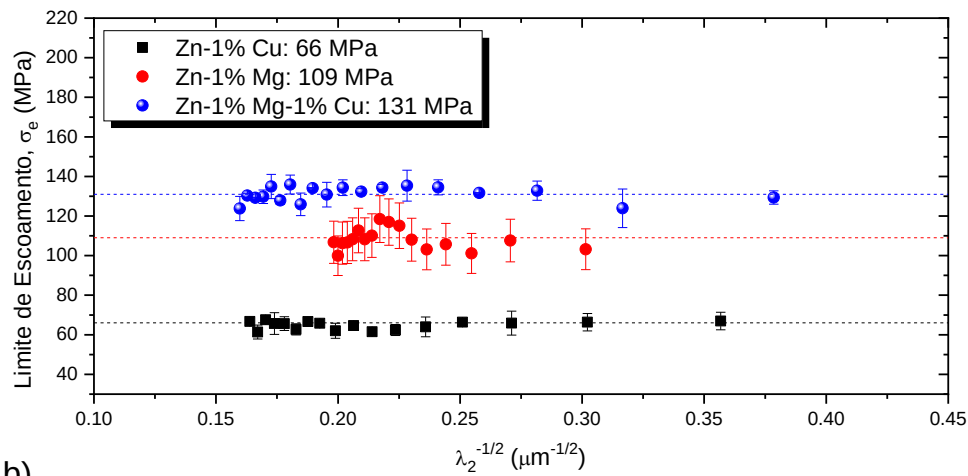
Assim, a tendência observada para a liga Zn-1%Mg-1%Cu pode ser interpretada como resultado de um balanço entre refinamento dendrítico e enriquecimento interdendrítico em fases ricas em Mg e Cu (ver Figuras 10 e 11). Nas regiões de menor taxa de resfriamento, associadas a maiores valores de λ_2 , o maior tempo disponível para redistribuição de soluto podem favorecer a formação e/ou maior fração de fases intermetálicas, como Zn_2Mg , $Zn_{11}Mg_2$ e fases do sistema Zn-Cu, aumentando a dureza mesmo em microestruturas mais grosseiras. Esse argumento é coerente com o comportamento observado na liga Al-7%Si-3%Mg (SILVA *et al.*, 2019), na qual, para taxas de resfriamento inferiores a 2 K/s, a microdureza aumentou com o aumento dos espaçamentos dendríticos, em razão da macrossegregação de Si e do maior teor de Mg livre, que favoreceram maiores frações de intermetálicos duros Mg_2Si e $\pi-AlSiFeMg$. Portanto, para a liga Zn-1%Mg-1%Cu, a microdureza deve ser discutida não apenas como função de λ_2 , mas como consequência da interação entre parâmetros térmicos de solidificação, segregação de soluto e constituição das fases interdendríticas.

Os resultados de tração, Figura 14, mostraram que a adição combinada de Mg e Cu promoveu aumento expressivo da resistência mecânica da liga Zn-1%Mg-1%Cu em comparação às ligas binárias Zn-1%Cu e Zn-1%Mg. Conforme apresentado na figura, a liga Zn-1%Mg-1%Cu atingiu limite de resistência à tração médio de aproximadamente 179 MPa, superior aos valores observados para Zn-1%Mg, cerca de 145 MPa, e Zn-1%Cu, cerca de 100 MPa.

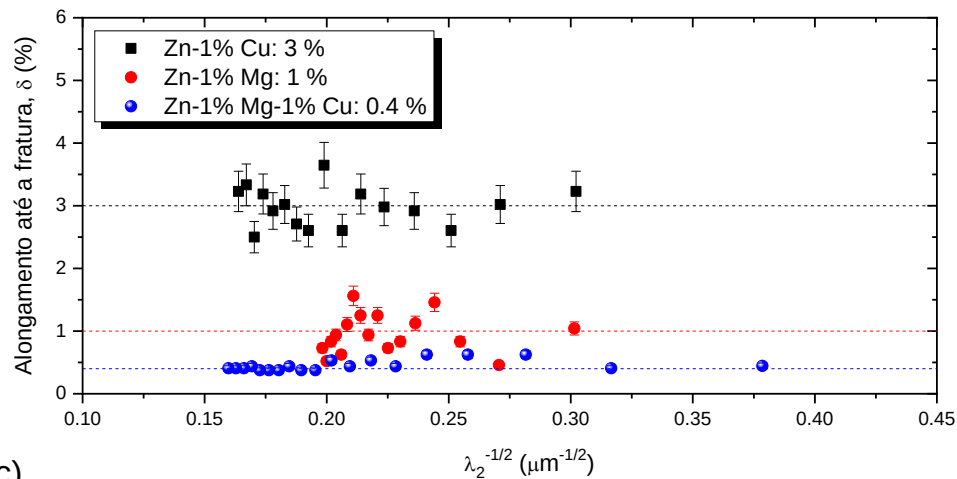
Figura 14 - Influência do refinamento microestrutural ($\lambda_2^{-1/2}$) nas propriedades mecânicas das ligas Zn-1%Cu, Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu: (a) limite de resistência à tração, (b) limite de escoamento e (c) alongamento na fratura.



a)



b)



c)

Fonte: Autor

Tendência semelhante foi observada para o limite de escoamento, com valor médio de aproximadamente 131 MPa para Zn-1%Mg-1%Cu, em comparação com 109 MPa para Zn-1%Mg e 68 MPa para Zn-1%Cu. Esse comportamento indica que a combinação de Mg e Cu intensifica os mecanismos de endurecimento, provavelmente pela atuação conjunta do refino microestrutural, da segregação de soluto e da formação de fases intermetálicas nas regiões interdendríticas. A superioridade mecânica da liga Zn-1%Mg-1%Cu deve ser discutida à luz dos resultados microestruturais e de fases. Para o sistema Zn-Mg, foi observado que o aumento do teor de Mg favorece a formação de compostos intermetálicos como Zn_2Mg e $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$, os quais contribuem para o aumento da microdureza pela redução da fração de dendritas de $\alpha\text{-Zn}$ e pela maior presença de partículas intermetálicas capazes de dificultar o movimento de discordâncias. Para o sistema Zn-Cu, os resultados indicam que a liga Zn-1%Cu apresenta comportamento compatível com o endurecimento associado ao refino celular, enquanto a liga Zn-2,2%Cu evidencia que a fração e a distribuição da fase CuZn_5 podem alterar significativamente a resposta mecânica local. Assim, na liga ternária Zn-1%Mg-1%Cu, a maior resistência à tração e ao escoamento pode ser atribuída à coexistência de mecanismos de endurecimento associados às fases ricas em Mg e às fases ricas em Cu, além da contribuição da matriz rica em Zn.

Por outro lado, o aumento da resistência foi acompanhado por redução significativa da ductilidade. A liga Zn-1%Mg-1%Cu apresentou alongamento médio até a fratura de aproximadamente 0,4%, valor inferior ao observado para Zn-1%Mg, cerca de 1%, e muito inferior ao da liga Zn-1%Cu, cerca de 3%. Esse resultado evidencia um trade-off típico entre resistência e ductilidade, no qual o aumento da fração de fases intermetálicas duras e frágeis melhora a resistência mecânica, mas reduz a capacidade de deformação plástica. Esse comportamento é coerente com o papel das fases secundárias no bloqueio ao movimento de discordâncias, mas também sugere maior susceptibilidade à nucleação e propagação de trincas nas interfaces matriz/intermetálicos. Portanto, a liga Zn-1%Mg-1%Cu apresenta o melhor desempenho resistente entre as composições avaliadas, mas sua baixa ductilidade

deve ser considerada criticamente em aplicações que exijam deformabilidade ou tolerância ao dano.

4.4 Comportamento à Corrosão Eletroquímica

As Figuras 15 e 16 apresentam os diagramas de impedância eletroquímica das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu, obtidos em solução PBS a 37 °C. Em ambas as ligas, os diagramas de Nyquist exibem arcos capacitivos deprimidos, enquanto os diagramas de Bode evidenciam máximos de ângulo de fase em frequências intermediárias, indicando comportamento típico de interfaces metal/eletrólito heterogêneas. Essa resposta é compatível com a presença de matriz rica em Zn, regiões interdendríticas enriquecidas em Mg e constituintes intermetálicos Zn-Mg, conforme descrito para ligas Zn-Mg solidificadas direcionalmente (VIDA *et al.*, 2016). Portanto, os espectros de EIE refletem não apenas a resistência eletroquímica intrínseca das ligas, mas também a forma como a solidificação controla a escala microestrutural, a distribuição de fases e a intensidade dos acoplamentos microgalvânicos.

Para a liga Zn-1%Mg, a condição P70 mm apresentou resposta eletroquímica superior à condição P5 mm. O módulo de impedância em baixa frequência aumentou de aproximadamente 32,8 k Ω ·cm² em P5 mm para cerca de 76,4 k Ω ·cm² em P70 mm, enquanto o ângulo máximo de fase passou de aproximadamente 65° para 70°. Esse aumento simultâneo de |Z| e do ângulo de fase indica uma interface com maior caráter capacitivo e maior resistência global aos processos de transferência de carga. Embora P70 apresente microestrutura mais grosseira, esse comportamento pode ser associado à menor densidade de regiões interdendríticas ativas por unidade de área e à maior separação entre constituintes Zn-Mg e matriz rica em Zn. Em ligas Zn-Mg, a corrosão tende a se concentrar nas regiões interdendríticas/eutéticas, devido à diferença eletroquímica entre os intermetálicos Zn-Mg e a matriz rica em Zn (VIDA *et al.*, 2019c) (VIDA *et al.*, 2023a).

A maior impedância da liga Zn-1%Mg P70 mm também pode estar relacionada à formação de produtos de corrosão parcialmente protetores.(YAO *et al.*, 2014b)

mostraram que a presença de Mg em ligas Zn-Mg pode favorecer a formação de produtos contendo Mg, contribuindo para o aumento da resistência à corrosão. De forma convergente, estudos com ligas Zn-Mg próximas da composição eutética associaram o melhor desempenho eletroquímico à formação de subprodutos como MgO e Mg(OH)₂, capazes de atuar como barreira parcial ao avanço do eletrólito (VIDA *et al.*, 2019c). Assim, no caso da liga binária, a microestrutura mais grosseira não significou necessariamente menor resistência à corrosão, pois a menor densidade de interfaces eletroquimicamente ativas e a possível estabilização de produtos de corrosão parecem ter favorecido a resposta de EIE.

A adição de 1%Cu alterou significativamente essa tendência. Na liga Zn-1%Mg-1%Cu, a condição P5 mm apresentou módulo de impedância em baixa frequência de aproximadamente 47,5 kΩ·cm² e ângulo máximo de fase próximo de 74°, valores superiores aos observados para a liga Zn-1%Mg na mesma posição. Esse resultado indica que, sob maior taxa de resfriamento e menor espaçamento dendrítico secundário, a presença de Cu contribuiu para uma interface mais capacitiva e mais resistente aos processos eletroquímicos. Essa melhora pode ser atribuída à distribuição mais refinada dos constituintes ricos em Cu e Mg, reduzindo a severidade dos acoplamentos galvânicos localizados. Essa interpretação é coerente com os resultados de GONG *et al.* (2015b) e MOSTAED *et al.* (2016) que mostraram que a homogeneização microestrutural e a redistribuição de partículas de segunda fase em ligas Zn-Mg favorecem degradação mais uniforme e menor tendência à corrosão localizada em meios fisiológicos simulados.

Entretanto, na condição P70 mm, a adição de Cu teve efeito contrário. A liga Zn-1%Mg-1%Cu P70 mm apresentou módulo de impedância de apenas 17,8 kΩ·cm² e ângulo máximo de fase próximo de 61°, valores significativamente inferiores aos obtidos para Zn-1%Mg P70 mm. Essa queda expressiva indica menor resistência à transferência de carga, menor estabilidade da interface metal/eletrólito e maior susceptibilidade à corrosão. A caracterização microestrutural mostra que P70 mm da liga ternária apresenta microestrutura mais grosseira, maior segregação interdendrítica de Mg e Cu e presença de fases Cu-Zn, como sugerido pelo DRX (Figura 12). Estudos anteriores com ligas Zn-Cu demonstraram que a segregação de Cu e a formação de regiões eletroquimicamente distintas podem reduzir a resistência

à corrosão, favorecendo pares galvânicos e processos localizados (OSÓRIO *et al.*, 2012) (MIRANDA *et al.*, 2025).

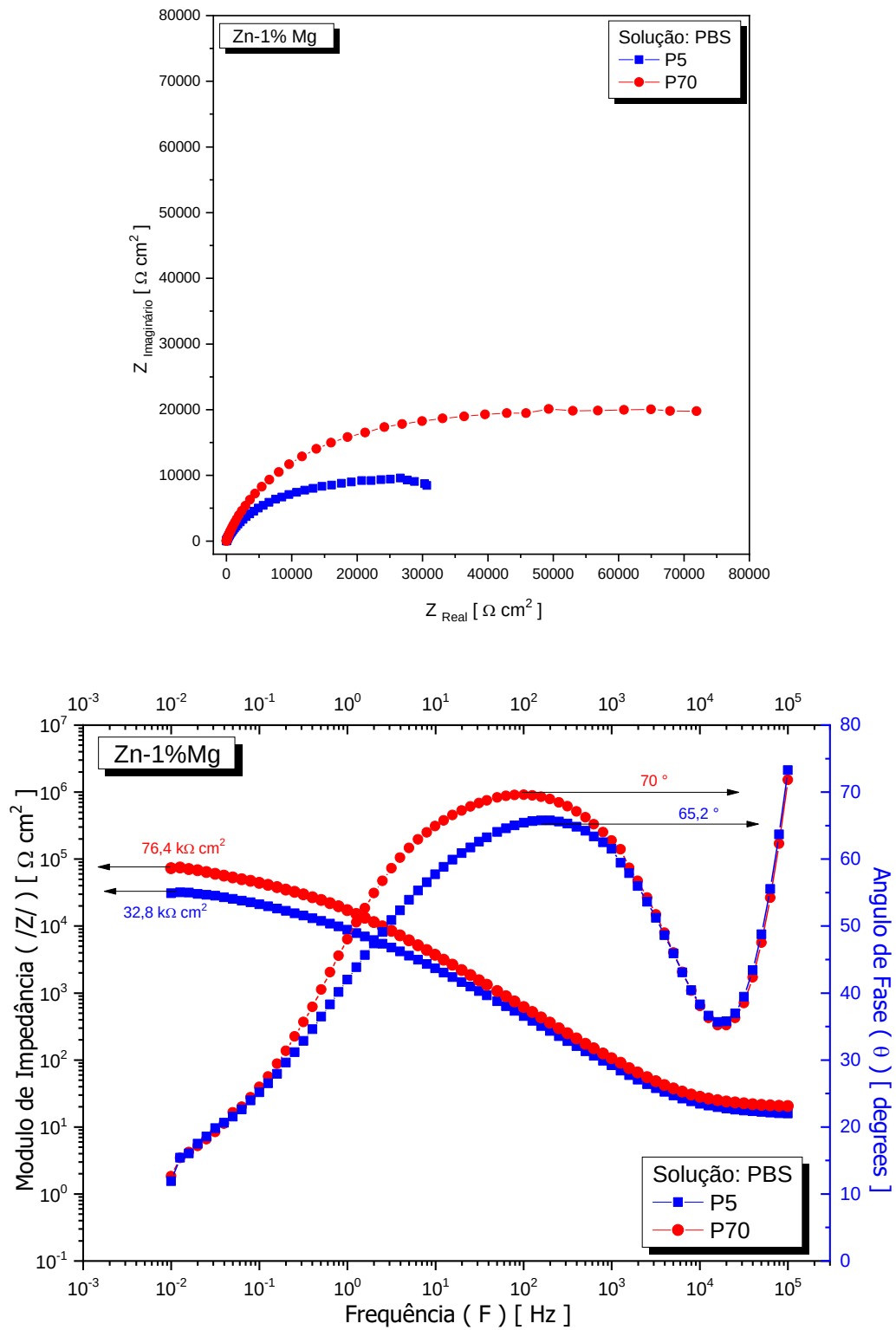
Dessa forma, os resultados de EIE indicaram que o Cu exerce um efeito microestruturalmente dependente na liga Zn-1%Mg. Em P5 mm, a adição de Cu aumentou o módulo de impedância e o ângulo de fase, sugerindo maior estabilidade eletroquímica. Em P70 mm, porém, o Cu reduziu drasticamente a impedância (ou seja, passou a oferecer menor oposição aos processos eletroquímicos que ocorrem na interface metal/eletrólito durante o ensaio de EIE) e o caráter capacitivo da interface, provavelmente devido à segregação composicional e à formação de micro células galvânicas entre matriz rica em Zn, regiões Zn-Mg e constituintes Cu-Zn. Portanto, a liga Zn-1%Mg-1%Cu não deve ser considerada genericamente mais resistente à corrosão que a Zn-1%Mg. A interpretação mais adequada é que a adição de Cu melhora a resposta eletroquímica apenas quando associada a uma microestrutura refinada e relativamente homogênea, enquanto prejudica o desempenho quando a solidificação favorece uma microestrutura grosseira e quimicamente segregada.

Ao integrar futuramente os modelos simulados por circuitos equivalentes, será possível aprofundar essa interpretação por meio da comparação entre parâmetros como R_s , R_{ct} , CPE_{dl} , R_f e CPE_f . Esses parâmetros permitirão distinguir se a resistência eletroquímica está sendo controlada predominantemente pela transferência de carga na interface metal/eletrólito, pela formação de uma camada de produtos de corrosão ou por processos acoplados envolvendo transporte iônico, heterogeneidade superficial e corrosão localizada. Assim, a análise conjunta entre EIE, microestrutura, DRX, EDS e circuitos equivalentes será fundamental para estabelecer uma correlação mais robusta entre solidificação, distribuição de fases e desempenho eletroquímico dessas ligas para aplicações biomédicas.

As curvas de polarização obtidas em PBS a 37 °C evidenciam que as ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu, Figuras 17 e 18, apresentam respostas eletroquímicas sensíveis tanto à composição química quanto à condição microestrutural, representada pelas posições P5 mm e P70 mm. A utilização de duas taxas de varredura teve como objetivo avaliar a sensibilidade cinética da resposta eletroquímica das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu em PBS. A taxa de 1 mV/s permitiu examinar

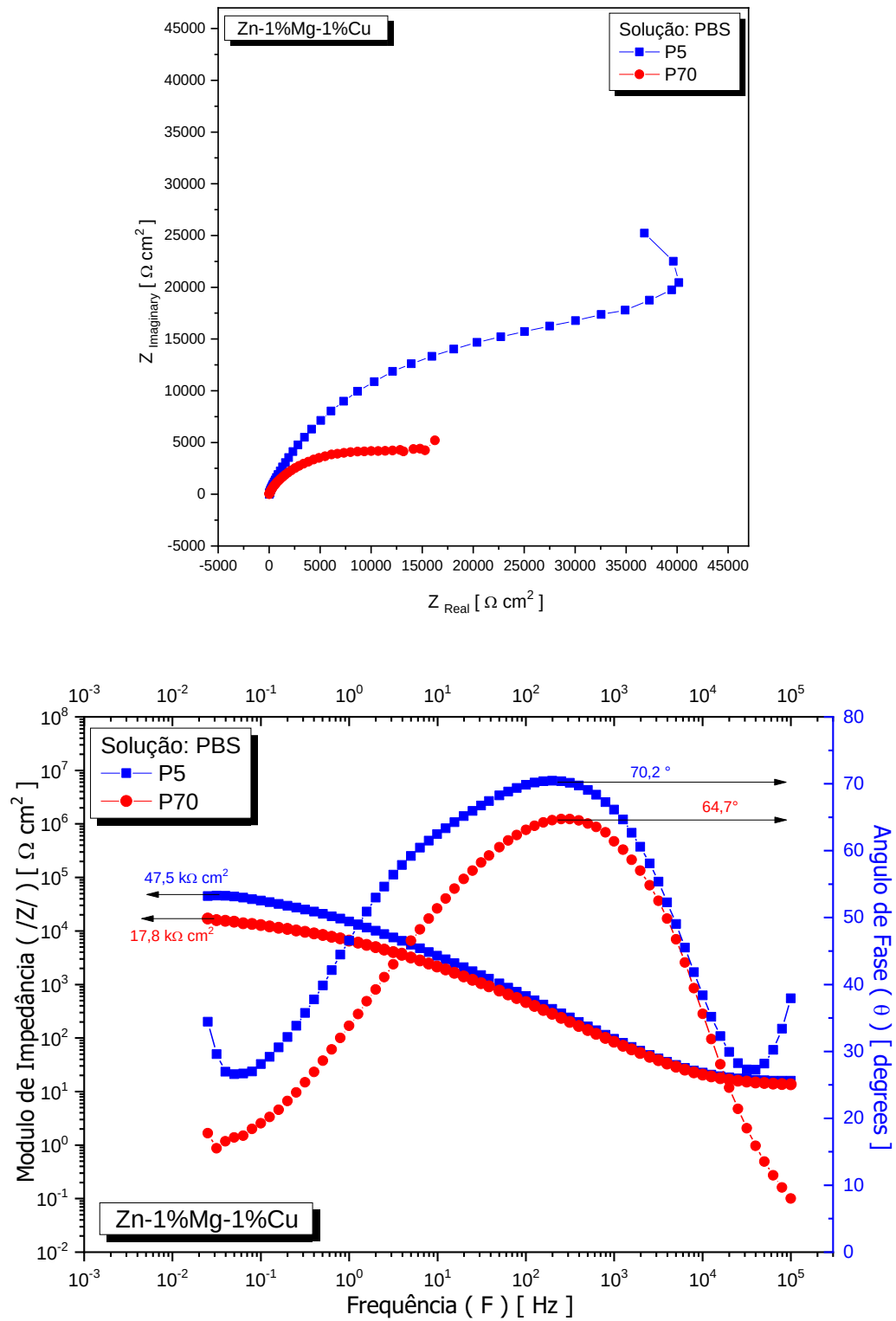
a resposta inicial da interface metal/eletrólito, minimizando parcialmente a modificação superficial durante o ensaio.

Figura 15 - Diagramas de impedância nas representações de Nyquist e de Bode (módulo e fase): Zn-1%Mg



Fonte: Autor

Figura 16 - Diagramas de impedância nas representações de Nyquist e de Bode (módulo e fase): Zn-1%Mg-1%Cu



Fonte: Autor

Por outro lado, a taxa de 0,167 mV/s, amplamente empregada em estudos de polarização de ligas à base de Zn, favoreceu uma condição mais próxima do regime quase estacionário, reduzindo as distorções nas inclinações de Tafel e permitindo uma estimativa mais criteriosa de E_{corr} e i_{corr} . A comparação entre as duas condições torna-se particularmente relevante para ligas biodegradáveis, nas quais a formação, dissolução e ruptura de produtos de corrosão podem ocorrer durante a própria varredura de potencial. Dessa forma, a análise em duas velocidades permitiu distinguir tendências eletroquímicas robustas de respostas dependentes do tempo, da microestrutura e da estabilidade da camada superficial formada em meio fisiológico simulado.

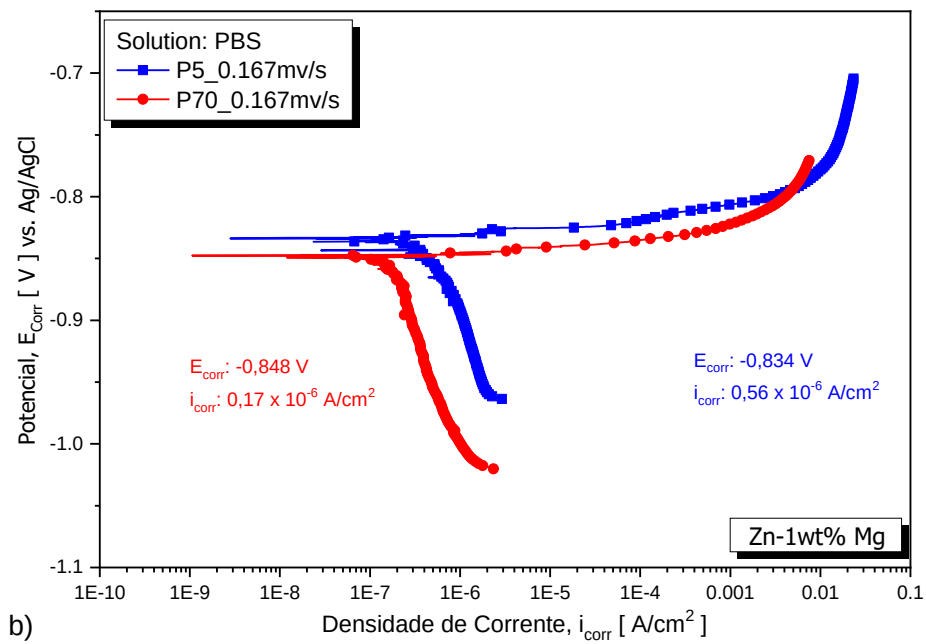
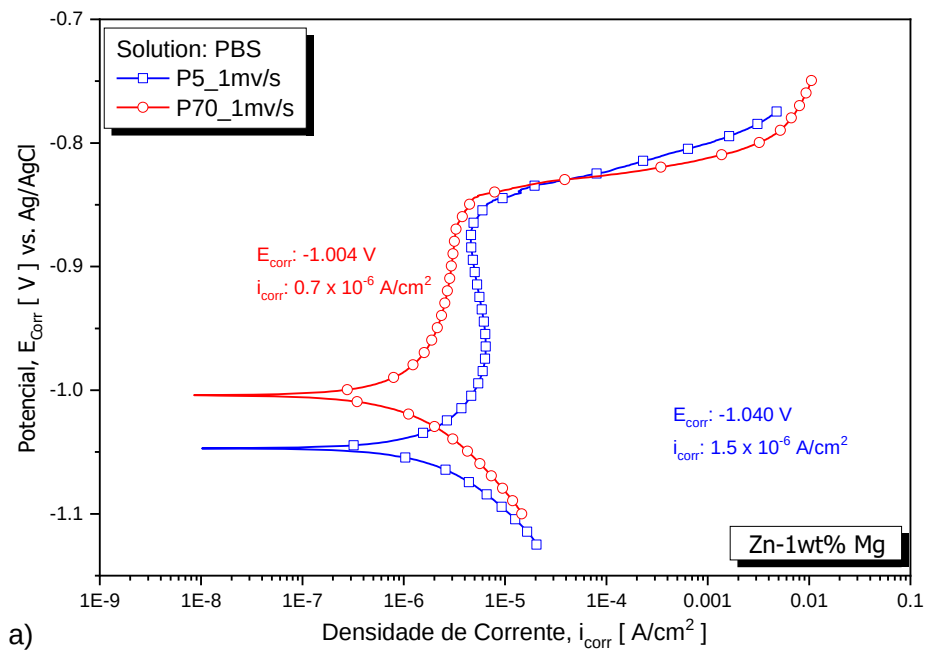
Para a liga Zn-1%Mg, na taxa de varredura de 1 mV/s, a condição P70 apresentou $E_{\text{corr}} = -1,004 \text{ V}$ e $i_{\text{corr}} = 0,7 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, enquanto P5 apresentou $E_{\text{corr}} = -1,040 \text{ V}$ e $i_{\text{corr}} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. A menor densidade de corrente de corrosão e o potencial ligeiramente mais nobre de P70 indicam menor cinética de dissolução anódica nessa condição. Esse comportamento corrobora diretamente os resultados de EIE, nos quais P70 também apresentou maior módulo de impedância em baixa frequência e maior arco capacitivo. Assim, para a liga binária, os resultados de polarização e EIE convergem para indicar que a condição microestrutural mais grosseira apresentou maior resistência eletroquímica em PBS. Essa resposta da liga Zn-1%Mg deve ser interpretada à luz da microestrutura formada durante a solidificação. As ligas Zn-Mg solidificadas direcionalmente apresentam matriz rica em Zn e regiões interdendríticas contendo constituintes eutéticos $\text{Zn-Zn}_{11}\text{Mg}_2$ e $\text{Zn-Zn}_2\text{Mg}$, sendo a escala microestrutural diretamente dependente da taxa de resfriamento e da velocidade de solidificação (VIDA *et al.*, 2016). Em P5, a maior taxa de resfriamento promove menor espaçamento dendrítico secundário e maior densidade de interfaces entre matriz rica em Zn e regiões interdendríticas contendo Mg. Embora o refinamento microestrutural seja frequentemente benéfico para propriedades mecânicas, a corrosão em ligas Zn-Mg pode ser intensificada quando há maior densidade de interfaces eletroquimicamente ativas. Estudos anteriores mostram que a ação corrosiva em ligas Zn-Mg pode se iniciar preferencialmente em

intermetálicos e regiões eutéticas/interdendríticas, o que sustenta a maior i_{corr} observada para P5 na condição de 1 mV/s (VIDA *et al.*, 2019c) (VIDA *et al.*, 2023a).

Quando a taxa de varredura é reduzida para 0,167 mV/s, a liga Zn-1%Mg apresenta uma aproximação entre as respostas de P5 e P70. Nessa condição, P5 apresentou $E_{\text{corr}} = -0,834 \text{ V}$ e $i_{\text{corr}} = 0,56 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, enquanto P70 apresentou $E_{\text{corr}} = -0,848 \text{ V}$ e $i_{\text{corr}} = 0,71 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. A redução da taxa de varredura deslocou os potenciais para valores mais positivos e reduziu a diferença entre as densidades de corrente, sugerindo que o maior tempo de exposição durante o ensaio permitiu a evolução de produtos de corrosão sobre a superfície. Essa interpretação é coerente com a literatura sobre ligas Zn-Mg, na qual a formação de produtos parcialmente protetores, como MgO e Mg(OH)_2 , pode retardar os processos corrosivos em meio aquoso (VIDA *et al.*, 2019c). Portanto, na liga binária, a polarização em menor taxa de varredura sugere uma interface mais dinâmica, na qual dissolução e formação de produtos de corrosão ocorrem simultaneamente, reduzindo a diferença inicial entre as condições P5 e P70.

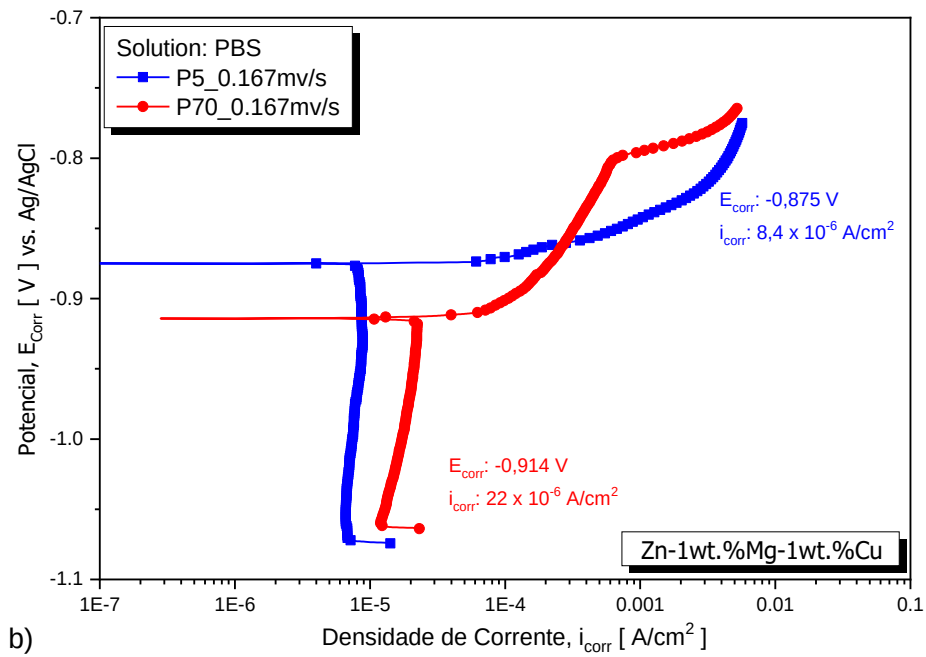
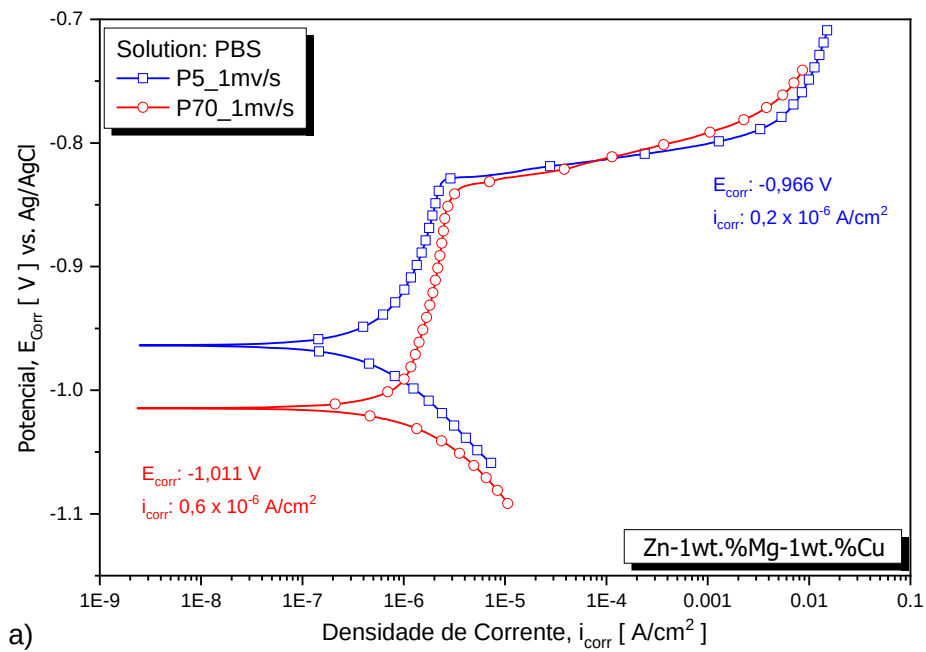
Para a liga Zn-1%Mg-1%Cu, os resultados obtidos a 1 mV/s mostram que a condição P5 apresentou a melhor resposta inicial: $E_{\text{corr}} = -0,986 \text{ V}$ e $i_{\text{corr}} = 0,2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, em comparação com $E_{\text{corr}} = -1,011 \text{ V}$ e $i_{\text{corr}} = 0,6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ para P70. Esse resultado também corrobora a análise de EIE, na qual a condição P5 da liga ternária apresentou maior impedância e maior ângulo de fase do que P70. A melhora observada em P5 pode ser associada à microestrutura mais refinada, que tende a distribuir de forma mais homogênea os constituintes ricos em Mg e Cu, reduzindo a severidade dos acoplamentos micro galvânicos localizados. Esse comportamento está de acordo com trabalhos que mostram que a distribuição da fase secundária e a homogeneização microestrutural são determinantes para produzir degradação mais uniforme em ligas Zn-Mg voltadas a aplicações biodegradáveis (GONG *et al.*, 2015b) (MOSTAED *et al.*, 2016).

Figura 17 - Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Zn-1%Mg, realizadas com taxas de varredura de: a) 1 mV/s e b) 0,167 mV/s



Fonte: Autor

Figura 18 - Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Zn-1%Mg-1%Cu, realizadas com taxas de varredura de: a) 1 mV/s e b) 0,167 mV/s



Fonte: Autor

Entretanto, a resposta da liga Zn-1%Mg-1%Cu em 0,167 mV/s exige uma interpretação mais criteriosa. Nessa taxa, P5 apresentou $E_{\text{corr}} = -0,875 \text{ V}$, mais nobre que P70, porém com $i_{\text{corr}} = 8,4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, valor muito superior ao de P70, que apresentou $E_{\text{corr}} = -0,914 \text{ V}$ e $i_{\text{corr}} = 0,22 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Esse resultado demonstra que um potencial de corrosão mais positivo não significa, necessariamente, maior resistência à corrosão. No caso da liga ternária P5, a elevada densidade de corrente em varredura lenta pode indicar instabilidade da camada superficial, ativação progressiva da interface ou ruptura localizada de produtos de corrosão durante o ensaio. A literatura sobre ligas Zn-Cu mostra que o teor local de Cu, a macro segregação, a micro segregação e o espaçamento celular atuam de forma interdependente no comportamento eletroquímico, podendo tanto favorecer uma distribuição protetora quanto intensificar pares galvânicos locais (OSÓRIO *et al.*, 2012) (MIRANDA *et al.*, 2025). Portanto, a presença de Cu na liga ternária deve ser discutida como elemento que aumenta a complexidade eletroquímica da microestrutura, e não como adição genericamente benéfica.

De forma integrada, os resultados de polarização linear/potenciodinâmica e EIE indicaram que a resistência à corrosão dessas ligas é controlada pela combinação entre λ_2 , distribuição das regiões interdendríticas, micro segregação de Mg e Cu, presença de fases Zn-Mg e Cu-Zn, e estabilidade dos produtos de corrosão formados em PBS. Na liga Zn-1%Mg, P70 apresentou melhor resposta inicial em 1 mV/s e maior impedância, sugerindo menor atividade eletroquímica global. Na liga Zn-1%Mg-1%Cu, P5 apresentou melhor desempenho em EIE e na polarização a 1 mV/s, mas sua elevada i_{corr} em 0,167 mV/s indica que a interface pode se tornar instável sob exposição eletroquímica mais prolongada. Assim, a adição de Cu apresentou um efeito dual: pode favorecer a resposta eletroquímica quando associada a uma microestrutura refinada e relativamente homogênea, mas pode intensificar processos de dissolução localizada quando há segregação composicional e acoplamento micro galvânico. Para aplicações biomédicas, essa distinção é fundamental, pois ligas biodegradáveis devem apresentar não apenas baixa taxa média de corrosão, mas também degradação controlada e suficientemente uniforme para preservar a integridade mecânica temporária do implante (GONG *et al.*, 2015b) (MOSTAED *et al.*, 2016).

4.5 Comportamento Tribológico

A estimativa das pressões de contato foi realizada com base na teoria de Hertz, amplamente empregada para descrever contatos elásticos entre corpos curvos ou entre um corpo curvo e uma superfície plana. No presente caso, o contato tribológico foi estabelecido entre uma esfera de alumina com diâmetro de 3 mm e a superfície plana das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu. Essa abordagem permitiu estimar o raio da área real de contato, a pressão média, a pressão máxima e o recuo elástico gerado pela aplicação da carga normal. Esses parâmetros são fundamentais para interpretar a severidade mecânica imposta à superfície durante o ensaio de desgaste recíproco.

A formulação hertziana, em sua forma clássica, considera materiais homogêneos, isotrópicos e elasticamente deformáveis, sem considerar explicitamente os efeitos de rugosidade superficial, atrito tangencial ou plasticidade localizada. Ainda assim, sua aplicação é relevante como aproximação inicial para comparar as condições de contato impostas às diferentes amostras, especialmente porque permite relacionar a carga normal aplicada à pressão máxima desenvolvida na interface. Em sistemas tribológicos, o aumento da pressão de contato pode intensificar a deformação plástica superficial, a nucleação de trincas, o destacamento de partículas, a formação de detritos e a transição entre mecanismos de desgaste adesivo, abrasivo, oxidativo ou por fadiga superficial.

Para o contato entre uma esfera e uma superfície plana, o módulo elástico reduzido ou efetivo, E' , é dado pela Equação 2:

$$\frac{1}{E'} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (\text{Eq. 2})$$

em que E_1 e E_2 são os módulos de Young da esfera e da amostra, respectivamente, enquanto ν_1 e ν_2 correspondem aos respectivos coeficientes de Poisson. O raio equivalente de curvatura, R' , para o contato entre esfera e plano é definido por:

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (\text{Eq. 3})$$

Como a superfície da amostra é considerada plana, $R_2 \rightarrow \infty$, portanto:

$$R' = R_1 \quad (\text{Eq. 4})$$

O raio de contato hertziano, a , é então calculado por:

$$a = \left(\frac{3FR'}{4E'} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq. 5})$$

em que F é a carga normal aplicada. A área de contato é dada por:

$$A = \pi a^2 \quad (\text{Eq. 6})$$

A pressão média de contato, p_m , pode ser obtida por:

$$p_m = \frac{F}{\pi a^2} \quad (\text{Eq. 7})$$

enquanto a pressão máxima de contato, p_{max} , localizada no centro da região de contato, é expressa por:

$$p_{max} = \frac{3F}{2\pi a^2} \quad (\text{Eq. 8})$$

ou, de forma equivalente:

$$p_{max} = 1,5p_m \quad (\text{Eq. 9})$$

O recuo elástico, δ , associado à deformação normal no contato, pode ser estimado por:

$$\delta = \frac{a^2}{R'} \quad (\text{Eq. 11})$$

e a rigidez normal de contato, CS , pode ser aproximada por:

$$CS = 2E'a \quad (\text{Eq. 12})$$

Com base nessas equações, foram calculados os parâmetros hertzianos para as cargas de 0,3 N, 0,5 N e 0,75 N, conforme apresentado na Tabela 3. As pressões máximas de contato estimadas variaram de aproximadamente 0,25 GPa a 0,34 GPa, indicando aumento progressivo da severidade mecânica com a elevação da carga normal. Esses valores fornecem uma referência quantitativa importante para interpretar os resultados de coeficiente de atrito, perda de massa, taxa de desgaste e morfologia das trilhas observadas nas Figuras 19 a 24.

Tabela 3 - Valores máximos de pressão de contato calculados utilizando as equações de Hertz

Carga (N)	E' (GPa)	δ ($\times 10^{-3}$ m)	a ou r ($\times 10^{-5}$ m)	CS ($\times 10^6$ N/m)	p_m (GPa)	$p_{m\text{áx}}$ (GPa)
0,3	166,6	0,02	1,59	3,97	0,17	0,25
0,5	166,6	0,16	1,89	4,71	0,20	0,30
0,75	166,6	0,21	2,16	5,39	0,23	0,34

Fonte: Autor

Em que E' é o módulo de Young efetivo ou reduzido, δ é o recuo elástico, a ou r é o raio de contato hertziano, CS é a rigidez normal de contato, p_m é a pressão média de contato e p_{max} é a pressão máxima de contato.

Os ensaios de desgaste a seco foram conduzidos em movimento alternado, utilizando esfera de alumina como contra corpo, com o objetivo de avaliar a resposta tribológica das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu sob diferentes condições de carga e distância de deslizamento. A análise comparativa foi realizada considerando o coeficiente de atrito, a morfologia das trilhas, os perfis obtidos por microscopia

confocal, as imagens de MEV, a análise química por EDS, a perda de massa e a taxa específica de desgaste. Esse conjunto de resultados permitiu correlacionar o comportamento tribológico das ligas com a composição química, a posição de extração das amostras no lingote e a microestrutura resultante da solidificação unidirecional.

A Figura 19 apresenta os resultados de desgaste a seco da liga Zn-1%Mg nas posições P5 mm e P70 mm. As curvas de COF indicam um aumento rápido do coeficiente de atrito nos instantes iniciais do ensaio, seguido de oscilações associadas ao regime de deslizamento estabelecido. Esse comportamento sugere um estágio inicial de acomodação da superfície, com a remoção de asperezas, a formação de detritos e a progressiva modificação da interface de contato. Os perfis confocais e as imagens tridimensionais da trilha evidenciam a formação de sulcos contínuos e relativamente profundos, compatíveis com mecanismos de desgaste abrasivo por micro corte e micro riscamento. As imagens de MEV apresentadas na mesma figura confirmam a presença de riscos paralelos à direção de deslizamento, além de regiões com deformação plástica localizada, indicando que o desgaste da liga Zn-1%Mg envolve contribuição simultânea de abrasão e adesão.

Na comparação entre as posições da liga Zn-1%Mg, observa-se na Figura 19 que a amostra P5 mm apresenta trilha de desgaste mais larga e marcada, com maior evidência de sulcamento e deformação superficial. A condição P70 mm, embora ainda apresente riscos paralelos e sinais de arraste de material, mostra uma trilha mais regular em parte da região desgastada. Essa diferença sugere que a condição microestrutural associada à posição P70 mm pode ter favorecido maior resistência local à remoção de material, possivelmente devido à maior redistribuição de soluto e à presença mais expressiva de constituintes interdendríticos capazes de dificultar a deformação plástica superficial.

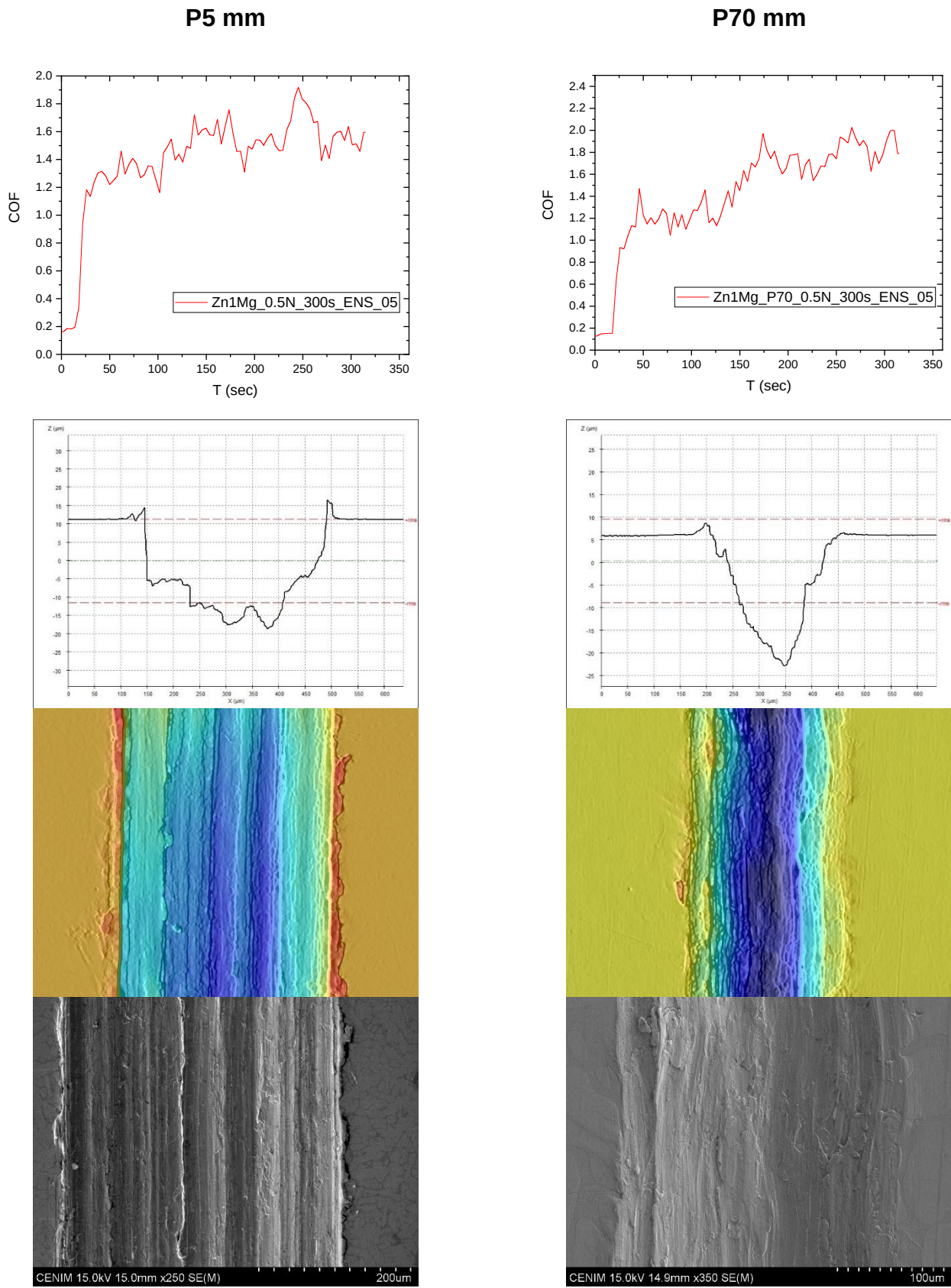
A Figura 20 apresenta os resultados correspondentes para a liga Zn-1%Mg-1%Cu. Em comparação à liga binária, as curvas de COF mostram menores valores médios, sobretudo para a condição P70 mm, indicando que a adição de Cu alterou favoravelmente a resposta ao deslizamento. As trilhas observadas por microscopia confocal e MEV também indicam sulcos orientados na direção do movimento,

característicos de desgaste abrasivo, porém com menor intensidade aparente de deformação plástica em algumas regiões. Esse comportamento sugere que a liga ternária apresenta maior resistência à remoção de material durante o contato com a esfera de alumina, o que pode ser associado ao aumento de dureza, à modificação da composição das regiões interdendríticas e à maior resistência superficial promovida pela presença de Cu.

A análise das trilhas da liga Zn-1%Mg-1%Cu na Figura 20 também evidenciou diferenças relevantes entre P5 mm e P70 mm. A amostra P5 mm apresentou trilha mais contínua e sulcos mais bem definidos, enquanto a amostra P70 mm evidenciou regiões de desgaste mais heterogêneas, com concentração localizada de dano no centro da trilha. Essa heterogeneidade pode estar relacionada à microestrutura mais grosseira e à maior segregação de soluto na posição P70 mm. Ainda assim, os dados globais de COF, perda de massa e taxa de desgaste indicam que a liga contendo Cu apresentou desempenho tribológico superior à liga Zn-1%Mg nas condições avaliadas.

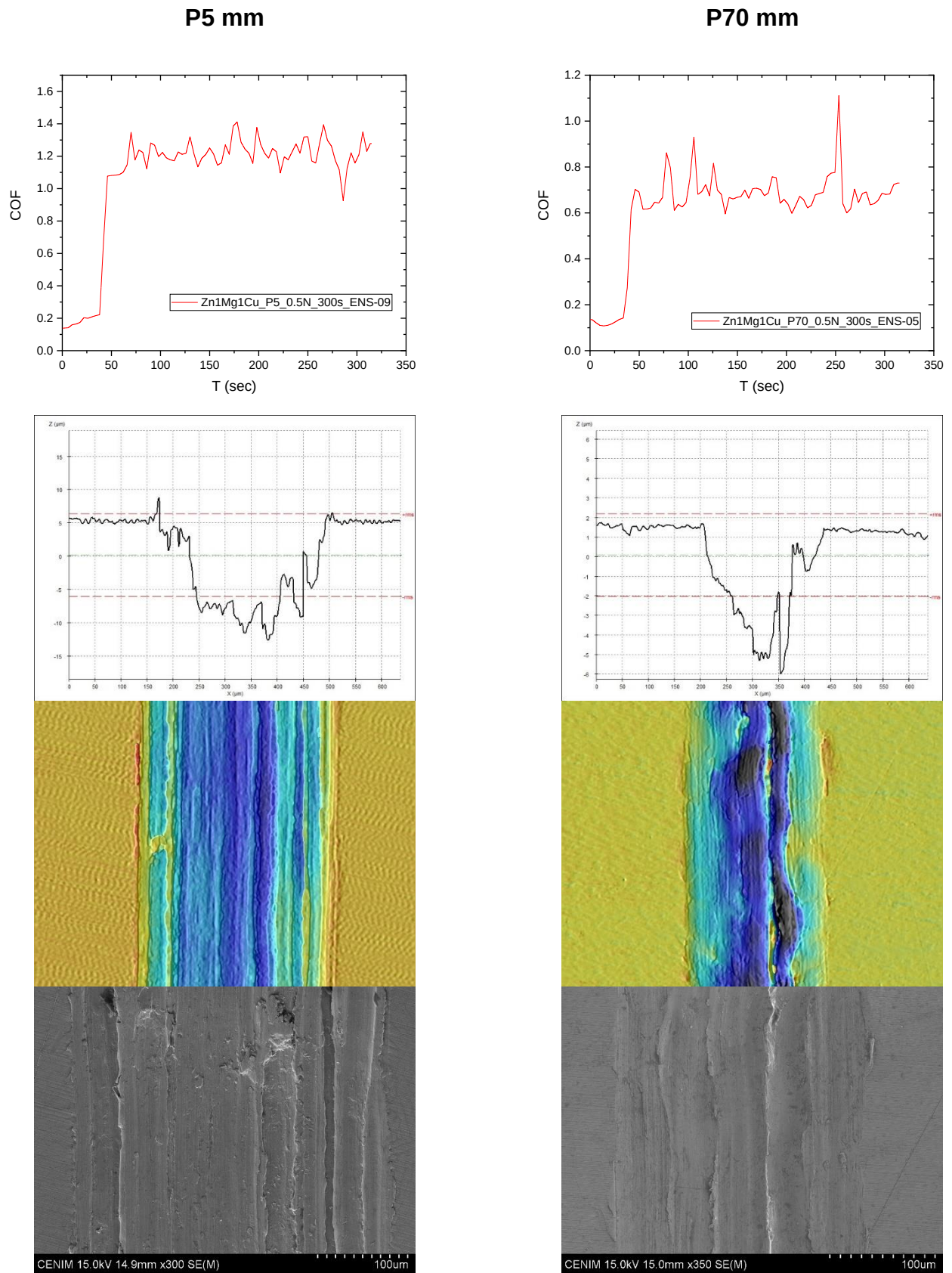
A Figura 21 apresenta as análises de MEV/EDS realizadas nas trilhas de desgaste das amostras P5 mm das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu. Para a liga Zn-1%Mg, Figura 21a, foram detectados Zn, Mg e O nas regiões analisadas. Para a liga Zn-1%Mg-1%Cu, Figura 21b, além de Zn, Mg e O, também foi identificada a presença de Cu na trilha. A detecção de oxigênio em ambas as ligas indica a ocorrência de oxidação superficial durante o deslizamento a seco. Entretanto, essa evidência deve ser interpretada com cautela: o EDS confirma a presença de oxigênio na superfície desgastada, mas não comprova, isoladamente, a formação de uma camada de óxido contínua, aderente e protetora. Assim, é mais adequado afirmar que produtos oxidados participam da resposta tribológica, podendo atuar como detritos compactados ou como partículas abrasivas de terceiro corpo, dependendo de sua estabilidade na interface.

Figura 19 - Resultados de desgaste a seco da liga Zn-1%Mg



Fonte: Autor

Figura 20 - Resultados de desgaste a seco da liga Zn-1%Mg-1%Cu

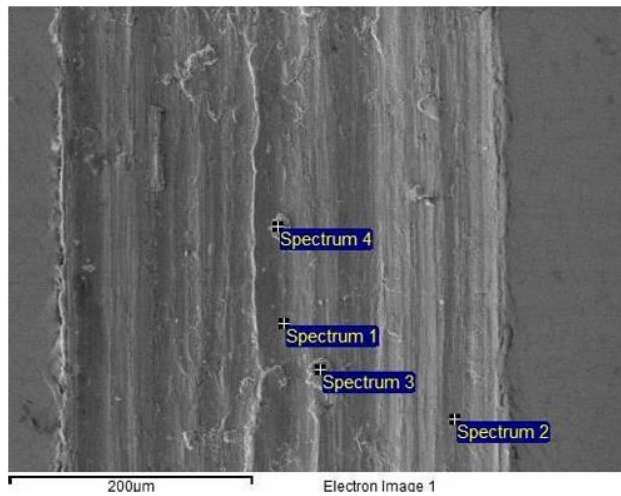


Fonte: Autor

Os resultados de coeficiente de atrito para todas as condições avaliadas são sintetizados na Figura 22. Na Figura 22a, observa-se a variação do COF em função da distância de deslizamento para carga constante de 0,5 N. A liga Zn-1%Mg apresentou os maiores valores de COF, principalmente na condição P5 mm, enquanto a liga Zn-1%Mg-1%Cu apresentou valores menores, com destaque para a condição P70 mm. Na Figura 22b, que apresenta o COF em função da carga para distância fixa de 1,2 m, a mesma tendência geral é observada: a adição de Cu reduz o coeficiente de atrito em relação à liga binária. Esse comportamento indica que a presença de Cu contribui para estabilizar a interface de deslizamento e reduzir a resistência ao movimento relativo entre a liga e a esfera de alumina.

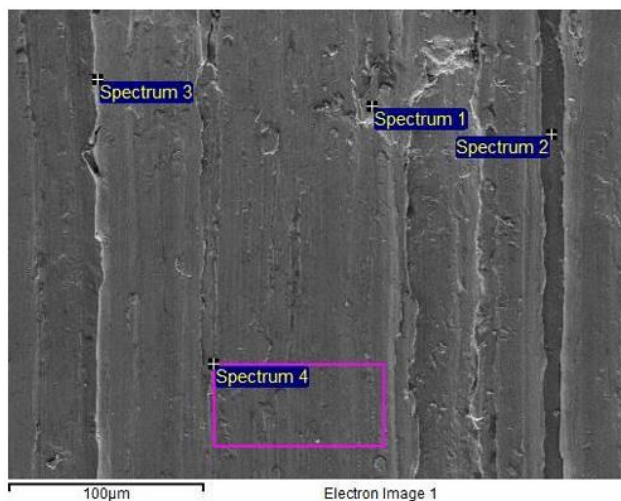
A perda de massa apresentada na Figura 23 acompanha, em linhas gerais, a tendência observada para o COF. Na Figura 23a, verifica-se um aumento progressivo da perda de massa à medida que aumenta a distância de deslizamento, comportamento esperado devido ao maior tempo de interação e ao maior trabalho mecânico aplicado à interface. A liga Zn-1%Mg P5 mm apresenta as maiores perdas, enquanto a liga Zn-1%Mg-1%Cu, especialmente na condição P70 mm, apresenta os menores valores. Na Figura 23b, observa-se que o aumento da carga também intensifica a perda de massa, confirmando que a severidade do contato influencia diretamente a remoção de material. A menor perda observada para a liga ternária reforça que a adição de Cu melhora a resistência ao desgaste a seco nas condições analisadas.

Figura 21 - Análise por MEV/EDS dos resultados de desgaste a seco para a amostra P5 mm de: a) liga Zn-1%Mg e b) liga Zn-1%Mg-1%Cu.



a)

Spectrum	O	Mg	Zn	Total
Spectrum 1	1.48	1.44	97.07	100.00
Spectrum 2	0.56	1.19	98.26	100.00
Spectrum 3	1.51	0.92	97.57	100.00
Spectrum 4	1.94	0.80	97.25	100.00



b)

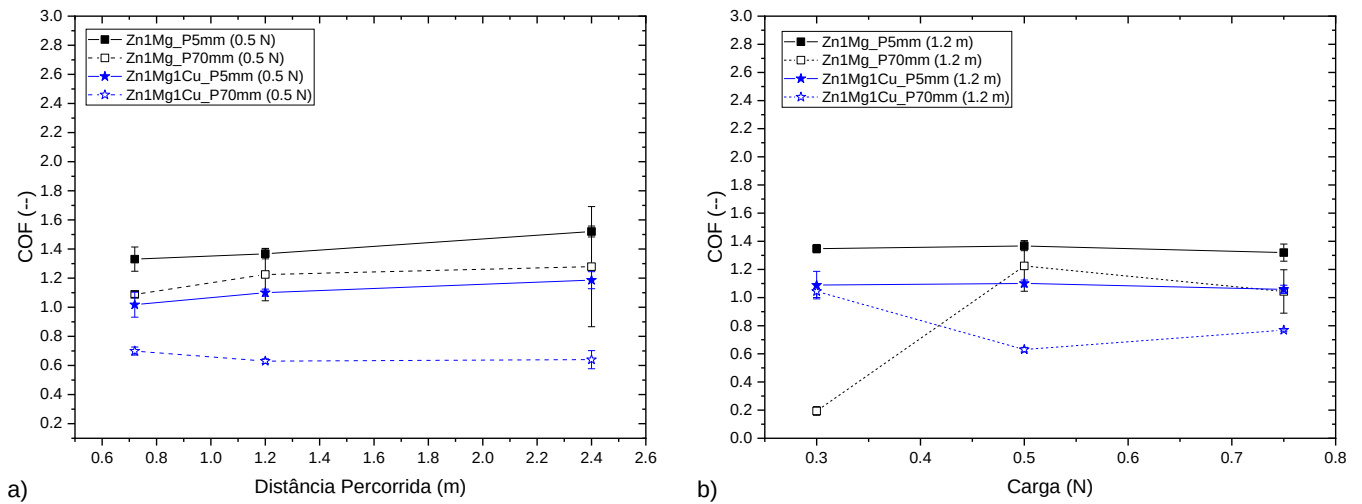
Spectrum	O	Mg	Cu	Zn	Total
Spectrum 1	1.90	1.97	0.79	95.34	100.00
Spectrum 2	1.18	1.87	2.05	94.91	100.00
Spectrum 3	3.51	3.39	1.40	91.71	100.00
Spectrum 4	1.35	1.54	1.94	95.18	100.00

Fonte: Autor

A Figura 24 apresenta a taxa específica de desgaste em função da distância de deslizamento e da carga aplicada. Na Figura 24a, observa-se que a taxa de desgaste da liga Zn-1%Mg é superior à da liga Zn-1%Mg-1%Cu, especialmente na condição P5 mm. A liga ternária P70 mm apresenta os menores valores ao longo das distâncias avaliadas. Na Figura 24b, a variação da taxa de desgaste com a carga confirma a maior suscetibilidade da liga Zn-1%Mg à remoção de material, enquanto a liga Zn-1%Mg-1%Cu apresenta comportamento mais estável e menor taxa de desgaste. Esses resultados indicam que a normalização pela carga e pela distância de deslizamento não elimina a diferença entre as ligas, o que demonstra que a

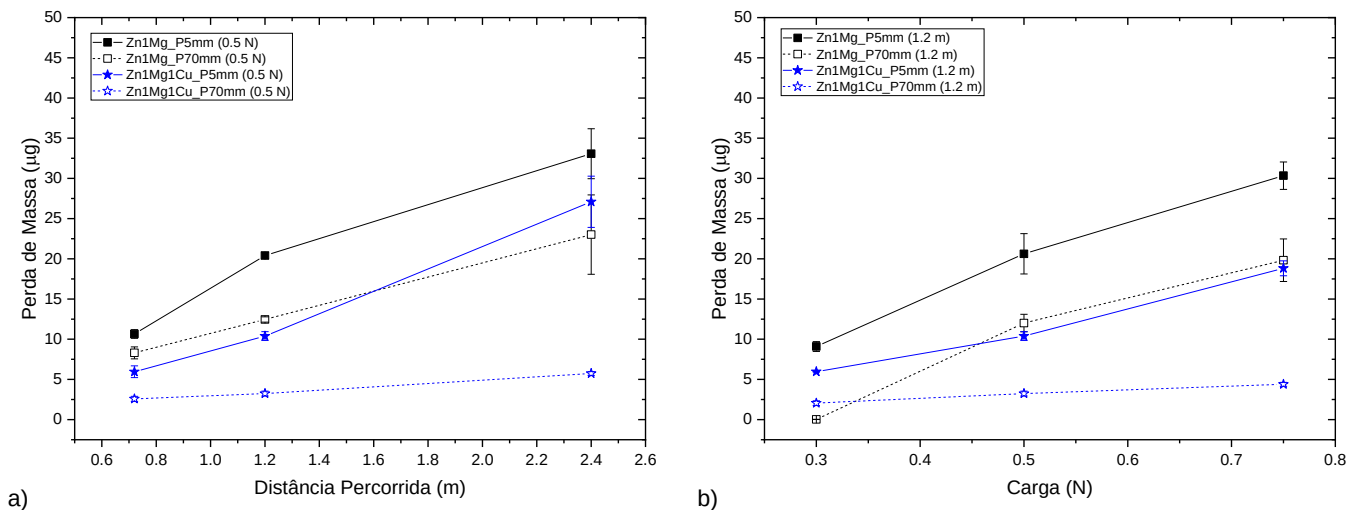
composição química e a microestrutura desempenham papel efetivo no controle do desgaste.

Figura 22 - Coeficiente de Atrito (COF) para todas as condições analisadas: a) COF vs Distância de Deslizamento, b) COF vs Carga



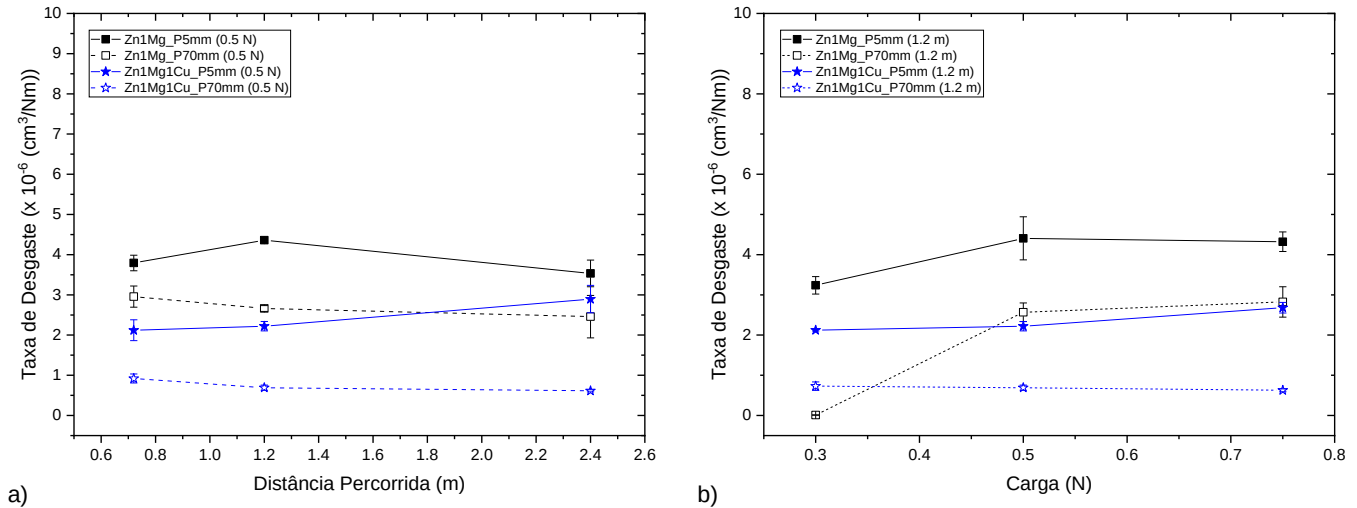
Fonte: Autor

Figura 23 - a) Perda de Massa (μg) vs Distância de Deslizamento, b) Perda de Massa (μg) vs Carga para todas as condições analisadas



Fonte: Autor

Figura 24 - a) Taxa de Desgaste vs Distância de Deslizamento, b) Taxa de Desgaste vs Carga para todas as condições analisadas



Fonte: Autor

De forma integrada, as Figuras 19 a 24 demonstram que a liga Zn-1%Mg-1%Cu apresentou desempenho tribológico superior ao da liga Zn-1%Mg em condição de desgaste a seco. Essa superioridade é evidenciada pela redução do COF, pela menor perda de massa e pela menor taxa específica de desgaste. O comportamento pode ser atribuído à combinação entre maior resistência superficial, menor deformação plástica localizada, alteração da composição das regiões interdendríticas e possível participação de produtos oxidados na interface de contato. As imagens de MEV e de confocal indicam que os mecanismos dominantes envolvem abrasão, adesão localizada e tribo-oxidação, e que a contribuição relativa de cada mecanismo depende da composição da liga e da posição de extração da amostra no lingote.

Portanto, os resultados indicam que a adição de 1%Cu à liga Zn-1%Mg melhora a resistência ao desgaste a seco, mas essa resposta deve ser interpretada em conjunto com os resultados microestruturais e eletroquímicos. A condição que favorece o menor desgaste não necessariamente corresponde à condição de maior estabilidade eletroquímica em PBS. Para aplicações biomédicas, essa distinção é

essencial, pois o desempenho em serviço dependerá da interação entre desgaste mecânico, corrosão e possível tribocorrosão. Assim, os resultados de desgaste a seco representam uma etapa importante de avaliação, mas estudos futuros em meio fisiológico simulado são necessários para quantificar as contribuições mecânicas, eletroquímicas e sinérgicas da degradação da liga Zn-1%Mg-1%Cu.

4.6 Síntese dos resultados

Abaixo nas tabelas Tabela 4 á 9 é apresentado a consolidação integrada dos resultados experimentais obtidos.

Tabela 4 - Síntese dos resultados da liga Zn-1%Mg-1%Cu nos ensaios tribológicos

Liga / Posição	COF (Atrito)	Perda de Massa (μg)	Taxa de Desgaste
Zn-1%Mg (P5)	$\approx 1,4$	≈ 20	$\approx 4,4$
Zn-1%Mg (P70)	$\approx 1,2$	≈ 13	$\approx 2,8$
Zn-1%Mg-1%Cu (P5)	$\approx 1,1$	≈ 11	$\approx 2,4$
Zn-1%Mg-1%Cu (P70)	$\approx 0,65$	≈ 3	$\approx 0,8$

Fonte: Autor

Tabela 5 - Síntese dos resultados dos ensaios de Polarização da liga Zn-1%Mg-1%Cu na taxa de varredura 1mV/s

Liga / Posição	E_{corr} (V)	i_{corr} (10^{-6} A/cm ²)	Observação
Zn-1%Mg (P5)	-1,040	1,5	Melhor desempenho global do estudo nesta taxa.
Zn-1%Mg (P70)	-1,004	0,7	
Zn-1%Mg-1%Cu (P5)	-0,986	0,2	
Zn-1%Mg-1%Cu (P70)	-1,011	0,6	

Fonte: Autor

Tabela 6 - Síntese dos resultados dos ensaios de Polarização da liga Zn-1%Mg-1%Cu na taxa de varredura 0,167 mV/s

Liga / Posição	E_{corr} (V)	i_{corr} (10 ⁻⁶ A/cm ²)	Observação
Zn-1%Mg (P5)	-0,834	0,56	
Zn-1%Mg (P70)	-0,848	0,17	
Zn-1%Mg-1%Cu (P5)	-0,875	8,4	Alta instabilidade; i_{corr} aumentou drasticamente.
Zn-1%Mg-1%Cu (P70)	-0,914	0,22	Resposta estável apesar do potencial menos nobre.

Fonte: Autor

Tabela 7 - Síntese dos resultados dos ensaios de tração das ligas binárias Zn-1%Cu, Zn-1%Mg e ternária Zn-1%Mg-1%Cu

Liga	UTS (MPa)	YS (MPa)	Alongamento (%)
Zn-1%Cu	100	66	3,0
Zn-1%Mg	145	109	1,0
Zn-1%Mg-1%Cu	179	131	0,4

Fonte: Autor

Tabela 8 - Síntese dos resultados do ensaio de microdureza Vickers liga binária Zn-1%Mg e liga ternária Zn-1%Mg-1%Cu

Liga	Posição P5 mm (Refinada)	Posição P70 mm (Grosseira)
Zn-1%Mg	~64 HV	~67 HV
Zn-1%Mg-1%Cu	~103 HV	~128 HV

Fonte: Autor

Tabela 9 - Síntese do desempenho da liga Zn-1%Mg-1%Cu nos ensaios de resistência mecânica, corrosão e tribológico

Aspecto	Melhor Condição	Observação
Resistência Mecânica	P5 (Refinada)	Apresentou o maior UTS (~193 MPa), associado ao refinamento microestrutural decorrente da maior taxa de resfriamento.
Microdureza	P70 (Grosseira)	Observou-se o maior endurecimento local (~128 HV), atribuído à segregação interdendrítica e maior fração de intermetálicos nesta posição.

Corrosão Inicial	P5 (Refinada)	Obteve a melhor resposta inicial em EIE ($\sim 47,5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), devido à distribuição mais homogênea do cobre.
Desgaste	P70 (Grosseira)	Apresentou o menor COF e taxa de desgaste global, sugerindo que a distribuição das fases em resfriamento lento favoreceu o suporte mecânico superficial.
Ductilidade	Severamente Limitada	O alongamento de apenas 0,4% torna o material inadequado para <i>stents</i> no estado bruto de solidificação, sendo mais promissor para scaffolds ortopédicos.

Fonte: Autor

5 DISCUSSÕES

Em síntese, a liga Zn-1%Mg-1%Cu apresentou desempenho tribológico superior em comparação à liga Zn-1%Mg na maior parte das condições avaliadas, conforme evidenciado pelos menores coeficientes de atrito, pela menor perda de material e pelas menores taxas específicas de desgaste. Esse comportamento pode ser associado ao aumento da resistência superficial promovido pela presença de Cu na matriz η -Zn, à modificação da composição das regiões interdendríticas e à maior resistência à deformação plástica durante o contato com a esfera de alumina. Além disso, a detecção de oxigênio nas trilhas de desgaste sugere a formação de produtos oxidados durante o deslizamento, que podem participar da interface como tribo-óxidos ou como detritos compactados. Esses produtos podem reduzir parcialmente o contato direto entre a liga metálica e o contra corpo cerâmico ou, quando fragmentados, atuar como partículas abrasivas de terceiro corpo.

O comportamento das amostras extraídas das posições P5 mm e P70 mm evidenciou que a resposta ao desgaste não é controlada exclusivamente pelo refinamento microestrutural. Embora P5 mm esteja associada a maiores taxas de resfriamento e menores espaçamentos dendríticos secundários, as amostras P70 mm apresentaram, em várias condições, menor COF e menor taxa de desgaste. Esse resultado sugere que a resistência ao desgaste depende da combinação entre escala dendrítica, redistribuição de soluto, fração e morfologia dos constituintes interdendríticos e dureza local. Assim, microestruturas mais grosseiras, formadas sob menores taxas de resfriamento, podem favorecer maior resistência à remoção de material quando associadas a uma distribuição de fases que aumenta o suporte mecânico da superfície durante o deslizamento.

A análise integrada dos resultados tribológicos, microestruturais e eletroquímicos reforça que a adição de Cu exerce um efeito dual na liga Zn-1%Mg. Por um lado, contribui para o endurecimento da matriz e para o aumento da resistência ao desgaste. Por outro, exige controle rigoroso das fases formadas e da micro segregação, uma vez que regiões enriquecidas em Cu ou constituintes Cu-Zn podem intensificar a formação de micro células galvânicas e modificar a estabilidade eletroquímica da interface metal/eletrólito em meio fisiológico simulado. Assim, o

benefício tribológico associado ao Cu deve ser analisado em conjunto com sua influência sobre a corrosão, especialmente em microestruturas mais grosseiras e quimicamente heterogêneas.

De forma geral, os resultados obtidos indicaram que a liga Zn-1%Mg-1%Cu, especialmente nas amostras solidificadas sob condições de maior taxa de resfriamento, apresentou potencial significativo para aplicações que demandam equilíbrio entre resistência mecânica, resistência ao desgaste e estabilidade eletroquímica relativa em meio fisiológico simulado. Esse comportamento está associado ao efeito combinado da adição de Cu, do refinamento microestrutural e da distribuição dos constituintes interdendríticos, aspectos fundamentais para o desenvolvimento de biomateriais metálicos biorreabsorvíveis com desempenho mecânico e degradação controlada.

5.1 Resistência Mecânica vs. Microestrutura

A Figura 25 apresenta a comparação dos resultados de microdureza Vickers e resistência à tração das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu, nas posições P5 mm e P70 mm. Observou-se que a adição de 1%Cu promoveu aumento expressivo da microdureza em ambas as condições analisadas, elevando os valores de aproximadamente 64 HV para 103 HV em P5 mm e de cerca de 67 HV para 128 HV em P70 mm. Esse incremento indica que o Cu contribuiu de forma efetiva para o endurecimento da liga, possivelmente por meio da combinação entre solução sólida na matriz η -Zn, formação de constituintes intermetálicos contendo Cu e Mg, e maior heterogeneidade microestrutural nas regiões interdendríticas. Embora a posição P5 mm esteja associada a maiores taxas de resfriamento e, portanto, a uma microestrutura mais refinada, o maior valor de microdureza observado em P70 mm para a liga Zn-1%Mg-1%Cu sugere que o endurecimento não foi controlado exclusivamente pelo refinamento dendrítico. Nesse caso, a redistribuição de soluto e a maior participação de fases intermetálicas nas regiões finais de solidificação

também podem ter contribuído para o aumento da resistência local à deformação plástica.

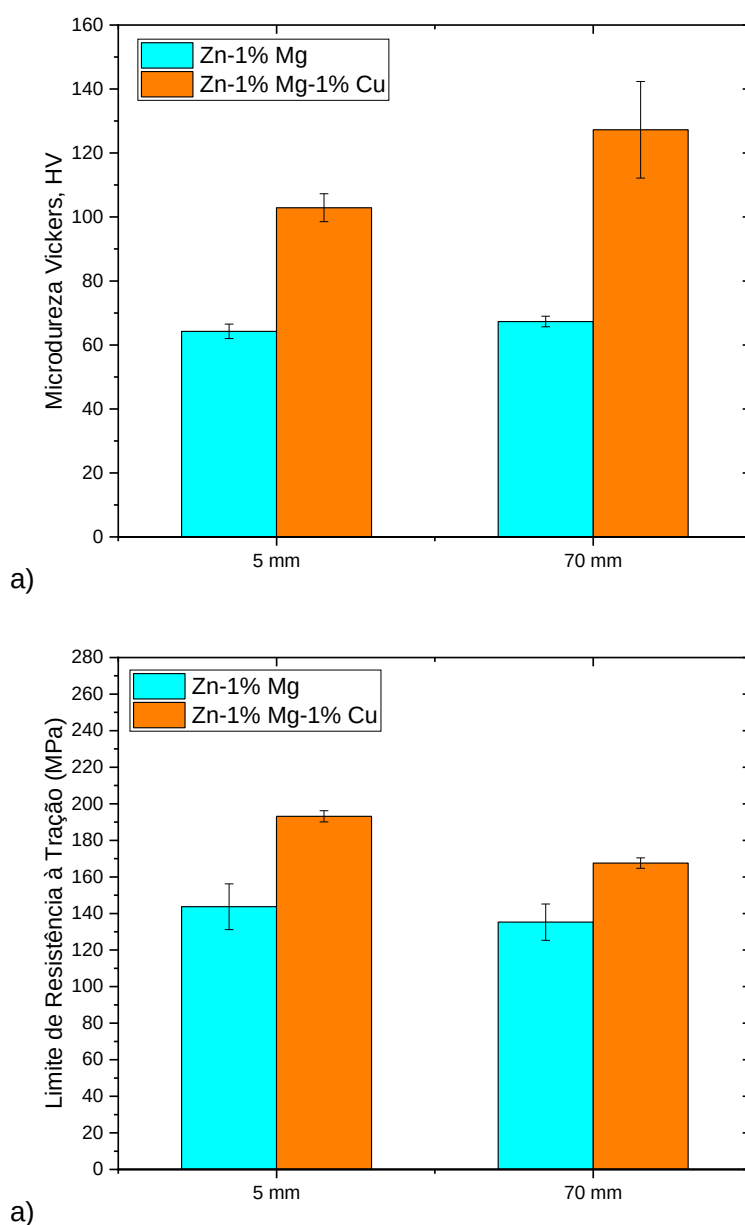
Comportamento semelhante foi observado nos ensaios de tração, nos quais a liga Zn-1%Mg-1%Cu apresentou valores superiores aos da liga Zn-1%Mg em ambas as posições avaliadas. Em P5 mm, a resistência à tração aumentou de aproximadamente 143 MPa para 193 MPa com a adição de Cu, enquanto em P70 mm o aumento foi de cerca de 136 MPa para 167 MPa. Esses resultados demonstram que o Cu exerce papel relevante no aumento da resistência mecânica da liga Zn-1%Mg, especialmente na condição de maior taxa de resfriamento. A resposta mais elevada em P5 mm pode ser associada ao efeito combinado do refinamento microestrutural, da menor escala dendrítica e da distribuição mais fina dos constituintes interdendríticos, que atuam como obstáculos ao movimento de discordâncias. Por outro lado, a redução da resistência à tração da liga Zn-1%Mg-1%Cu em P70 mm, apesar do maior valor de microdureza, indica que o aumento da fração ou do tamanho de fases intermetálicas pode favorecer o endurecimento local, mas também reduzir a capacidade de deformação homogênea e facilitar a nucleação de trincas durante o carregamento axial em tração.

Assim, os resultados da Figura 25 evidenciaram que a adição de 1%Cu melhora significativamente a resistência mecânica da liga Zn-1%Mg, mas seu efeito depende da condição microestrutural imposta pela solidificação. Em termos de *alloy design*, a condição P5 mm da liga Zn-1%Mg-1%Cu representa a combinação mais favorável entre refinamento microestrutural, aumento de dureza e maior resistência à tração. Já a condição P70 mm reforça que o endurecimento local promovido por soluto e fases intermetálicas não se traduz necessariamente em maior resistência global à tração, uma vez que microestruturas mais grosseiras e quimicamente heterogêneas podem atuar como regiões preferenciais para concentração de tensões e início de falha. Dessa forma, a presença de Cu é benéfica para o desempenho mecânico, mas seu aproveitamento depende do controle da taxa de resfriamento, da escala dendrítica e da distribuição das fases interdendríticas.

Conforme discutido por Tang *et al.* (TANG *et al.*, 2017a), a adição de Mg a ligas Zn-3%Cu extrudadas promove aumento expressivo da resistência mecânica. Para a

liga Zn-3%Cu-1%Mg, o limite de escoamento aumentou de 214 MPa para 427 MPa, correspondente a um incremento de 99,7%, enquanto o limite de resistência à tração atingiu 441 MPa. Esse ganho foi atribuído principalmente ao endurecimento por dispersão, associado à presença da fase intermetálica rígida Mg_2Zn_{11} . No entanto, esse aumento acentuado de resistência ocorreu à custa de severa perda de ductilidade, com alongamento de apenas 0,9%, evidenciando que o excesso de fases intermetálicas pode favorecer fratura frágil precoce.

Figura 25 - Teste mecânico: a) Teste de microdureza; b) Teste de tração



Fonte: Autor

Por outro lado, (NIU *et al.*, 2016) mostraram que a liga Zn-4%Cu extrudada apresentou melhor equilíbrio entre resistência e ductilidade, com limite de escoamento de 250 ± 10 MPa, resistência à tração de 270 ± 10 MPa e alongamento de 51 ± 2 %. Esse desempenho foi associado ao efeito combinado da adição de Cu e da extrusão a quente, que promove o refino de grão, fragmenta e redistribui a fase CuZn_5 e favorece a recristalização dinâmica. Assim, a comparação entre Zn-4%Cu e Zn-3%Cu-1%Mg evidencia que o aumento da resistência em ligas Zn-Cu-Mg deve ser analisado em conjunto com a manutenção da ductilidade, especialmente em aplicações cardiovasculares, nas quais a expansão do *stent* exige elevada deformabilidade.

Nesse contexto YANG *et al.* (2026) analisaram que métodos de pós-processamento, como extrusão a quente, laminação ou técnicas de deformação plástica severa (ECAP e HPT), apresentam elevado potencial para reconfigurar essa microestrutura por meio da fragmentação e redistribuição dos intermetálicos (Zn_2Mg , $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ e CuZn_5), promovendo sua transformação de uma rede contínua para partículas finas e dispersas na matriz de Zn. Essa reconfiguração microestrutural favorece o refinamento de grão, reduz a concentração de tensões locais e melhora significativamente a ductilidade, mantendo elevados níveis de resistência mecânica. Além disso, uma distribuição mais homogênea das fases secundárias tende a minimizar o acoplamento galvânico entre matriz e intermetálicos, contribuindo para uma degradação mais uniforme e maior resistência à corrosão. Dessa forma, estudos futuros envolvendo processamento termomecânico representam uma etapa essencial para ampliar o potencial de aplicação das ligas Zn-Mg-Cu como biomateriais metálicos biorreabsorvíveis.

TANG *et al.* (2017a) também destacaram que *stents* cardiovasculares biodegradáveis devem apresentar, em geral, limite de escoamento superior a 200 MPa e alongamento entre 15% e 18%. Nesse contexto, a liga Zn-4%Cu extrudada atende satisfatoriamente a esses requisitos, enquanto a liga Zn-3%Cu-1%Mg, apesar da elevada resistência mecânica, apresenta ductilidade insuficiente para esse tipo de aplicação. Esse contraste mostra que rotas termomecânicas adequadas podem melhorar simultaneamente a resistência e a plasticidade, mas que a fração, a

morfologia e a distribuição das fases intermetálicas precisam ser cuidadosamente controladas.

No caso da liga Zn-1%Mg-1%Cu analisada neste trabalho, os resultados obtidos na condição solidificada indicam aumento de microdureza e resistência à tração em relação à liga binária Zn-1%Mg. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito combinado do Cu em solução sólida na matriz η -Zn, à presença de fases Zn-Mg e Cu-Zn e à modificação das regiões interdendríticas. Entretanto, como a liga foi avaliada sem processamento termomecânico posterior, seu desempenho reflete diretamente a microestrutura bruta de solidificação, caracterizada por heterogeneidade química, segregação interdendrítica e distribuição não otimizada das fases secundárias.

Dessa forma, a comparação com as ligas extrudadas da literatura deve ser feita com cautela. A extrusão tende a transformar microestruturas dendríticas grosseiras em arranjos de grãos equiaxiais refinados, além de fragmentar e redistribuir intermetálicos, o que pode melhorar simultaneamente a resistência e a ductilidade. Já a solidificação transitória permite controlar a taxa de resfriamento e, conseqüentemente, a escala dendrítica e a distribuição eutética, mas não elimina completamente os defeitos típicos do processo de solidificação em metais. Por isso, a liga Zn-1%Mg-1%Cu deve ser interpretada como uma composição promissora, mas ainda dependente de rotas posteriores de processamento para aplicações que exijam elevada ductilidade.

Assim, a liga Zn-1%Mg-1%Cu representa uma alternativa intermediária entre as ligas Zn-Cu mais dúcteis e as Zn-Cu-Mg de alta resistência e baixa ductilidade. Na condição solidificada, seu potencial parece mais compatível com aplicações biomédicas biorreabsorvíveis que demandem resistência moderada, como suportes ósseos porosos ou *scaffolds*, nos quais a exigência de deformação plástica é menos severa do que em *stents* cardiovasculares. Para aplicações em *stents*, seria necessário investigar rotas como extrusão, laminação, trefilação ou tratamentos termomecânicos, capazes de refinar a microestrutura, redistribuir fases intermetálicas e otimizar a relação entre resistência mecânica, ductilidade e estabilidade em meio fisiológico.

5.2 Comportamento à Corrosão vs. Microestrutura

O módulo de impedância obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) representa a oposição global da interface metal/eletrólito aos processos eletroquímicos associados à corrosão. Em baixas frequências, onde a resposta está mais diretamente relacionada aos fenômenos interfaciais lentos, valores mais elevados de $|Z|$ indicam maior resistência eletroquímica, geralmente associada à menor facilidade para transferência de carga, maior estabilidade da camada de produtos de corrosão e menor cinética de dissolução anódica. Essa interpretação é coerente com estudos em ligas Zn-Cu-Mg, nos quais a redução do diâmetro dos arcos capacitivos e a diminuição dos valores de impedância em baixa frequência foram associadas à menor resistência à corrosão, especialmente com o aumento do teor de Mg (TANG *et al.*, 2017a). De modo complementar, os parâmetros obtidos por circuitos equivalentes, como resistência do eletrólito, resistência do filme, capacitância não ideal e resistência à transferência de carga, auxiliam na distinção entre a contribuição da camada superficial e os processos que ocorrem diretamente na interface metal/eletrólito (TANG *et al.*, 2017a) (OSÓRIO *et al.*, 2012).

Para as ligas analisadas neste trabalho, os resultados de EIE indicaram que a resposta eletroquímica não depende exclusivamente da composição nominal, mas da combinação entre composição, condição de solidificação, escala microestrutural e distribuição local das fases. A liga Zn-1%Mg apresentou $|Z|$ em baixas frequências de aproximadamente $32,8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ em P5 mm e $76,4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ em P70 mm, com ângulos máximos de fase próximos de 65° e 70° , respectivamente. Esses resultados sugerem maior resistência eletroquímica da condição P70 mm para a liga binária. Embora essa condição apresente microestrutura mais grosseira, a menor densidade de interfaces interdendríticas por unidade de área pode ter reduzido o número de sítios eletroquimicamente ativos, diminuindo a intensidade global dos acoplamentos microgalvânicos entre a matriz η -Zn e os constituintes Zn-Mg.

A literatura sobre ligas Zn-Mg mostra que a interpretação da corrosão nesses sistemas exige cautela, pois o refinamento microestrutural, embora geralmente benéfico para as propriedades mecânicas, não implica necessariamente maior

resistência à corrosão. Em ligas Zn-Mg, a microestrutura é frequentemente constituída por matriz rica em Zn e regiões interdendríticas contendo fases intermetálicas ou misturas eutéticas do sistema Zn-Mg, como $Mg_2Zn_{11}/Zn_{11}Mg_2$ e $Zn_2Mg/MgZn_2$ (VIDA *et al.*, 2017); (VIDA *et al.*, 2019c). Essas fases apresentam comportamento eletroquímico distinto da matriz rica em Zn e podem atuar como regiões preferenciais para o início da corrosão localizada. Estudos prévios indicaram que a corrosão em ligas Zn-Mg pode ocorrer preferencialmente nas regiões interdendríticas/eutéticas, sendo controlada pela fração, morfologia e distribuição dos intermetálicos, além da escala microestrutural definida pelas condições de solidificação (VIDA *et al.*, 2017) ;(VIDA *et al.*, 2019c);(VIDA *et al.*, 2023a).

A adição de 1%Cu à liga Zn-1%Mg alterou significativamente essa tendência. Na condição P5 mm, a liga ternária apresentou $|Z|$ de aproximadamente $47,5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ e ângulo de fase próximo de 74° , valores superiores aos observados para a liga binária na mesma posição. Esse comportamento indica que, sob resfriamento mais rápido e menor espaçamento dendrítico secundário, a presença de Cu pode favorecer uma resposta eletroquímica mais capacitiva e uma interface metal/eletrólito mais resistente. Essa melhora pode estar associada à distribuição mais refinada dos constituintes ricos em Cu e Mg, reduzindo a severidade dos acoplamentos microgalvânicos localizados. Resultados semelhantes são discutidos para ligas Zn-Cu, nas quais o controle da distribuição do Cu e da escala celular é determinante para a resistência à corrosão (MIRANDA *et al.*, 2025) ;(VIDA *et al.*, 2019b).

Entretanto, na condição P70 mm, a adição de Cu teve efeito oposto. A liga Zn-1%Mg-1%Cu apresentou $|Z|$ próximo de $17,8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ e ângulo de fase de aproximadamente 61° , valores substancialmente inferiores aos obtidos para a liga Zn-1%Mg na mesma posição. Essa redução da impedância indica menor resistência eletroquímica da interface e maior facilidade para a ocorrência dos processos corrosivos em PBS. A caracterização microestrutural permite associar esse comportamento à microestrutura mais grosseira, à maior segregação interdendrítica de Mg e Cu e à presença de constituintes Cu-Zn. Em ligas Zn-Cu, já foi demonstrado que a micro segregação de Cu e o espaçamento celular atuam de forma interdependente sobre a corrosão, uma vez que regiões enriquecidas em Cu podem atuar como áreas catódicas, enquanto regiões empobrecidas em Cu ou enriquecidas

em Zn tornam-se preferencialmente anódicas (MIRANDA *et al.*, 2025) ;(VIDA *et al.*, 2019b).

Esse ponto é fundamental para evitar uma interpretação simplificada do papel do Cu. Em ligas binárias Zn-Cu processadas por extrusão, a fase CuZn_5 pode estar associada a degradação relativamente uniforme e lenta, pois a diferença de potencial entre essa fase e a matriz de Zn não necessariamente gera micro células severas quando a microestrutura é refinada e homogeneizada (NIU *et al.*, 2016) (TANG *et al.*, 2017b). No entanto, em ligas ternárias Zn-Cu-Mg, a presença simultânea de fases Cu-Zn e Mg-Zn aumenta a complexidade eletroquímica da superfície. Tang *et al.* observaram que a adição de Mg à liga Zn-3%Cu levou à formação de $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, ao aumento progressivo das taxas de corrosão e à diminuição dos valores de impedância com o aumento do teor de Mg, indicando redução da efetividade protetora do filme superficial (TANG *et al.*, 2017a). Portanto, no presente caso, o Cu pode ser benéfico quando distribuído de forma fina e relativamente homogênea, como em P5 mm, mas pode se tornar prejudicial quando associado à segregação interdendrítica e à formação de regiões multipotenciais, como em P70 mm.

Os resultados de polarização reforçam essa interpretação. A análise por EIE indicou melhor resposta da liga Zn-1%Mg-1%Cu em P5 mm, mas os ensaios de polarização linear em menor taxa de varredura mostraram que a presença de Cu pode induzir instabilidade interfacial sob exposição eletroquímica mais prolongada. Isso sugere que valores elevados de $|Z|$ e ângulos de fase mais altos devem ser interpretados em conjunto com i_{corr} , E_{corr} , morfologia pós-corrosão e microestrutura. A literatura mostra que, em ligas Zn-Cu, um potencial de corrosão mais nobre não significa necessariamente menor taxa de corrosão, pois a segregação de Cu pode deslocar o potencial para valores mais positivos e, ao mesmo tempo, intensificar pares galvânicos locais (MIRANDA *et al.*, 2025). Da mesma forma, em ligas Zn-Mg, o aumento da fração de intermetálicos Mg-Zn pode alterar a relação entre áreas anódicas e catódicas, favorecendo corrosão localizada ou aumento da cinética de dissolução (VIDA *et al.*, 2017);(VIDA *et al.*, 2019c).

Dessa forma, os resultados eletroquímicos indicaram que o comportamento à corrosão das ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu é controlado pela natureza e

distribuição das fases. As fases Mg-Zn, especialmente quando concentradas em regiões interdendríticas, podem atuar como sítios preferenciais de dissolução ou modificar a estabilidade dos produtos de corrosão. Já os constituintes Cu-Zn podem contribuir para maior estabilidade eletroquímica quando refinados e bem distribuídos, mas também podem intensificar micro células galvânicas quando associados à segregação composicional. Assim, o módulo de impedância não deve ser tratado apenas como um indicador isolado de proteção, mas como uma resposta integrada da interface, dependente da microestrutura, da distribuição local dos solutos, da formação de produtos de corrosão e da continuidade da camada superficial.

Em síntese, para a liga Zn-1%Mg-1%Cu, o controle térmico da solidificação torna-se decisivo para maximizar a resistência à corrosão em meio fisiológico simulado. A condição de resfriamento mais rápido, representada por P5 mm, favoreceu uma microestrutura mais refinada e uma resposta de EIE superior à da liga binária correspondente. Por outro lado, o resfriamento mais lento em P70 mm favoreceu o crescimento microestrutural e a segregação de Mg e Cu, reduzindo a impedância e o caráter capacitivo da interface. Portanto, a adição de Cu deve ser compreendida como uma estratégia promissora, mas dependente do controle microestrutural. Seu benefício tribológico e mecânico precisa ser conciliado com a necessidade de evitar segregação excessiva e formação de regiões eletroquimicamente heterogêneas, especialmente em ligas biodegradáveis destinadas a implantes, nas quais a degradação deve ser lenta, controlada e preferencialmente uniforme.

5.3 Comportamento Tribológico vs. Microestrutura

A comparação entre as ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu confirmou que a adição de Cu altera positivamente a resposta tribológica do sistema, principalmente pela redução do COF, da perda de massa e da taxa de desgaste nas condições avaliadas. Nas Figuras 22 a 24, a liga Zn-1%Mg apresenta os maiores valores de COF e de perda de massa, enquanto a liga Zn-1%Mg-1%Cu apresentou desempenho

superior, sobretudo na condição P70 mm. Para a condição intermediária de 0,5 N e 1,2 m, por exemplo, a liga Zn-1%Mg apresentou COF próximo de 1,4 em P5 mm e cerca de 1,2 em P70 mm, enquanto a liga contendo Cu apresentou valores menores, especialmente em P70 mm. Essa tendência é relevante porque, embora o COF não seja sozinho um indicador absoluto de desgaste, nos resultados obtidos ele acompanha a redução da perda de massa e da taxa de desgaste, indicando menor resistência ao deslizamento e menor remoção de material da superfície.

Essa tendência é coerente com os resultados de PALAI *et al.* (2023), que mostraram que a adição de elementos formadores de fases secundárias em ligas Zn-Cu reduz a perda de massa durante o desgaste. No sistema Zn-2Cu-xMn/Mg, a menor perda de massa foi observada para a liga Zn-2%Cu-0,5%Mn, com $1,65 \pm 0,13$ mg em desgaste a seco, $1,47 \pm 0,06$ mg em SBF (Solução de Fluido Corporal Simulado), $1,30 \pm 0,08$ mg em DMEM (Meio Eagle Modificado de Dulbecco) e $0,84 \pm 0,14$ mg em DMEM + 10%PBS. Os autores também relataram que a perda de massa seguiu a ordem Zn-2%Cu > Zn-2%Cu-0,1%Mn > Zn-2%Cu-0,1%Mg > Zn-2%Cu-0,5%Mg > Zn-2%Cu-0,5%Mn, indicando que a resistência ao desgaste aumenta quando a microestrutura combina a matriz η -Zn com fases intermetálicas capazes de elevar a dureza e restringir a deformação plástica localizada. No presente caso, embora a composição seja diferente, a liga Zn-1%Mg-1%Cu segue a mesma lógica metalúrgica: a presença de Cu tende a aumentar a resistência superficial e modificar as regiões interdendríticas, reduzindo a remoção de material durante o contato com a esfera de alumina.

A comparação com WU *et al.* (2023) reforça a ideia de que o desempenho tribológico de ligas de Zn não depende apenas da presença de fases duras, mas também de sua morfologia, tamanho e distribuição. No compósito Zn-5%Mg₂Ge processado por ultrassom e laminação a quente, o COF diminuiu de $0,709 \pm 0,011$ para $0,674 \pm 0,010$, enquanto a perda de massa caiu de $4,0 \pm 0,2$ mg para $2,1 \pm 0,1$ mg. Além disso, a largura da trilha foi reduzida de $508,3 \pm 14,7$ μ m para $394,2 \pm 18,6$ μ m após o processamento por ultrassom, o que foi atribuído ao refinamento e à distribuição mais uniforme das fases Mg₂Ge e Mg₂Zn₁₁. Esse resultado é particularmente importante para interpretar as ligas Zn-1%Mg e Zn-1%Mg-1%Cu, pois indica que fases intermetálicas podem melhorar o suporte mecânico da superfície,

mas, quando são grosseiras, mal distribuídas ou facilmente destacáveis, podem atuar como partículas abrasivas de terceiro corpo. Assim, a melhor resposta da liga Zn-1%Mg-1%Cu sugere que a adição de Cu contribuiu para uma condição microestrutural mais eficiente na sustentação da carga e na limitação do sulcamento.

Os resultados de NEČAS *et al.* (2024) também ajudam a evitar uma interpretação simplificada baseada apenas no COF. No sistema Zn-1%Mg produzido por metalurgia do pó, a adição de $Mg_{21}Zn_{11}$ aumentou o COF em relação ao Zn puro, de $0,84 \pm 0,03$ para $1,04 \pm 0,02$, mas reduziu expressivamente a taxa média de desgaste, de $13,2 \times 10^{-3}$ para $4,7 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. Para Zn-1%Mg-1%Si processado por SPS, o COF foi $0,95 \pm 0,01$ e a taxa média de desgaste foi $4,1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. Esses dados mostram que maior atrito não necessariamente implica maior desgaste, pois fases duras, óxidos e partículas intermetálicas podem aumentar a resistência ao movimento relativo, mas reduzir a profundidade da trilha e a remoção volumétrica de material. No presente conjunto de resultados, entretanto, a liga Zn-1%Mg-1%Cu apresenta simultaneamente menor COF, menor perda de massa e menor taxa de desgaste, o que torna a evidência de melhoria tribológica mais consistente do que uma análise baseada apenas no coeficiente de atrito.

A diferença entre as posições P5 mm e P70 mm indica que o comportamento tribológico não é governado exclusivamente pelo refinamento microestrutural decorrente da maior taxa de resfriamento. Embora P5 mm esteja associada a uma microestrutura mais refinada, as amostras P70 mm apresentaram, em geral, menor COF, menor perda de massa e menor taxa de desgaste. Esse comportamento sugere que, para essas ligas, a resistência ao desgaste depende da combinação entre espaçamento dendrítico, continuidade das regiões interdendríticas, fração de fases secundárias, dureza local e estabilidade dos detritos — fragmentos de material removidos da superfície durante o processo de desgaste. A literatura sustenta essa interpretação, uma vez que partículas intermetálicas refinadas e bem ancoradas melhoram a resistência ao desgaste (WU *et al.*, 2023), enquanto partículas de Si liberadas durante o ensaio podem atuar como abrasivo e aumentar a taxa de desgaste (NEČAS *et al.*, 2024). Portanto, a microestrutura mais refinada de P5 mm pode não ser necessariamente a mais resistente ao desgaste se favorecer maior destacamento de partículas ou maior instabilidade da camada deformada durante o deslizamento.

As imagens de MEV, os perfis confocais e os resultados de EDS indicam que os mecanismos dominantes envolvem abrasão, deformação plástica localizada, adesão parcial e participação de produtos oxidados na interface. A presença de sulcos paralelos à direção de deslizamento confirma o papel do micro sulcamento abrasivo, enquanto as bordas deformadas das trilhas indicam escoamento plástico da matriz rica em Zn. A detecção de oxigênio nas trilhas, com teores locais mais elevados em algumas regiões da liga Zn-1%Mg-1%Cu, sugere a formação de tribo-óxidos durante o ensaio. Essa interpretação é compatível com PALAI *et al.* (2023) que observaram sulcos largos e profundos em desgaste a seco, associados à deformação plástica, detritos e abrasão de terceiro corpo, e com WU *et al.* (2023) que identificaram detritos contendo O, Zn, Cl, Ge e P após ensaio em solução de Hanks. No entanto, é mais rigoroso tratar esses produtos como tribo-óxidos ou detritos oxidados, e não como uma camada protetora contínua, pois a comprovação de um filme compacto exigiria análises complementares de continuidade, espessura e aderência. Assim, a superioridade da liga Zn-1%Mg-1%Cu deve ser atribuída principalmente ao aumento da resistência superficial e à modificação microestrutural induzida pelo Cu, com possível contribuição de tribo-óxidos compactados na trilha.

6 CONCLUSÃO

A liga Zn-1%Mg-1%Cu foi produzida utilizando a técnica de solidificação unidirecional vertical ascendente em regime transiente de extração de calor. Os parâmetros térmicos variaram significativamente ao longo do lingote: a taxa de resfriamento atingiu valores elevados de aproximadamente 22,8 K/s nas regiões próximas à base refrigerada (posição P5 mm), reduzindo-se para cerca de 1,5 K/s nas regiões de resfriamento lento (P70 mm). Essa variação térmica foi o fator determinante para o controle da escala microestrutural do material. O processo de solidificação controlada permitiu correlacionar as altas taxas de resfriamento (especialmente na posição P5 mm) ao refinamento microestrutural, que é a chave para obter um material com desempenho global otimizado em termos de dureza e estabilidade química.

A microestrutura obtida composta por uma matriz rica em zinco (η -Zn) com morfologia dendrítica e fases intermetálicas localizadas nas regiões interdendríticas. As fases identificadas foram η -Zn, Zn_2Mg , $Zn_{11}Mg_2$ e, especificamente na liga ternária, a fase $CuZn_5$. A adição de 1% de cobre atuou no refinamento da microestrutura, resultando em um espaçamento dendrítico secundário (λ_2) de apenas 6,8 μm na condição de resfriamento rápido (P5 mm). A adição de cobre contribuiu tanto por endurecimento por solução sólida na matriz quanto pela formação de intermetálicos estáveis.

A liga Zn-1%Mg-1%Cu demonstrou superioridade mecânica em relação às ligas binárias Zn-1%Mg e Zn-1%Cu, atingindo um limite de resistência à tração médio de 179 MPa e limite de escoamento de 131 MPa. Esse ganho de força é atribuído à sinergia entre o refino microestrutural e a presença das fases ricas em Mg e Cu. Entretanto, houve uma redução severa na ductilidade, com alongamento médio de apenas 0,4%, indicando uma tendência à fratura frágil devido à alta fração de intermetálicos.

A liga atende aos requisitos de resistência, superando a liga binária Zn-1%Mg em dureza e resistência à tração. Isso ocorre devido à sinergia entre o endurecimento por solução sólida do cobre na matriz η -Zn e o endurecimento por dispersão das fases intermetálicas de magnésio Zn_2Mg e $Zn_{11}Mg_5$.

O desempenho eletroquímico em solução PBS foi altamente dependente da microestrutura: Regiões Refinadas (P5mm) apresentaram maior módulo de impedância ($47,5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e maior estabilidade, sugerindo uma degradação inicial mais controlada. Regiões Grosseiras (P70mm) a segregação de Cu e Mg nessas áreas reduziu drasticamente a impedância ($17,8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), aumentando a susceptibilidade a micro células galvânicas e à corrosão localizada.

A microestrutura refinada na posição mais próxima da base da lingoteira, região com taxa de resfriamento mais elevado (P5 mm), apresentou maior impedância eletroquímica (EIS) e menores densidades de corrente, indicando uma degradação mais controlada em solução PBS. Contudo, a presença de cobre aumentou a suscetibilidade a mecanismos de corrosão localizada sob condições de equilíbrio, o que exige um controle rigoroso dos parâmetros de processamento para evitar falhas prematuras.

Em ensaios de desgaste a seco, a liga ternária apresentou desempenho superior à binária Zn-1%Mg, com menor coeficiente de atrito (COF), menor perda de massa e menores taxas de desgaste. Os mecanismos dominantes identificados foram abrasão, adesão localizada e tribo-oxidação, com a presença de detritos oxidados na trilha auxiliando na resistência à remoção de material.

Dessa forma, a liga Zn-1%Mg-1%Cu se apresentou como biomaterial reabsorvível viável, apresentando cito compatibilidade aceitável em níveis celulares. Sua aplicação ideal se aproxima mais para estruturas porosas (*scaffolds*) ortopédicos, onde sua alta resistência mecânica compensa a perda de suporte causada pela porosidade, enquanto a estrutura de *scaffold* mitiga o efeito de *stress shielding* ao aproximar a rigidez do implante à do osso natural. Devido à baixa ductilidade, a liga no estado solidificado atual não é recomendada para *stents* cardiovasculares, que exigem alta capacidade de deformação plástica.

6.1 Sugestão para trabalhos futuros

A principal limitação observada a partir dos resultados analisados residiu na baixa ductilidade e na susceptibilidade à corrosão galvânica em microestruturas não refinadas. Perspectivas futuras incluem:

- I. Investigação de processamentos e parâmetros termomecânicos para transformar a estrutura dendrítica em grãos equiaxiais finos, visando melhorar a ductilidade.
- II. Realização de ensaios de tribocorrosão em fluidos fisiológicos para quantificar o desgaste sinérgico em condições reais de uso.
- III. Controle rigoroso da taxa de resfriamento para garantir a homogeneidade microestrutural necessária para a segurança biológica do implante.
- IV. Explorar como a liberação controlada de cobre pode ser otimizada para maximizar a angiogênese e a osteogênese sem induzir toxicidade.

REFERÊNCIAS

- AHN, DG. Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art. **Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech.** Berlin, v. 8, p. 703-742, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7>. Acesso em: 3 mar. 2025.
- ANTIPOV, Y. A.; MKHITARYAN, S. M. Hertzian and adhesive plane models of contact of two inhomogeneous elastic bodies. **European Journal of Applied Mathematics**, Cambridge, v. 34, n. 4, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/S0956792522000237>. Acesso em: 6 jul. 2025.
- BRITO, C. *et al.* Cellular growth during the transient directional solidification of Zn-rich Zn-Cu monophasic and peritectic alloys. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 73, n. 9, p. 1173-1181, 1 set. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369712001758?via%3Dihub>. Acesso em: 19 abr. 2026.
- BRITO, C. Solidificação transitória de ligas monofásica e hipoperitética do sistema Zn-Cu. **Unicamp**, Campinas, SP: [s.n.], 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2012.870257>. Acesso em: 4 jul. 2026.
- CHASAPIS, C. T. *et al.* Recent aspects of the effects of zinc on human health. **Archives of Toxicology**, Dortmund, v. 94, n. 5, p. 1443-1460, 12 maio 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00204-020-02702-9>. Acesso em: 3 maio 2025.
- CHEN, D. *et al.* Biocompatibility of magnesium-zinc alloy in biodegradable orthopedic implants. **International Journal of Molecular Medicine**, Atenas, v. 28, n. 3, p. 343-348, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.3892/ijmm.2011.707>. Acesso em: 30 abr. 2025.
- FISCHER-CRIPPS, A. C. The hertzian contact surface. **Journal of Materials Science**, Nova York, v. 34, n. 1, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1004490230078>. Acesso em: 30 abr. 2025.
- GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007.
- GARCÍA-MINTEGUI, C. *et al.* Zn-Mg and Zn-Cu alloys for stenting applications: From nanoscale mechanical characterization to in vitro degradation and biocompatibility. **Bioactive Materials**, Pequim, v. 6, n. 12, p. 4430-4446, 1 dez. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.04.015>. Acesso em: 29 fev. 2024.
- GONG, H. *et al.* In vitro biodegradation behavior, mechanical properties, and cytotoxicity of biodegradable Zn-Mg alloy. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, Nova Jersey, v. 103, n. 8, p. 1632-1640, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33341>. Acesso em: 4 maio 2025.

GÜNDÜZ, M.; ÇADIRLI, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. **Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing**, Lausanne, v. 327, p. 167-185, 2002. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:138560027>. Acesso em: 4 maio 2025.

HUA, N. *et al.* Tribocorrosion behaviors of a biodegradable Mg65Zn30Ca5 bulk metallic glass for potential biomedical implant applications. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 745, p. 111-120, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.138>. Acesso em: 30 abr. 2025.

JACOBS, A. *et al.* Biological properties of copper-doped biomaterials for orthopedic applications: A review of antibacterial, angiogenic and osteogenic aspects. **Acta Biomaterialia**, Kidlington, v. 117, p. 21-29, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706120305675>. Acesso em: 30 abr. 2025.

KATARIVAS LEVY, G. *et al.* Evaluation of biodegradable Zn-1%Mg and Zn-1%Mg-0.5%Ca alloys for biomedical applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, Nova York, v. 28, n. 174, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10856-017-5973-9>. Acesso em: 30 abr. 2025.

KRIEG, R.; VIMALANANDAN, A.; ROHWERDER, M. Corrosion of Zinc and Zn-Mg Alloys with Varying Microstructures and Magnesium Contents. **Journal of The Electrochemical Society**, Bristol, v. 161, n. 3, p. C156-C161, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/2.103403jes>. Acesso em: 30 abr. 2025.

KUBÁSEK, J. *et al.* Structure, mechanical characteristics and in vitro degradation, cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity of novel biodegradable Zn-Mg alloys. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdã, v. 58, p. 24-35, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.08.015>. Acesso em: 7 jun. 2025.

KUBÁSEK, J.; VOJTĚCH, D. Zn-based alloys as an alternative biodegradable materials. **METAL 2012 - Conference Proceedings, 21st International Conference on Metallurgy and Materials**, Ostrava, p. 1355-1361, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/287055162_Zn-based_alloys_as_an_alternative_biodegradable_materials. Acesso em: 11 ago. 2025.

KURZ, W.; FISHER, D. J.; RAPPAZ, M. **Fundamentals of solidification**. 5. ed. Bäch: Trans Tech Publications, 2023.

LEMONS, J. E.; LUCAS, L. C. Properties of biomaterials. **The Journal of Arthroplasty**, Amsterdã, v. 1, n. 2, p. 143-147, 1 jan. 1986. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0883-5403\(86\)80053-5](https://doi.org/10.1016/S0883-5403(86)80053-5). Acesso em: 30 abr. 2025.

LI, G. *et al.* Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility. **Acta Biomaterialia**, Amsterdã, v. 97, p. 23-45, 1 out. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.038>. Acesso em: 30 abr. 2025.

LI, N.; ZHENG, Y. Novel magnesium alloys developed for biomedical application: A Review. **Journal of Materials Science and Technology**, Amsterdã, v. 29, n. 6, p. 489-502, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2013.02.005>. Acesso em: 4 maio 2025.

LIU, H. Y.; JONES, H. Solidification microstructure selection and characteristics in the Zn-based ZnAl system. **Acta Metallurgica Et Materialia**, Oxford, v. 40, n. 8, p. 2003-2009, 1992. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90186-I](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90186-I). Acesso em: 9 abr. 2025.

MA, D. *et al.* Unidirectional solidification of Zn-rich Zn-Cu peritectic alloys - I. microstructure selection. **Acta Materialia**, Amsterdã, v. 48, n. 2, p. 419-431, 2000a. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00365-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00365-1). Acesso em: 30 abr. 2025.

MA, D. *et al.* Unidirectional solidification of Zn-rich Zn-Cu peritectic alloys - II. Microstructural length scales. **Acta Materialia**, Amsterdã, v. 48, n. 8, p. 1741-1751, 11 maio 2000b. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00034-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00034-3). Acesso em: 30 abr. 2025.

MARIN, E.; LANZUTTI, A. Biomedical applications of titanium alloys: a comprehensive review. **Materials**, Basileia, v. 17, n. 1, p. 114, 1 jan. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma17010114>. Acesso em: 11 jun. 2025.

MIRANDA, R. S. *et al.* Coupled effects of morphology/length scale of the microstructure and microsegregation on the corrosion behaviour of a single-phase Zn-1wt%Cu alloy. **Next Materials**, Amsterdã, v. 8, p. 100698, 1 jul. 2025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949822825002163>. Acesso em: 26 out. 2025.

MOSTAED, E. *et al.* Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: design, development and in vitro degradation. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdã, v. 60, p. 581-602, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.03.018>. Acesso em: 13 abr. 2025.

NEČAS, D. *et al.* Exploring the microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of innovative bioabsorbable Zn-Mg-(Si) alloys fabricated via powder metallurgy techniques. **Journal of Materials Research and Technology**, Amsterdã, v. 29, p. 3626-3641, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.02.066>. Acesso em: 7 jul. 2025.

NIU, J. *et al.* Research on a Zn-Cu alloy as a biodegradable material for potential vascular stents application. **Materials Science and Engineering: C**, Amsterdã, v.

69, p. 407-413, 1 dez. 2016. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.082>. Acesso em: 1 maio 2025.

OSÓRIO, W. R. *et al.* Electrochemical behavior of Zn-rich Zn-Cu peritectic alloys affected by macrosegregation and microstructural array. **Electrochimica Acta**, Amsterdã, v. 77, p. 189-197, 2012. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.122>. Acesso em: 4 maio 2025.

PALAI, D. *et al.* Development of Zn-2Cu-xMn/Mg alloys for orthopedic applications: mechanical performance to in vitro degradation under different physiological environments. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, Washington, v. 9, n. 11, p. 6058-6083, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.3c00641>. Acesso em: 8 jun. 2025.

RAHIMI, M. J. S. *et al.* Biological properties of copper: antibacterial, osteogenesis of biomaterials. **Biochemistry and Biophysics Reports**, Amsterdã, v. 44, p. 102251, 1 dez. 2025. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405580825003383>. Acesso em: 20 nov. 2025.

SILVA, C. *et al.* Dendritic spacing and macrosegregation affecting microhardness of an Al-Si-Mg alloy solidified under unsteady state conditions. **Materials Research**, São Carlos, v. 22, n. suppl. 1, p. e20190390, 2019. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/mr/a/z49ksBmzwQfL9zWxVWdFsns/?lang=en>. Acesso em: 5 set. 2025.

SINGH, S.; SHARMA, S. K.; RATHOD, D. W. A review on process planning strategies and challenges of WAAM. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdã, v. 47, p. 6564-6575, 1 jan. 2021. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.632>. Acesso em: 16 jul. 2025.

TANG, Z. *et al.* Design and characterizations of novel biodegradable Zn-Cu-Mg alloys for potential biodegradable implants. **Materials and Design**, Amsterdã, v. 117, p. 84-94, 2017a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.075>. Acesso em: 7 jul. 2025.

TANG, Z. *et al.* Potential biodegradable Zn-Cu binary alloys developed for cardiovascular implant applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdã, v. 72, n. March, p. 182-191, 2017b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.05.013>. Acesso em: 9 nov. 2025.

VIDA, T. *et al.* Biodegradable Zn-1wt.%Mg(-0.5wt.%Mn) alloys: influence of solidification microstructure on their corrosion behavior. **Surfaces**, Basileia, v. 6, n. 3, p. 268-280, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2571-9637/6/3/19>. Acesso em: 17 ago. 2025.

VIDA, T. A. *et al.* Thermal parameters and microstructural development in directionally solidified Zn-Rich Zn-Mg alloys. **Metallurgical and Materials**

Transactions A, Nova York, v. 47, n. 6, p. 3052-3064, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3494-7>. Acesso em: 25 set. 2025.

VIDA, T. A. *et al.* Electrochemical corrosion behavior of as-cast Zn-rich Zn-Mg alloys in a 0.06M NaCl solution. **International Journal of Electrochemical Science**, Amsterdã, v. 12, n. 6, p. 5264-5283, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1452398123106341>. Acesso em: 16 jul. 2025.

VIDA, T. A. *et al.* Near-eutectic Zn-Mg alloys: interrelations of solidification thermal parameters, microstructure length scale and tensile/corrosion properties. **Current Applied Physics**, Amsterdã, v. 19, n. 5, p. 582-598, 2019a. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1567173919300586?via%3Dihub>. Acesso em: 8 jun. 2026.

VIDA, T. A. *et al.* Effects of macrosegregation and microstructure on the corrosion resistance and hardness of a directionally solidified Zn-5.0wt.%Mg alloy. **Materials Research**, São Carlos, v. 22, n. Suppl. 1, p. e20190044, 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0009>. Acesso em: 8 jun. 2025.

VIDA, T. A. *et al.* Near-eutectic Zn-Mg alloys: Interrelations of solidification thermal parameters, microstructure length scale and tensile/corrosion properties. **Current Applied Physics**, Amsterdã, v. 19, n. 5, p. 582-598, 1 maio 2019c. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1567173919300586?via%3Dihub>. Acesso em: 8 jun. 2026.

VIDA, T. A. *et al.* Tailoring microstructure and microhardness of Zn-1wt.%Mg-(0.5wt.%Mn, 0.5wt.%Ca) alloys by solidification cooling rate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Amsterdã, v. 31, n. 4, p. 1031-1048, 1 abr. 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632621655590>. Acesso em: 13 jul. 2025.

WAIZY, H. *et al.* Biodegradable magnesium implants for orthopedic applications. **Journal of Materials Science**, Nova York, v. 48, n. 1, p. 39-50, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6572-2>. Acesso em: 11 ago. 2025.

WANG, H.; SHI, Z. M. Magnesium and magnesium alloys as degradable metallic biomaterials. **Materials Forum**, Zurique, v. 34, p. 100-104, 2008. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.32.207>. Acesso em: 17 set. 2025.

WANG, J.; LI, F. Research status and prospective properties of the Al-Zn-Mg-Cu series aluminum alloys. **Metals**, Basileia, v. 13, n. 8, p. 1329, 1 ago. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/met13081329>. Acesso em: 16 out. 2025.

WANG, Z. *et al.* Chronic exposure to aluminum and risk of Alzheimer's disease: A meta-analysis. **Neuroscience Letters**, Amsterdã, v. 610, p. 200-206, 1 jan. 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304394015302512?via%3DiHub>. Acesso em: 4 out. 2025.

WU, X. *et al.* An in situ Zn-5Mg2Ge composite processed by ultrasonication for biodegradable orthopedic implant applications. **Journal of Materials Research and Technology**, Amsterdã, v. 24, p. 7427-7443, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785423009699>. Acesso em: 16 jul. 2025.

YANG, N. *et al.* The influence of Ca and Cu additions on the microstructure, mechanical and degradation properties of Zn-Ca-Cu alloys for absorbable wound closure device applications. **Bioactive Materials**, Amsterdã, v. 6, n. 5, p. 1436-1451, 1 maio 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.10.015>. Acesso em: 21 ago. 2025.

YAO, C. *et al.* Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn-Mg alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdã, v. 602, p. 101-107, 2014a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.025>. Acesso em: 6 jul. 2025.

YAO, C. *et al.* Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn-Mg alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdã, v. 602, p. 101-107, 2014b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.025>. Acesso em: 5 out. 2025.

ZHANG, X. *et al.* Effects of Dynamic Flow Rates on the In Vitro Bio-Corrosion Behavior of Zn-Cu Alloy. **Coatings**, Basileia, v. 14, n. 6, p. 711, 1 jun. 2024a. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/coatings14060711>. Acesso em: 8 set. 2025.

ZHANG, Y. *et al.* Simultaneously improving thermal conductivity, mechanical properties and metal fluidity through Cu alloying in Mg-Zn-based alloys. **Journal of Magnesium and Alloys**, Amsterdã, v. 12, n. 9, p. 3823-3839, 1 set. 2024b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213956724001403?via%3DiHub>. Acesso em: 26 out. 2025.

ANEXO 1

Artigo publicado:

MIRANDA, Romulo S. *et al.* Coupled effects of morphology/length scale of the microstructure and microsegregation on the corrosion behaviour of a single-phase Zn-1wt% Cu alloy. *Next Materials*, v. 8, p. 100698, 2025.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.100698>



Next Materials

Volume 8, July 2025, 100698



Research article

Coupled effects of morphology/length scale of the microstructure and microsegregation on the corrosion behaviour of a single-phase Zn-1wt%Cu alloy

Romulo S. Miranda ^a, Talita Vida ^b, Henrique S. Ligeiro ^a, Noé Cheung ^c, Fábio R. Simões ^d, Amauri Garcia ^c, Crystopher Brito ^{a, b}  

[Show more](#) 

[+ Add to Mendeley](#)
[Share](#)
[Cite](#)

<https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.100698> [Get rights and content](#)

[Under a Creative Commons license](#)  [Open access](#)



[Search](#)
[Sources](#)
[SciVal](#)




Source details

Next Materials

[Open Access](#) 

Years currently covered by Scopus: from 2023 to 2026

Publisher: Elsevier

E-ISSN: 2949-8228

Subject area: [Engineering: Engineering \(miscellaneous\)](#) [Materials Science: General Materials Science](#)

Source type: Journal

[View all documents](#)
[Set document alert](#)
[Save to source list](#)

CiteScore 2024
1.9

SJR 2024
0.671

SNIP 2024
0.493

CiteScore

CiteScore rank & trend

Scopus content coverage

CiteScore 2024

1.9 = $\frac{506 \text{ Citations } 2021 - 2024}{262 \text{ Documents } 2021 - 2024}$

Calculated on 05 May, 2025

CiteScoreTracker 2025 

2.3 = $\frac{3.116 \text{ Citations to date}}{1.328 \text{ Documents to date}}$

Last updated on 05 December, 2025 • Updated monthly

CiteScore rank 2024 

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
Autor	Rômulo Santos Miranda
Nacionalidade	Brasileiro
Naturalidade / Data Nascimento	Resende, RJ – 12 Abril de 1988
Currículo Lattes	https://lattes.cnpq.br/6108928942821053
ORCID	https://orcid.org/0009-0007-2595-2226
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
Graduação	Engenharia Mecânica (2013) Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)
Pós-Graduação	Gerenciamento de projetos (2017) Universidade Estácio de Sá (UNESA) Cálculo estrutural (2021) BENZOR ENGENHARIA
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
MIRANDA, Romulo S. <i>et al.</i> Coupled effects of morphology/length scale of the microstructure and microsegregation on the corrosion behaviour of a single-phase Zn-1wt% Cu alloy. Next Materials, v. 8, p. 100698, 2025.	
PARTICIPAÇÃO EM BANCAS E ORIENTAÇÕES	
XXXVII Congresso de Iniciação Científica da Unesp - FE/São João da Boa Vista, realizada em 25/09/2025, na cidade de São João da Boa Vista, na qualidade de AVALIADOR	
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS	
Apresentação de trabalho “Avaliação Do Comportamento Em Desgaste a Seco Da Liga Zn-1%Mg 1%Cu”, na modalidade de Pitch, durante o IX Workshop da Pós-Graduação em Engenharia, realizado nos dias 14 e 15 de outubro de 2025, pela Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá (UNESP)	