

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

BRUNO XAVIER DE FREITAS

Processamento e caracterização de ligas à base de magnésio bioabsorvíveis

Lorena

2020

BRUNO XAVIER DE FREITAS

Processamento e caracterização de ligas à base de magnésio bioabsorvíveis

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração de Materiais Convencionais e Avançados

Orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes

Versão Original

Lorena
2020

NÃO AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, SERÁ DISPONIBILIZADO AUTOMATICAMENTE APÓS 2 ANOS DA PUBLICAÇÃO

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Freitas, Bruno Xavier de

Processamento e caracterização de ligas à base de magnésio bioabsorvíveis / Bruno Xavier de Freitas; orientador Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes - Versão Original. - Lorena, 2020.

94 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2020

1. Ligas de magnésio. 2. Laminação a quente. 3. Disprósio. 4. Gadolíneo. 5. Citotoxicidade. I. Título. II. Nunes, Prof. Dr. Carlos Angelo, orient.

AGRADECIMENTOS

Ao *CNPq*, pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho

Ao *Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes*, pela orientação, comprometimento, amizade e pela confiança depositada.

Aos professores e profissionais do DEMAR, em especial ao *Prof. Dr. Gilberto Coelho*, *Prof. Dr. Paulo Suzuki*, *Prof. Dr. Luiz Eleno*, *Prof. Dra. Célia Tomachuk*, *Carlos Dainesi*, *Francisco Paiva*, *Rodolfo Lopes*, *Bento Ferreira*, *Sergio Luiz*, *Valdir Marcolino*, *Sebastião Barbosa*, *Jairo Luiz*, *Giseli Azevedo* e *Maria Alice* pelo auxílio experimental e administrativo dado a este trabalho

A *Dra. Sizue Ota Rogero* do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela realização dos experimentos de citotoxicidade.

Aos meus amigos de DEMAR, em especial ao *Lucas*, *Caju*, *Fred*, *Diego*, *Leandro Saimon*, *Léo*, *Paula*, *Viviane*, *Marcus Vinicius*, *Nabil*, *Luciano*, *Thiago*, *Fulop*, *Thomas*, *Danilo*, *Júlio*, *Denis* e *Manuel* pelas discussões e colaboração neste trabalho.

À minha família, em especial aos meus irmãos *Rodrigo* e *Elaine* por sempre estarem comigo nos momentos importantes.

À minha esposa *Lívia*, pelo companheirismo, paciência, incentivo e amor.

RESUMO

FREITAS, B. X. **Processamento e caracterização de ligas à base de magnésio bioabsorvíveis.** 2020. 94 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

Nesta tese, realizou-se o processamento e a caracterização de ligas à base de magnésio biodegradáveis para a obtenção de chapas com 2,5 milímetros de espessura. Iniciou-se este estudo com a fabricação de uma *glovebox* com um forno acoplado para a fusão de lingotes com ~150 g. As ligas produzidas foram Mg-3,3Gd-0,2Zn-0,4Zr (%massa)(GK30) e Mg-3,4Dy-0,2Zn-0,4Zr (%massa)(DK30). Para as duas ligas a microestrutura bruta de fusão era constituída de matriz da fase α (Mg) com segregação rica em Gd/Dy. O tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12 horas foi o escolhido para se dissipar a estrutura bruta de fusão. A partir dos lingotes homogeneizados realizou-se o processamento por meio de laminação a quente a 450 °C para a obtenção de chapas com 2,5 milímetros de espessura. A microestrutura laminada era constituída de grão equiaxiais recristalizados com tamanho de médio de $76 \pm 15 \mu\text{m}$ para a liga com Gd e $20 \pm 2 \mu\text{m}$ com Dy. Tratamentos térmicos de envelhecimento em 180 °C não foram eficazes para promover o endurecimento por precipitação das ligas, o tempo de 100 horas para liga com Gd quanto para a com Dy foi o que obteve maior valor de dureza com $63 \pm 3 \text{HV}$ e de $64 \pm 2 \text{HV}$, respectivamente. A liga DK30 laminada e envelhecida por 100 h apresentou os melhores resultados de propriedades mecânicas com limite de escoamento de $225 \pm 3 \text{MPa}$, limite de resistência de $234 \pm 4 \text{MPa}$ e deformação específica de $8 \pm 2 \%$ em relação a direção de laminação. Ambas as ligas se apresentam não tóxicas após ensaios *in vitro* evidenciando o potencial de aplicação dessas ligas para implantes biodegradáveis.

Palavras-chave: Ligas de magnésio. Laminação a quente. Disprósio. Gadolínio. Citotoxicidade.

ABSTRACT

FREITAS, B. X. **Processing and characterization of bioabsorbable magnesium alloys.** 2020. 94 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

In this work, the processing and characterization of biodegradable magnesium alloys was carried out to produce plates with thickness of 2.5 mm. A glovebox with an attached furnace was manufactured to melt ingots with ~ 150 g. The alloys produced were Mg-3.3Gd-0.2Zn-0.4Zr (wt.%) (GK30) and Mg-3.4Dy-0.2Zn-0.4Zr (wt.%) (DK30). For both alloys, the as-cast microstructure showed a matrix of α (Mg) phase with segregation rich in Gd / Dy. Homogenization heat treatments at 525 ° C for 12 h was chosen to dissipate the as-cast microstructure. From the homogenized ingots, hot rolling process was carried at 450 ° C to obtain plates with thickness of 2.5 mm. The rolled microstructure exhibited recrystallized equiaxial grains with an average size of $76 \pm 15 \mu\text{m}$ for the alloy with Gd and $20 \pm 2 \mu\text{m}$ with Dy. Aging at 180 °C were not effective to promote precipitation hardening of the alloys, moreover, 100 hours for alloy with Gd and for that with Dy was the one that obtained the highest hardness value with $63 \pm 3 \text{HV}$ and $64 \pm 2 \text{HV}$, respectively. The DK30 alloy rolled and aged for 100 h showed the best results of mechanical properties with yield strength of $225 \pm 3 \text{MPa}$, ultimate tensile strength of $234 \pm 4 \text{MPa}$ and elongation of $8 \pm 2\%$ in relation to the rolling direction. Both alloys are non-toxic after in vitro tests, exhibiting the potential application of these alloys for biodegradable implants.

Keywords: Magnesium alloys. Hot rolling. Dysprosium. Gadolinium. Cytotoxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de nomenclatura de ligas de Mg: Mg – 4Y – 2,25Nd – 1(outros REE) – 0,6Zr (%massa).	19
Figura 2 – Diagrama de fases Gd – Mg.	21
Figura 3 – Diagrama de fases Dy – Mg.	23
Figura 4 – Seção isotérmica a 400°C do sistema Mg – Gd – Zn.	24
Figura 5 – Seção isotérmica a 300°C do sistema Mg – Dy – Zn.	25
Figura 6 – Micrografias de ligas binárias Mg – Dy na condição bruta de fusão (a) 5% Dy e (b) 20% Dy e T4 (c) 5% Dy e (d) 20%Dy.	27
Figura 7 – Evolução da microestrutura das ligas Mg – 15Gd – 0.5Zr e Mg – 10Gd – 3Y – 0.4Zr (%massa) após envelhecimento à 250 °C por diferentes tempos.	29
Figura 8 – Micrografias obtidas por microscopia de transmissão da evolução microestrutural da fase β , em (a) Mg–10Gd– 3Y–0.4Zr (%massa) envelhecida à 250°C por 193h e (b) WE54 envelhecida à 250 °C por 48 h.	29
Figura 9 – (a) micrografia obtida por microscopia óptica e (b) micrografia obtida por microscopia de eletrônica de transmissão da liga Mg – 2Dy – 0,5Zn %at., na condição bruta de fusão, exibindo a morfologia lamelar da fase Mg ₁₂ ZnDy (LPSO 18R).	30
Figura 10 – Curva TTT para a liga Mg – 1Zn – 2Gd (%at.) (Mg – 2,4Zn – 11,5Gd (%massa)).	32
Figura 11 – Sistemas de deslizamentos e modos de maclação para o Mg.	33
Figura 12 – Micrografias que ilustram a evolução microestrutural da liga Mg – 12Gd – 3Y – 0.4Zr (%massa), microscopia ótica em (a) 60%, (b) 81% e (c) 93% de deformação e EBSD em (d) 60%, (e) 73%, (f) 81%, (g) 89% e (h) 93% de deformação.	35
Figura 13 – Fluxograma das etapas realizadas neste projeto.	38
Figura 14 – (a) e (b) exterior da <i>glove box</i> , (c) forno resistivo, (d) interior da <i>glove box</i> , (e) e (f) dimensões da lingoteira em grafite.	41
Figura 15 – (a) e (b) dimensões do cadinho fabricado em aço inoxidável 304 e (c) misturador fabricado em aço inoxidável 202.	42
Figura 16 – Dimensões do corpo de prova utilizado nos ensaios de tração.	44
Figura 17 – Ilustração da direção normal (DN), direção de laminação (DL) e da direção transversal de laminação (DT) obtidas a partir chapas obtidas neste trabalho.	45
Figura 18 – Lingote da liga GK30, (a) e (b) após <i>glove box</i> e em (c) e (d) após usinagem.	48

Figura 19 – Micrografias da liga GK30 na condição bruta de fusão, (a) MO e MEV/BSE da (b) região superior, (c) centro e (d) inferior apresentando uma microestrutura segregada.	49
Figura 20 – Micrografias da liga GK30 na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525°C por 12 h, (a) MO e em (b) MEV/BSE, apresentando uma microestrutura sem segregação.	50
Figura 21 – (a) e (b) Micrografias da liga GK30 na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12h, mostrando em maior ampliação os precipitados presentes.	51
Figura 22 – Difratoograma de raios X da liga GK30 após homogeneização a 525 °C por 12 h comparado ao padrão da fase α (Mg) normalizado.	52
Figura 23 – Chapa da liga GK30 obtida após laminação a quente.	52
Figura 24 – MEV/BSE e MO da amostra laminada, em (a) e (b) DT \perp DL e (c) e (d) DN \perp DL.	53
Figura 25 – Difratoograma de raios X da liga GK30 laminada comparado ao padrão da fase α (Mg) normalizado.	54
Figura 26 – Figuras de polo em relação aos planos (1010), (0002) e (1011) da amostra laminada da liga GK30.	55
Figura 27 – Curva de envelhecimento da liga GK30.	56
Figura 28 – MEV/BSE e MO da amostra laminada envelhecida 180°C por 100 h, em (a) e (b) DT \perp DL e (c) e (d) DN \perp DL.	57
Figura 29 – Difratoograma de raios X da liga GK30 na condição laminada e envelhecida por 100h comparado a amostra laminada.	58
Figura 30 – Figuras de polo em relação aos planos (1010), (0002) e (1011) da amostra laminada e envelhecida por 100 h da liga GK30.	59
Figura 31 – MEV/BSE das superfícies de fraturas das amostras: (a) e (b) bruta de fusão, (c) e (d) homogeneização 525°C – 12h, (e) e (f) laminada, (g) e (h) laminada envelhecida 100h DL e (i) e (j) laminada envelhecida 100h TD.	61
Figura 32 – Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro para a liga GK30.	62
Figura 33 – Lingote da liga DK30, (a) e (b) ao se retirado da <i>glove box</i> e em (c) e (d) após usinagem.	63
Figura 34 – Micrografias da liga DK30 na condição bruta de fusão, (a) MO e MEV/BSE da (b) região superior, (c) centro e (d) inferior apresentando uma microestrutura segregada.	64

Figura 35 – Micrografias da liga DK30 na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525°C por 12 h, (a) MO e em (b) MEV/BSE, apresentando uma microestrutura sem segregação.....	65
Figura 36 – Chapa da liga DK30 obtida após laminação a quente.	66
Figura 37 – MEV/BSE e MO da amostra laminada liga DK30, em (a) e (b) DT ⊥ DL e (c) e (d) DN ⊥ DL.....	67
Figura 38 – Difratoograma de raios X da liga GK30 laminada comparado ao padrão da fase α(Mg) normalizado.	68
Figura 39 – Figuras de polo em relação aos planos (1010), (0002) e (1011) da amostra laminada da liga DK30.	69
Figura 40 – Dureza Vickers da liga DK30 após diversas condições de tratamentos térmicos de envelhecimento.	70
Figura 41 – MEV/BSE e MO da amostra laminada da liga DK30 envelhecida a 180 °C por 100 h, em (a) e (b) DT ⊥ DL e (c) e (d) DN ⊥ DL.	71
Figura 42 – Micrografias de campo escuro da amostra laminada e envelhecida por 100 h, em (a) distribuição dos precipitados na liga, (b) precipitado 1 e (c) precipitado 2.	72
Figura 43 – (a) Imagem de campo de claro e figura de difração de precipitado da fase MgDy (b) imagem de campo escuro referente a região da matriz α(Mg), (c) imagem de campo escuro referente a região do precipitado e (d) imagem de campo escuro referente a região oxidada na matriz α(Mg).	73
Figura 44 – (a) Imagem de campo de claro de precipitados analisado por meio do sistema ASTAR (b) fases MgDy, Mg ₂₄ Dy ₅ e α(Mg). identificadas por esse sistema (c) padrão de difração da fase MgDy (d) padrão de difração da fase Mg ₂₄ Dy ₅ e (e) padrão de difração da matriz α(Mg).	74
Figura 45 – Difratoograma de raios X da liga GK30 na condição laminada e envelhecida por 100h comparado a amostra laminada.....	75
Figura 46 – Figuras de polo em relação aos planos (1010), (0002) e (1011) da amostra laminada e envelhecida por 100 h da liga DK30.	76
Figura 47 – MEV/BSE das superfícies de fraturas das amostras: (a) e (b) bruta de fusão, (c) e (d) homogeneização 525°C – 12h, (e) e (f) laminada, (g) e (h) laminada envelhecida 100h DL e (i) e (j) laminada envelhecida 100h TD.	78
Figura 48 – Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro para a liga DK30 e comparando com o resultado da liga GK30.....	79

Figura 49 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm) da amostra na condição bruta de fusão da liga GK30.....	90
Figura 50 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm) amostra na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C – 12 h da liga GK30..	90
Figura 51 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm) da amostra na condição laminada da liga GK30.....	91
Figura 52 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm) amostra na condição laminada e envelhecida a 180 °C – 100 h orientado a direção de laminação da liga GK30.....	91
Figura 53 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm) amostra na condição laminada e envelhecida a 180 °C – 100 h orientado a direção transversal de laminação da liga GK30.....	92
Figura 54 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm) da amostra na condição bruta de fusão da liga DK30.....	92
Figura 55 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm) amostra na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C – 12 h da liga DK30..	93
Figura 56 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm) da amostra na condição laminada da liga DK30.....	93
Figura 57 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm) amostra na condição laminada e envelhecida a 180 °C – 100 h orientado a direção de laminação da liga DK30.....	94
Figura 58 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm) amostra na condição laminada e envelhecida a 180 °C – 100 h orientado a direção transversal de laminação da liga DK30.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação de propriedades físicas e mecânicas do elemento químico magnésio com àquelas dos ossos humano.	15
Tabela 2 – Relação de letras que representam os principais elementos químicos utilizados em ligas de magnésio.	18
Tabela 3 – Reações invariantes calculadas do sistema Mg – Gd.	22
Tabela 4 – Dados cristalográficos como protótipo, estrutura cristalina símbolo Pearson, grupo espacial e parâmetros de rede das fases do sistema Mg – Gd.	22
Tabela 5 – Reações invariantes do sistema Mg – Dy.	23
Tabela 6 – Dados cristalográficos como protótipo, símbolo Pearson, grupo espacial e parâmetros de rede das fases do sistema Mg – Dy.	24
Tabela 7 – Dados cristalográficos como protótipo, símbolo Pearson, grupo espacial e parâmetros de rede das fases do sistema Mg – Gd– Zn.	25
Tabela 8 – Dados cristalográficos como protótipo, símbolo Pearson e grupo espacial das fases do sistema Mg – Dy – Zn.	26
Tabela 9 – Composição química (%massa) dos lingotes de Mg fornecidos pela Dead Sea Magnesium Ltd.	39
Tabela 10 – Composições químicas nominais das ligas produzidas.	39
Tabela 11 – Massas (g) dos elementos químicos dos lingotes produzidos.	40
Tabela 12 – Medidas de área de EDS ao longo da espessura do lingote GK30_1.	50
Tabela 13 – Medidas pontuais de EDS nos precipitados da liga GK30 na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12h.	51
Tabela 14 – Propriedades mecânicas da liga GK30.	60
Tabela 15 – Medidas de área de EDS ao longo da espessura do lingote DK30_1.	65
Tabela 16 – Medidas área de EDS no interior dos precipitados da liga DK30 na condição laminada envelhecida por 100 h.	72
Tabela 17 – Propriedades mecânicas da liga DK30.	77
Tabela 18 – Comparação de propriedades mecânicas de ligas à base de Mg.	77

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo geral.....	17
1.1.2	Objetivos específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	LIGAS À BASE DE Mg	18
2.1.1	Nomenclatura de ligas à base de Mg	18
2.1.2	Processos de obtenção de ligas à base de Mg	19
2.1.3	Sistema Mg – REE (Gd; Dy) – Zn – Zr	20
2.1.3.1	Diagramas de fases do sistema Mg – REE (Gd; Dy) – Zn – Zr.....	21
2.1.3.2	Ligas do sistema Mg – REE (Gd; Dy) – Zn – Zr	26
2.1.3.3	Laminação a quente de ligas Mg – REE (Dy e/ou Gd).....	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	MATERIAIS	39
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	39
3.2.1	Ligas produzidas	39
3.2.1.1	<i>Glove box</i> com forno resistivo acoplado	40
3.2.2	Tratamentos térmicos de homogeneização	43
3.2.3	Laminação a quente	43
3.2.4	Tratamentos térmicos de envelhecimento.....	43
3.2.5	Dureza Vickers.....	43
3.2.6	Ensaio de tração.....	44
3.2.7	Caracterizações microestruturais	44
3.2.7.1	Amostras laminadas e laminadas envelhecidas.....	45
3.2.8	Citotoxicidade	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48

4.1	LIGA Mg – 3,3Gd – 0,2Zn – 0,4Zr (%massa) (GK30)	48
4.1.1	Amostra na condição bruta de fusão da liga GK30	48
4.1.2	Amostra da liga GK30 após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12 h.	50
4.1.3	Amostras laminadas da liga GK30	52
4.1.4	Tratamentos térmicos de envelhecimento a 180°C da liga GK30	56
4.1.5	Ensaio de tração da liga GK30	59
4.1.6	Citotoxicidade da liga GK30	62
4.2	LIGA Mg – 3,4Dy – 0,2Zn – 0,4Zr (%massa) (DK30)	63
4.2.1	Amostra na condição bruta de fusão da liga DK30	63
4.2.2	Amostra da liga DK30 após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12 h.	65
4.2.3	Amostras laminadas da liga DK30	66
4.2.4	Tratamentos térmicos de envelhecimento a 180 °C da liga DK30	70
4.2.5	Ensaio de tração da liga DK30	76
4.2.6	Citotoxicidade da liga DK30	79
5	CONCLUSÕES	80
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A – Gráficos de tração das ligas GK30 e DK30	90

1 INTRODUÇÃO

O elemento químico magnésio (Mg) se caracteriza pelo elevado potencial de aplicação como biomaterial por apresentar propriedades físicas e mecânicas próximas àquelas dos ossos humano, com semelhantes valores de massa específica, módulo de elasticidade, limite de escoamento e limite de resistência, características estas listadas na Tabela 1 (STAIGER *et al.*, 2006; YUSOP *et al.*, 2012).

Tabela 1 – Comparação de propriedades físicas e mecânicas do elemento químico magnésio com àquelas dos ossos humano.

Propriedades	Magnésio	Osso cortical	Osso trabecular
Massa específica (g/cm ³)	1,74	1,8 – 2,1	1,0 – 1,4
Módulo de elasticidade (GPa)	41 – 45	5 – 23	10 – 1570(MPa)
Limite de escoamento (MPa)	65 – 100 MPa	105 – 114	–
Limite de resistência (MPa)	160 – 180	35 – 283	1,5 – 38

Fonte: adaptado de Staiger *et al.* (2006) e Yusop *et al.* (2012).

Outro importante fator é a excelente biocompatibilidade que o Mg apresenta, visto que, um humano em sua fase adulta apresenta cerca 30 g de Mg distribuído pelos seus músculos e ossos. Além de ser recomendado para homens uma ingestão de 420 mg/dia e para mulheres de 320 mg/dia (ZENG *et al.*, 2008). O íon Mg²⁺ é essencial para o funcionamento do corpo humano, sendo o quarto íon em maior abundância e quando em excesso é facilmente eliminado pela urina (STAIGER *et al.*, 2006).

A utilização de Mg e suas ligas como biomaterial não é uma novidade, visto que a partir do final do século XIX já se analisava esta possibilidade, porque sabia-se que este elemento se degradava em ambiente corpóreo. No entanto, a utilização de implantes à base de Mg não se difundiu devido à alta taxa de corrosão destes implantes em condições *in vivo* (WALKER *et al.*, 2014; WITTE, 2010). Por consequência, reduziu-se as pesquisas em biomateriais à base de Mg e os implantes metálicos de ligas à base de titânio (Ti), ligas de cobalto-cromo (Co-Cr) e aços inoxidáveis vem sendo utilizados em aplicações biomédicas (POINERN; BRUNDAVANAM; FAWCETT, 2012). As pesquisas somente foram retomadas no início do século XXI devido aos avanços nas áreas de modificação de superfícies e de revestimentos de substratos (WALKER *et al.*, 2014).

Em decorrência da retomada destas pesquisas, uma aplicação que vem sendo proposta é a substituição dos implantes permanentes por implantes biodegradáveis para casos clínicos em que o corpo humano tem a capacidade de regeneração, como por exemplo,

fraturas que ocorrem em crianças e adolescentes que geralmente possuem acelerada recuperação (WITTE, 2010). Após a recuperação da lesão o implante permanente pode permanecer no corpo do paciente sem funcionalidade ou torna-se necessário uma segunda cirurgia para a remoção deste implante (DZIUBA *et al.*, 2013). Para o caso da utilização de implante bioabsorvível à base de Mg, este irá permanecer no interior do corpo somente o tempo necessário para corrigir o dano e será naturalmente degradado com o passar do tempo (AGARWAL *et al.*, 2016).

Apesar de muitas vantagens, a principal limitação das ligas à base de Mg como materiais bioabsorvíveis continua sendo a sua alta taxa de corrosão (ZHAO *et al.*, 2012). Esta corrosão resulta na formação de gás $H_{2(g)}$ que se rapidamente absorvido, pode levar ao efeito balão *in vivo* (WITTE *et al.*, 2005). Além disso, a mudança de pH na região que rodeia a superfície do implante também é uma preocupação para as aplicações desejadas (GU; ZHENG, 2010). Uma das possíveis soluções que vem sendo propostas é a utilização de revestimentos à base de polímeros, tornando a liga um substrato para o revestimento polimérico, que controla a taxa de degradação do implante (CUI *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2013).

Estudos com ligas à base de Mg com foco em aplicações ortopédicas vem sendo realizados, sendo que os primeiros envolveram ligas com adição de cálcio, uma vez que o cálcio é o elemento em maior percentual no tecido ósseo (DRYNDÁ *et al.*, 2010; LI; ZHENG, 2013). Outros estudos tem utilizado a adição de elementos terras raras (REE), visto que estas ligas produzidas apresentam propriedades mecânicas e de biocorrosão superiores às demais famílias de ligas à base de Mg (LIU *et al.*, 2015; SADEGHI; HOSEINI; PEKGULERYUZ, 2012; ZHANG *et al.*, 2013, 2012a).

A adição de REE está relacionado à estrutura cristalina hexagonal compacta que alguns destes elementos químicos apresentam, como por exemplo, disprósio (Dy), gadolínio (Gd) e ítrio (Y). Por este motivo, os REE apresentam certa solubilidade no Mg em temperaturas elevadas, como mostrado nos diagramas de fases Mg – REE (ZHU; PELTON, 2015). Isto pode proporcionar, após tratamentos termomecânicos, efeitos de endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação e refino dos grãos, melhorando as propriedades em geral das ligas à base de Mg (ZHENG, 2015).

Em relação aos processos de fabricação, a maior parte da produção das ligas vem sendo realizada por meio de fundição devido a boa fluidez do líquido. Outra característica é que o líquido não reage com açós, facilitando o processo de fundição por causa da possibilidade do uso de cadinhos de aço durante a fundição (LUO, 2013).

Visando uma futura fabricação de ligas à base de Mg para implantes bioabsorvíveis esta tese consiste na produção de ligas de Mg utilizando composições químicas selecionadas; processamento das ligas por meio de laminação a quente, avaliação microestrutural, de propriedades mecânicas e citotoxicidade.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

A presente tese tem como objetivo geral estudar ligas à base de Mg com adição de REE, visando a definição de parâmetros de processamento para uma futura fabricação de implantes bioabsorvíveis.

1.1.2 Objetivos específicos

- Desenvolvimento de equipamento para a fusão de ligas à base de Mg.
- Obtenção de lingotes de ligas à base de Mg – REE.
- Avaliação de parâmetros como temperatura e taxa de deformação para laminação a quente dos lingotes visando a obtenção de chapas com 2,5 milímetros de espessura.
- Avaliação de parâmetros para tratamentos térmicos de envelhecimento.
- Avaliação microestrutural em termos de fases presentes, morfologia e tamanhos de grão de amostras no estado bruto de fusão, tratadas termicamente e laminada.
- Determinação de propriedades mecânicas básicas por meio de ensaios de tração e dureza.
- Avaliação da citotoxicidade das ligas produzidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi realizada levando em consideração os sistemas Mg – REE (Gd; Dy) – Zn – Zr, visto que, as ligas produzidas nesta tese fazem parte destes sistemas. Por conseguinte, foram abordados os seguintes aspectos: composições químicas utilizadas; microestrutura em termos de fases, morfologia e tamanhos de grão de ligas no estado bruto de fusão, tratadas termicamente e processadas termomecanicamente e valores de propriedades mecânicas básicas.

2.1 LIGAS À BASE DE Mg

2.1.1 Nomenclatura de ligas à base de Mg

A nomenclatura das ligas à base de Mg utiliza duas letras que representam em ordem decrescente de percentual em massa os dois elementos químicos em maior quantidade, ou em ordem alfabética, no caso de o percentual dos elementos serem iguais. Em seguida, são incluídos números que representam a composição nominal dos dois elementos (ASTM-B951-11, 2018). A relação de letras que representam os principais elementos químicos utilizados está apresentada na Tabela 2.

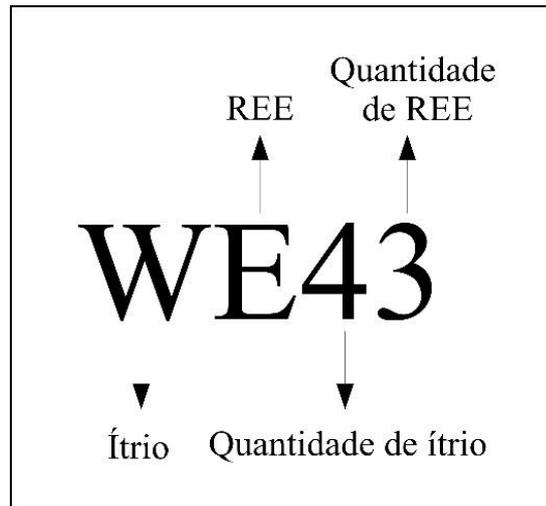
Tabela 2 – Relação de letras que representam os principais elementos químicos utilizados em ligas de magnésio.

Relação de letras – elementos químicos	
A – Alumínio	M – Manganês
C – Cobre	Q – Prata
E – Terras raras	S – Silício
H – Tório	T – Estanho
J – Estrôncio	V – Gadolínio
K – Zircônio	W – Ítrio
L – Lítio	Z – Zinco

Fonte: adaptado de ASTM B951-11 (2018).

Na Figura 1 é apresentado um exemplo de nomenclatura de uma liga de magnésio utilizada por Choudhary *et al.* (2014), com composição química nominal: Mg – 4Y – 2,25Nd – 1(outros REE) – 0,6Zr (%massa).

Figura 1 – Exemplo de nomenclatura de ligas de Mg: Mg – 4Y – 2,25Nd – 1(outros REE) – 0,6Zr (%massa).



Fonte: elaborado pelo autor.

Em alguns trabalhos que envolvem REE, a letra D vem sendo designada para Dy, a letra G para Gd, letra N para Nd e S para Sm (APPS *et al.*, 2003).

2.1.2 Processos de obtenção de ligas à base de Mg

Em relação aos processos de obtenção de ligas à base de Mg, é sabido que estes devem ser realizados com os devidos cuidados por causa da elevada reatividade do Mg na forma de pós e pequenos pedaços, que podem ter ignição instantânea ao terem contato com oxigênio (TEKUMALLA; GUPTA, 2017).

A fusão de ligas vem sendo realizada na maioria dos casos em fornos resistivos com a temperatura da ordem de 680°C – 800°C (HONG *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2013). Outra alternativa que vem sendo aplicada é a utilização de fornos de indução magnética (KUBÁSEK; VOJTĚCH, 2013; LIU *et al.*, 2014). Para evitar a oxidação do metal líquido utiliza-se de fluxo de argônio ou mistura de gases antioxidantes como Ar/SF₆, ar/CO₂/SF₆ e CO₂/SF₆ (LUO, 2013; ZHANG; CHEN, 2015). O líquido das ligas à base de Mg apresenta excelente fluidez e o metal baixa susceptibilidade à porosidade por hidrogênio durante a solidificação, portanto, apresenta melhor fundibilidade quando comparado a outros metais fundidos (LUO, 2013).

Os cadinhos utilizados nos fornos resistivos geralmente são de aço inoxidável pelo fato do Mg não reagir com o ferro e o cromo (HORT *et al.*, 2010; LUO, 2013; TIAN *et al.*, 2008). Em fornos resistivos, o metal fundido precisa ser agitado mecanicamente para

garantir a homogeneidade do líquido, visto que existe uma grande diferença de massa específica entre o Mg puro ($1,74 \text{ g/cm}^3$) e outros elementos de liga utilizados, como o Gd ($7,9 \text{ g/cm}^3$), Y ($4,47 \text{ g/cm}^3$), Zn ($7,14 \text{ g/cm}^3$) e etc. E como a maioria dos elementos de ligas utilizados apresentam ponto de fusão superior às temperaturas utilizadas durante a fusão, estes precisam ser dissolvidos pelo líquido formado durante a fusão. Caso o líquido não seja agitado os metais de massa específica elevada decantam, formando um líquido não homogêneo ou pode haver a presença de metais não dissolvidos na liga solidificada (DRYNDA *et al.*, 2010; HORT *et al.*, 2010; NAYAK *et al.*, 2016). Para o caso da fusão em fornos de indução magnética o líquido não precisa de agitação mecânica, pois a própria agitação gerada no processo promove a homogeneização do líquido.

Após o processo homogeneização do líquido, este pode ser vazado em moldes de areia, grafite ou aços para promover a confecção dos lingotes. Em alguns casos utiliza-se de moldes pré-aquecidos ($200^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$) para se controlar o processo de solidificação da liga. (YANG *et al.*, 2013a; YU *et al.*, 2013).

2.1.3 Sistema Mg – REE (Gd; Dy) – Zn – Zr

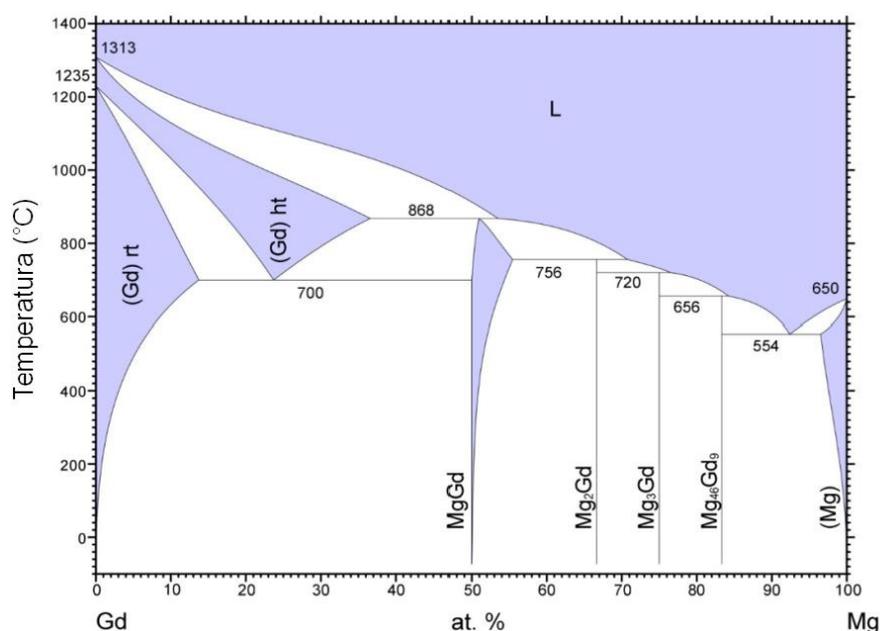
A utilização de REE em ligas à base de Mg está relacionado a possibilidade dos átomos dos REEs substituírem os átomos de Mg na rede cristalina, visto que alguns destes elementos químicos, como por exemplo, Gd e Dy, apresentam estrutura cristalina hexagonal compacta, a mesma do Mg. Por este motivo, a partir dos diagramas de fases Mg – REE pode ser observada certa solubilidade destes elementos na rede do Mg em temperatura elevadas, o que pode proporcionar efeitos de endurecimento por meio de solução sólida, endurecimento por precipitação e refino dos grãos, melhorando as propriedades em geral das ligas à base de Mg (ZHENG, 2015).

Outro importante fator é que os REE melhoram as propriedades de corrosão das ligas à base Mg, devido à interação destes com impurezas como Fe, Ni e Co, que são metais mais nobres que o Mg, e aceleram fortemente a corrosão galvânica de ligas de Mg. Também é sabido que os átomos de REE incorporam-se na camada superficial de hidróxidos, melhorando sua estabilidade e aumentando seu efeito protetor contra a corrosão. Adicionando REE, fases intermetálicas menos nobres são formadas na estrutura e o efeito galvânico é reduzido. (KUBÁSEK; VOJTĚCH, 2013; TAKENAKA *et al.*, 2007).

2.1.3.1 Diagramas de fases do sistema Mg – REE (Gd; Dy) – Zn – Zr

Em relação as possíveis fases presentes no sistema Mg – REE (Gd; Dy) – Zn – Zr, os diagramas de fases binários Mg – Gd e Mg – Dy apresentam muitas similaridades em relação as reações invariantes, fases presentes e dissolução de REE na rede do $\alpha(\text{Mg})$. O diagrama de fases Mg – Gd foi primeiramente avaliado de forma experimental por Savitskii *et al.*¹ (1961, p. 1734–1737 apud HAMPL *et al.*, 2013, p. 166–177) e foram encontradas quatro fases intermetálicas: Mg_5Gd , Mg_3Gd , Mg_2Gd e MgGd . Guo, Du e Li (2007) desenvolveram a modelagem termodinâmica do sistema Gd – Mg com base em dados experimentais e que está ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Diagrama de fases Gd – Mg.



Fonte: adaptado de Guo, Du e Li (2007).

Wu *et al.* (2020) publicaram a mais nova modelagem deste sistema levando em consideração fases metaestáveis (por exemplo: β' – Mg_7Gd) que tem relevância durante tratamentos de envelhecimentos deste sistema.

Observa-se a presença das fases intermetálicas MgGd , Mg_2Gd , Mg_3Gd e Mg_5Gd formadas a partir de reações peritéticas. As fases (Gd) rt e (Gd) ht apresentam uma solubilidade máxima de Mg de $\sim 15\% \text{at.Mg}$ e $\sim 38\% \text{at.Mg}$, respectivamente. A fase (Mg)

¹ Savitskii, E. M. *et al.* **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**. v. 6, p. 1734–1737, 1961.

possui uma solubilidade de $\sim 4,2\%$ at.Gd. As temperaturas e reações invariantes deste sistema estão descritas na Tabela 3 (WU *et al.*, 2020).

Tabela 3 – Reações invariantes calculadas do sistema Mg – Gd.

Tipo de reação	Reações invariantes e temperatura (°C)
Eutetóide	(Gd) ht(26,0%at.Mg) \rightarrow (Gd) rt(14,5%at.Mg) + MgGd(50,0%at.Mg); 698°C
Peritética	Liq.(55,7%at.Mg) + (Gd) ht(38,5%at.Mg) \rightarrow MgGd(51,1%at.Mg); 868°C
Peritética	Liq.(70,8%at.Mg) + MgGd(55,8%at.Mg) \rightarrow Mg ₂ Gd; 756°C
Peritética	Liq.(76,5%at.Mg) + Mg ₂ Gd \rightarrow Mg ₃ Gd; 720°C
Peritética	Liq.(86,7%at.Mg) + Mg ₃ Gd \rightarrow Mg ₅ Gd; 639°C
Eutética	Liq.(92,6%at.Mg) \rightarrow Mg ₅ Gd (83,9%at.Mg) + (Mg)(96,1%at.Mg); 553°C

Fonte: adaptado de Wu *et al.* (2020).

Dados cristalográficos como, protótipo, estrutura cristalina, símbolo Pearson, grupo espacial e parâmetros de rede das fases metaestáveis e de equilíbrio estão descritos na Tabela 4.

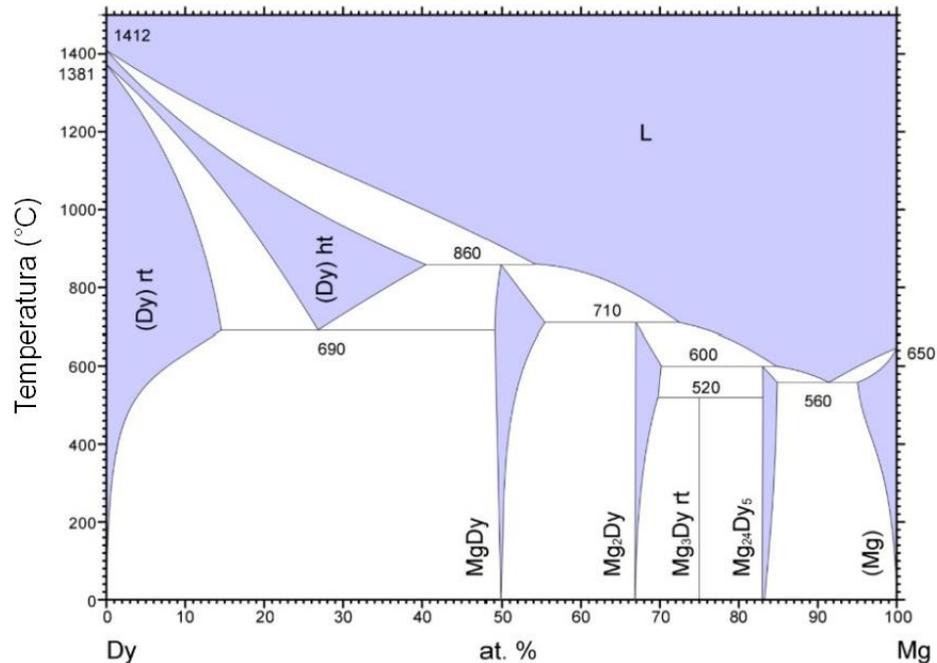
Tabela 4 – Dados cristalográficos como protótipo, estrutura cristalina símbolo Pearson, grupo espacial e parâmetros de rede das fases do sistema Mg – Gd.

Fase	Protótipo	Estrutura cristalina	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Parâmetros de rede (nm)
(Gd) rt	Mg	HCP_A3	hP2	P6 ₃ /mmc	a=0,3636; c=0,57826
(Gd) ht	W	BCC_A2	cI2	Im $\bar{3}$ m	a=0,4063
MgGd	CsCl	BCC_B2	cP2	Pm $\bar{3}$ m	a=0,3812
Mg ₂ Gd	MgCu ₂	Laves C15	cF24	Fd $\bar{3}$ m	a=0,8575
Mg ₃ Gd	BiF ₃	FCC (D0 ₃)	cF16	Fm $\bar{3}$ m	a=0,7326
Mg ₅ Gd	Mg ₅ Gd	FCC	cF440	F $\bar{4}$ 3m	a=2,234
Mg ₇ Gd	c-bco	BCO	—	Cmcm	a=0,642; b=2,223; c=0,521
D0 ₁₉	D0 ₁₉	Hexagonal	hP(D0 ₁₉)	—	a=0,642; c=0,521
(Mg)	Mg	HCP_A3	hP2	P6 ₃ /mmc	a=0,32093; c=0,52103

Fonte: adaptado de Adamyan *et al.* (1983), Buschow, Will e Bargouth (1978), Fornasini, Manfrinetti e Gschneidner Jr. (1986), Herchenroeder, Manfrinetti e Gschneidner (1989), Spedding, Daane e Herrmann (1956), Straumanis (1949) e Wu *et al.* (2020).

Em relação ao diagrama de fases Mg – Dy, o primeiro diagrama de fases experimental completo deste sistema foi proposto por Saccone *et al.* (1991) que mostra a presença de quatro fases intermetálicas: MgDy, Mg₂Dy, Mg₃Dy e Mg₂₄Dy₅. A modelagem termodinâmica deste sistema foi realizada por Du *et al.* (2004) que está ilustrada na Figura 3.

Figura 3 – Diagrama de fases Dy – Mg.



Fonte: adaptado de Du *et al.* (2004).

Pode-se observar que as fases intermetálicas MgDy, Mg₂Dy e Mg₂₄Dy₅ se formam por meio de reações peritéticas e a fase Mg₃Dy se forma por meio de uma reação peritetóide. A fase α(Mg) possui uma solubilidade de ~5%at.Dy. As temperaturas e reações invariantes deste sistema estão descritas na Tabela 5 (DU *et al.*, 2004).

Tabela 5 – Reações invariantes do sistema Mg – Dy.

Tipo de reação	Reações invariantes e temperatura (°C)
Eutetóide	(Dy) ht (26,70%at.Mg) → (Dy) rt (14,55%at.Mg) + MgDy (48,80%at.Mg); 690°C
Peritética	Liq.(54,24%at.Mg) + (Dy) ht (40,12%at.Mg) → MgDy (49,59%at.Mg); 860°C
Peritética	Liq.(72,58%at.Mg) + MgDy (54,88%at.Mg) → Mg ₂ Dy (66,99%at.Mg); 710°C
Peritética	Liq.(84,33%at.Mg) + Mg ₂ Dy (70,27%at.Mg) → Mg ₅ Dy ₂₄ (83,04%at.Mg); 600°C
Peritetóide	Mg ₂ Dy (69,84%at.Mg) + Mg ₅ Dy ₂₄ (82,86%at.Mg) → Mg ₃ Dy; 520°C
Eutética	Liq.(91,52%at.Mg) → Mg ₅ Dy ₂₄ (84,61%at.Mg) + (Mg)(93,84%at.Mg); 560°C

Fonte: adaptado de Du *et al.* (2004).

Dados cristalográficos das fases de equilíbrio como protótipo, estrutura cristalina, símbolo Pearson, grupo espacial e parâmetros de rede estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados cristalográficos como protótipo, símbolo Pearson, grupo espacial e parâmetros de rede das fases do sistema Mg – Dy.

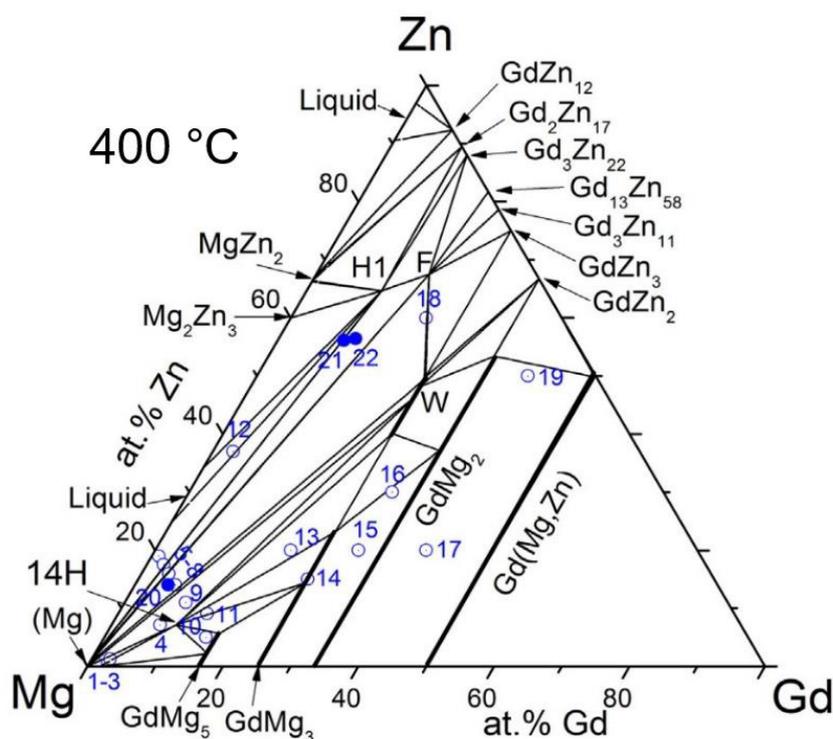
Fase	Protótipo	Estrutura cristalina	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Parâmetros de rede (nm)
(Dy) rt	Mg	HCP_A3	hP2	$P6_3/mmc$	$a=0,3590$; $c=0,5648$
(Dy) ht	W	BCC_A2	cI2	$Im\bar{3}m$	$a=0,3896$
MgDy	CsCl	BCC_B2	cP2	$Pm\bar{3}m$	$a=0,3776$
Mg ₂ Dy	MgZn ₂	Laves C14	hP12	$P6_3/mmc$	$a=0,602$; $c=0,976$
Mg ₃ Dy	BiF ₃	FCC (D0 ₃)	cF16	$Fm\bar{3}m$	$a=0,7296$
Mg ₂₄ Dy ₅	Ti ₅ Re ₂₄	CBCC_A12	cI58	$I\bar{4}3m$	$a=1,1246$
(Mg)	Mg	HCP_A3	hP2	$P6_3/mmc$	$a=0,3217$; $c=0,5215$

Fonte: adaptado de Du *et al.* (2004), Herchenroeder, Manfrinetti e Gschneidner (1989), Krypiakewytsch e Evdokimenko (1967) e Spedding, Daane e Herrmann (1956)

Em relação a sistemas ternários, a avaliação do sistema Mg – Gd – Zn foi realizada por Grobner *et al.* (2015) e verificaram que na seção isotérmica a 400 °C, ilustrada na Figura 4, existem quatro fases ternárias, que foram denominadas de H1 ($Mg_{24}Gd_{11}Zn_{64} - P6_3/mmc$), F ($Mg_{19}Gd_{20}Zn_{80} - F-43m$), W ($MgGd(Mg,Zn)_2$) e 14H ($Mg_{70}Gd_8Zn_6$). Somente a fase W apresenta alguma solubilidade, as demais são estequiométricas.

Além disso, pode-se observar que as fases MgGd, Mg₂Gd, Mg₃Gd e Mg₅Gd apresentam elevada solubilidade de Zn.

Figura 4 – Seção isotérmica a 400°C do sistema Mg – Gd – Zn.



Fonte: adaptado de Grobner *et al.* (2015).

Dados cristalográficos como, protótipo, estrutura cristalina, símbolo Pearson, grupo espacial e parâmetros de rede das fases de equilíbrio estão descritos na Tabela 7.

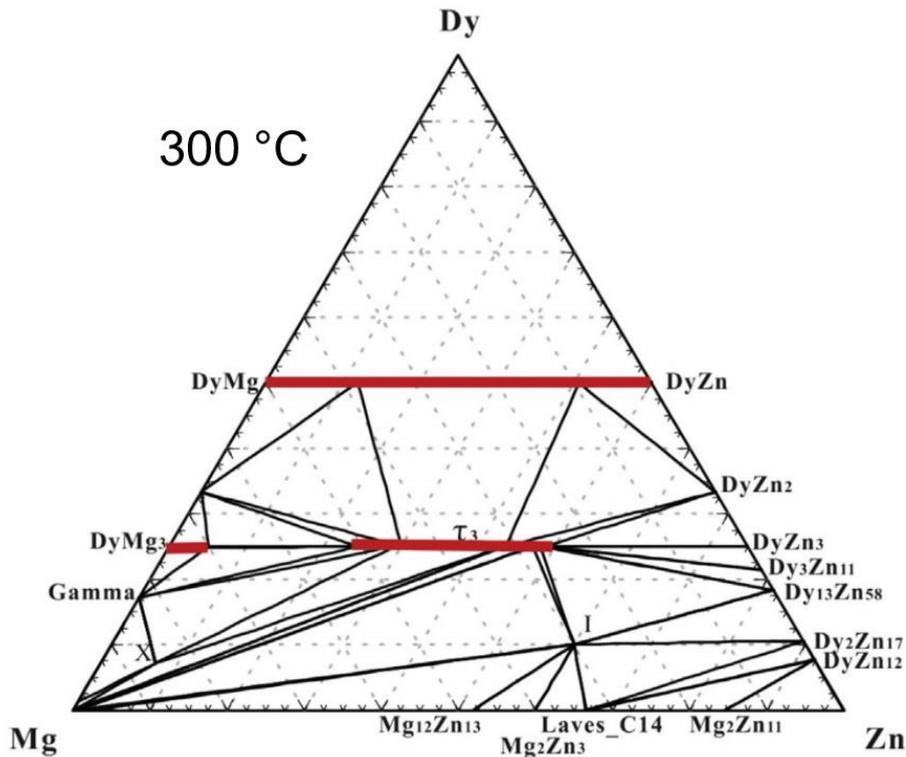
Tabela 7 – Dados cristalográficos como protótipo, símbolo Pearson, grupo espacial e parâmetros de rede das fases do sistema Mg – Gd– Zn.

Fase	Protótipo	Estrutura cristalina	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Parâmetros de rede (nm)
H1	$\text{Sm}_{11}\text{Mg}_{24}\text{Zn}_{65}$	Hexagonal	hP92	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	$a=3,353; c=0,895$
W	CeMgZn_2	FCC	–	–	$a=0,690$
F	$\text{Ce}_{20}\text{Mg}_{19}\text{Zn}_{81}$	FCC	–	$\text{F}\bar{4}3\text{m}$	$a=2,052$
14H	$\text{Gd}_8\text{Mg}_{20}\text{Zn}_6$	Hexagonal	–	Estrutura LPSO	–

Fonte: adaptado de Grobner *et al.* (2015).

A avaliação do sistema Mg – Dy – Zn foi realizada por Grobner *et al.* (2015) e verificaram que na seção isotérmica a 300 °C, ilustrada na Figura 5, existem três fases ternárias, que foram denominadas de τ_3 (MnCu_2Al), X (LPSO) e I (*quasicrystal*). Além disso, pode-se observar que as fases MgDy e Mg_3Dy apresentam elevada solubilidade de Zn.

Figura 5 – Seção isotérmica a 300°C do sistema Mg – Dy – Zn.



Fonte: adaptado de Zhu e Pelton (2015).

Dados cristalográficos como, protótipo, estrutura cristalina, símbolo Pearson e grupo espacial das fases de equilíbrio estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Dados cristalográficos como protótipo, símbolo Pearson e grupo espacial das fases do sistema Mg – Dy – Zn.

Fase	Protótipo	Estrutura cristalina	Símbolo Pearson	Grupo espacial
τ_3	MnCu ₂ Al	FCCL	cF16	Fm $\bar{3}$ m
X	Mg ₁₂ ZnDy	Hexagonal	–	Estrutura LPSO
I	<i>Quasicristal</i>	Icosaédrica	–	–

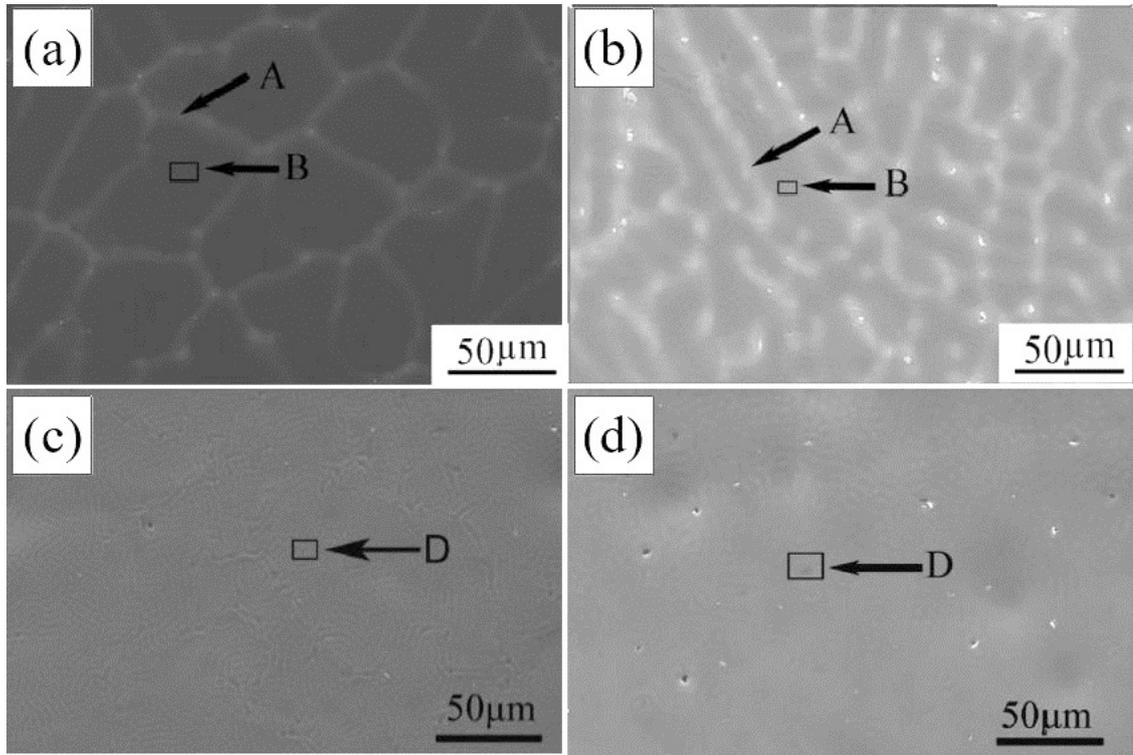
Fonte: adaptado de Zhu e Pelton (2015).

Em relação aos sistemas com Zr, na região de interesse para ligas de Mg o binário Mg – Zr mostra que a fase α (Mg) tem a capacidade de solubilizar pequenas quantidades de ~0,74%at. de Zr (ARROYAVE; SHIN; LIU, 2005). E os sistemas ternários Mg – Gd – Zr e Mg – Dy – Zr nunca foram estudados, mas sabe-se que nestes sistemas não existe a formação de fases ternárias, sendo a extrapolação dos binários uma boa aproximação.

2.1.3.2 Ligas do sistema Mg – REE (Gd; Dy) – Zn – Zr

Em relação a ligas binárias, Yang *et al.* (2011) avaliaram ligas à base de Mg – Dy (5, 10, 15 e 20 %massa) e constataram que as amostras na condição bruta de fusão não eram homogêneas, com elevada segregação de Dy na região interdendrítica e dos contornos de grãos. Como esperado, na medida em que se elevou a quantidade de Dy, a região segregada e a quantidade de segunda fase aumentou, como pode ser observado nas Figuras 6 (a) 5% Dy e (b) 20% Dy. Medidas de EDS indicaram que os precipitados obtidos são da fase Mg₂₄Dy₅. Após tratamento térmico na condição T4 (520 °C – 24 h), a segregação foi reduzida indicando a dispersão de Dy na matriz de Mg e a quantidade de segunda fase também diminuiu, restando obviamente uma quantidade maior na liga Mg – 20Dy, ilustrado nas Figuras 6 (c) 5% Dy e (d) 20% Dy.

Figura 6 – Micrografias de ligas binárias Mg – Dy na condição bruta de fusão (a) 5% Dy e (b) 20% Dy e T4 (c) 5% Dy e (d) 20%Dy.



Fonte: adaptado de Yang *et al.* (2011).

Em relação aos resultados de propriedades mecânicas obtidos no estudo de Yang *et al.* (2011), em ensaios de tração obteve-se para a liga Mg – 10Dy (%massa) na condição bruta de fusão um limite de resistência à tração (LR) de ~135 MPa e deformação específica de ~5,5%, o maior valor encontrado quando comparado às demais amostras testadas. Após T4, houve uma queda no LR para o valor de ~110 MPa e a deformação específica teve um decréscimo para ~4,0%. Em compressão a liga Mg – 10Dy (%massa) na condição bruta de fusão apresentou limite de resistência à compressão de ~180 MPa e após tratamento T4 houve um decréscimo para ~160 MPa.

A explicação para o aumento da resistência mecânica para a liga Mg – 10Dy (%massa) foi relacionado ao mecanismo de endurecimento por solução sólida de Dy na matriz de Mg. A diferença entre o raio atômico do Mg quando comparado ao do Dy é muito grande, o do Mg é de aproximadamente 141 pm enquanto o do Dy é de 228 pm. Por consequência, uma diferença tão grande de raio atômico resulta em uma substancial distorção da rede e, conseqüentemente, no fortalecimento da solução sólida com Dy (YANG *et al.*, 2011).

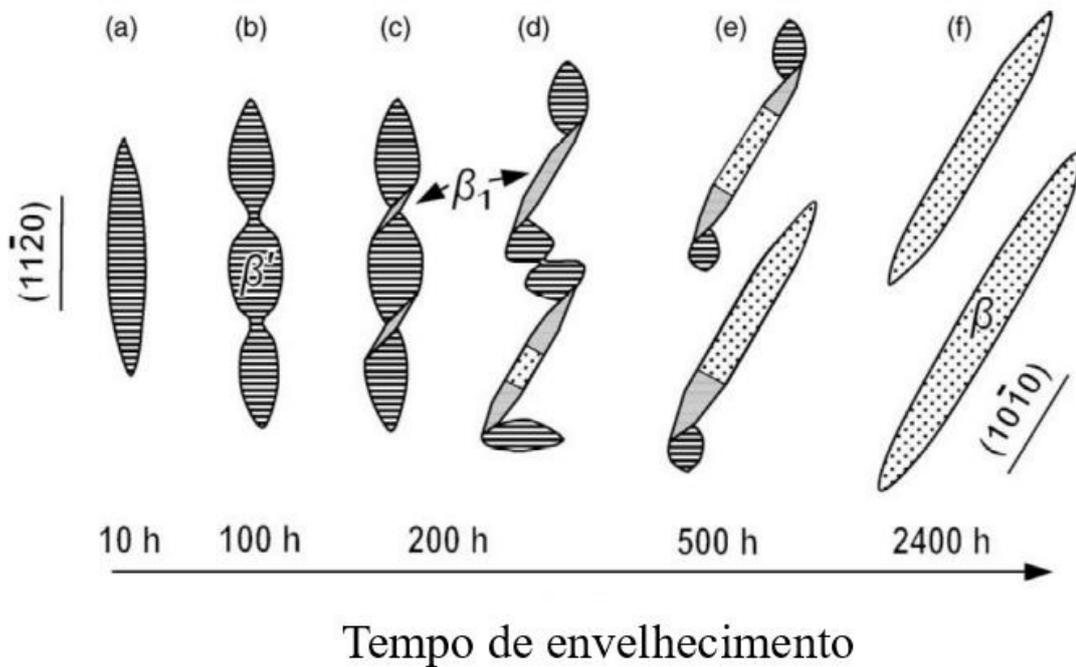
Yang *et al.* (2012) analisaram o envelhecimento de ligas binárias à base de Mg – Dy (10, 15 e 20 %massa) na condição T4. Observou que a temperatura de envelhecimento de 200 °C promove uma maior elevação da dureza da liga Mg – 20Dy (%massa) quando comparado aos resultados obtidos para a temperatura de 250 °C, visto que, para tempos maiores que 100 horas de envelhecimento a liga obteve valores de dureza superiores a 110 HV, promovido pela precipitação da fase metaestável β' .

Em relação aos resultados de propriedades mecânicas, em ensaios de tração obteve-se para a liga Mg – 10Dy (%massa) na condição envelhecida (T6-1 – 250°C – 16 horas) um LR de ~115 MPa e deformação específica de ~3,7% e na condição envelhecida (T6-2 – 200°C – 168 horas) um LR de ~225 MPa e deformação específica de ~4,3% (YANG *et al.*, 2012).

O endurecimento por precipitação de ligas à base Mg – REE está relacionado a precipitação das fases $\beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta$. A fase β'' possui estrutura $D0_{19}$ hexagonal e foi obtida em ligas WN42, GN72 e DN72 após 5000 h a 150 °C (APPS *et al.*, 2003). A fase β' apresenta estrutura ortorrômbica de base centrada. As fases β_1 e β possuem a estrutura cúbica de faces centrada (LI *et al.*, 2007; NIE; MUDDLE, 2000).

Na Figura 7 é ilustrado a evolução da microestrutura após o envelhecimento à 250 °C das ligas Mg – 15Gd – 0.5Zr e Mg – 10Gd – 3Y – 0.4Zr (%massa) que foram avaliadas por Gao *et al.* (2006), pode-se observar em (a) há a formação placas da fase β' , em seguida, (b) os precipitados da fase β' se decompõem formando pescoços, na qual, em (c) pode ser visto que a nucleação da fase β_1 se inicia nas regiões dos pescoços e promove a separação dos precipitados, em (d) é visto que a fase β_1 sempre está conectada a precipitados da fase β' e cresce consumindo a fase β' na direção $[1\bar{2}10]$ por meio da difusão de solutos, ao atingir determinado tamanho, (e) inicia-se a formação da fase de equilíbrio β , (f) que continua consumindo as fases β_1 e β' até atingir o equilíbrio termodinâmico. Grobner *et al.* (2015) observou que a fase β possui a mesma estrutura que a fase Mg_5Gd .

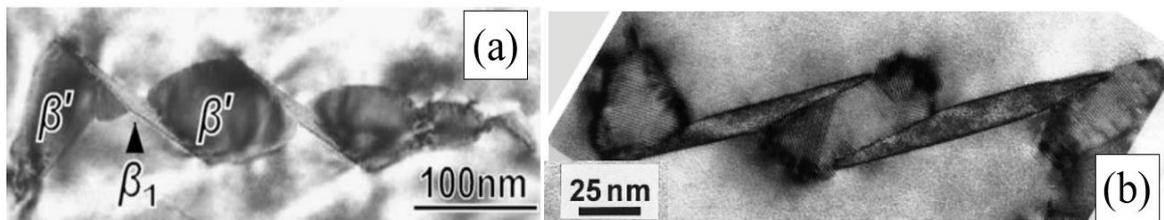
Figura 7 – Evolução da microestrutura das ligas Mg – 15Gd – 0.5Zr e Mg – 10Gd – 3Y – 0.4Zr (%massa) após envelhecimento à 250 °C por diferentes tempos.



Fonte: adaptado de Gao *et al.* (2006).

O mesmo mecanismo de precipitação também foi encontrado para as ligas WE54 avaliada por Nie e Muddle (2000), Mg – 7Gd – 5Y – 1Nd – 0,5Zr (%massa) de Ting *et al.* (2012) e SK40 de Li *et al.* (2017). Na Figura 8 é ilustrado micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da evolução microestrutural dos precipitados, em (a) Mg–10Gd– 3Y–0.4Zr (wt.%) envelhecida à 250 °C por 193 h (GAO *et al.*, 2006) e (b) WE54 envelhecida à 250 °C por 48 h (NIE; MUDDLE, 2000).

Figura 8 – Micrografias obtidas por microscopia de transmissão da evolução microestrutural da fase β , em (a) Mg–10Gd– 3Y–0.4Zr (%massa) envelhecida à 250°C por 193h e (b) WE54 envelhecida à 250 °C por 48 h.



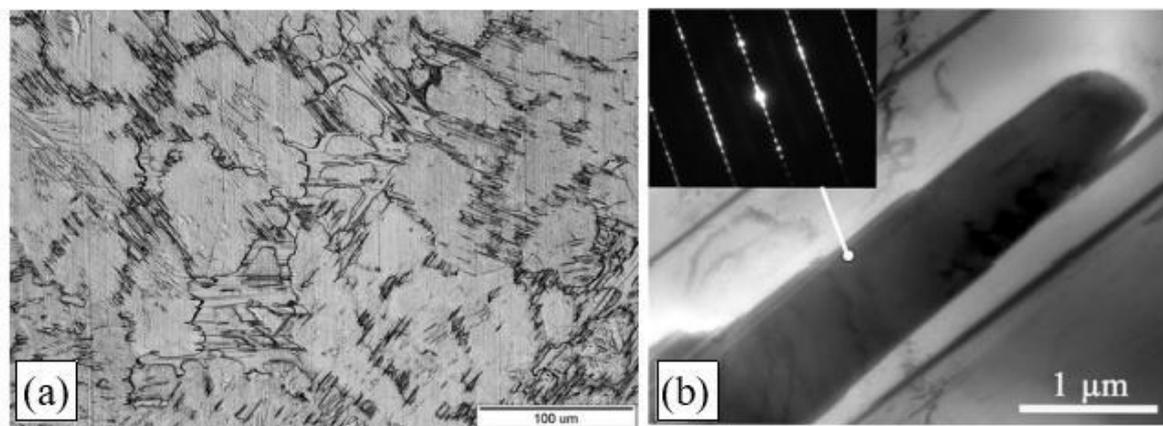
Fonte: adaptado de (a) Gao *et al.* (2006) e (b) Nie e Muddle (2000).

Yang *et al.* (2013a) avaliaram ligas Mg – 10(Dy + Gd) – 0,2Zr (%massa) e também observaram a precipitação das fases β' e β ($Mg_5(Dy,Gd)$) após envelhecimento à 200 °C.

Notou-se que o aumento na quantidade de Gd promove um maior endurecimento das ligas. A liga DG55-216h apresentou valor de dureza 85,5 HV e a liga DG28-72h de 100,2 HV. O que também refletiu nos valores de propriedade mecânicas, visto estas ligas apresentaram os maiores valores de LR com ~310 e ~354 MPa, respectivamente. No entanto, a elevada resistência promoveu uma deformação específica de ~12 e ~8%, respectivamente.

O elemento Zn vem sendo adicionado porquê melhora em geral a ductilidade e a deformabilidade das ligas de Mg (YIN; ZHANG; ZENG, 2008; ZHENG, 2015). Bi *et al.* (2014) analisaram a influência do teor zinco na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Mg – 2Dy – xZn (x = 0, 0,1, 0,5 e 1 %at.)(Mg – 12Dy – xZn (x = 0,24, 1,2 e 2,4 %massa)). Em amostras na condição bruta de fusão foram encontradas as fases (Mg) e Mg₂₄Dy₅ para os teores de 0 e 0,1%at.. Ao elevar o percentual para 0,5%at. notou-se a formação das fases Mg₁₂ZnDy com estrutura denominada de *long period stacking order* (LPSO) 18R com morfologia lamelar na região dos contornos de grão, ilustrado na Figura 9 (a) e (b), e Mg₂Dy com morfologia cúbica. A liga com 1%at. apresentou a fase Mg₃Zn₃Dy₂ (W-phase).

Figura 9 – (a) micrografia obtida por microscopia óptica e (b) micrografia obtida por microscopia de eletrônica de transmissão da liga Mg – 2Dy – 0,5Zn %at., na condição bruta de fusão, exibindo a morfologia lamelar da fase Mg₁₂ZnDy (LPSO 18R).



Fonte: adaptado de Bi *et al.* (2014).

Foi observado que na medida em que se elevou o teor de zinco reduziu-se o tamanho dos grãos. Por conseguinte, a provável explicação para este fato é que durante o processo de solidificação, os átomos de Dy foram agregados na interface sólido/líquido devido à pouca solubilidade em baixa temperatura. Este enriquecimento de Dy impede que os átomos de Zn se difundam para a matriz de Mg, o que resulta no super-resfriamento da camada de difusão

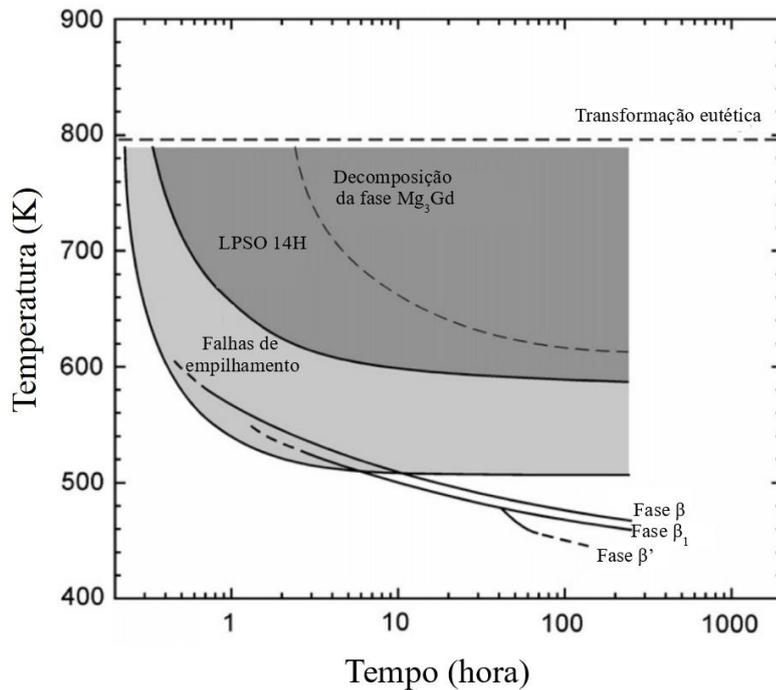
à frente da interface sólido/líquido, dificultando a difusão dos átomos de soluto. Este super-resfriamento promove um aumento da taxa de nucleação, que juntamente à elevada concentração de soluto desta região promove a formação das fases $Mg_{12}ZnDy$ (LPSO 18R) e $Mg_3Zn_3Dy_2$ na região dos contornos de grão, restringindo o crescimento dos grãos (BI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2008a). Foi encontrado para a liga $Mg - 2Dy - 0,5Zn$ (%at.) um valor de LR de 145 MPa, com limite de escoamento de 100 MPa e deformação específica de 5,2% na temperatura ambiente, este fato foi atribuído ao refinamento dos grãos e endurecimento promovido pela presença da fase $Mg_{12}ZnDy$ (LPSO 18R).

Além das fases do tipo β das ligas $Mg - REE$, o mecanismo de endurecimento por precipitação das ligas de $Mg - REE - Zn$ está relacionado a precipitação de fases LPSO (YAMASAKI *et al.*, 2007). Existem várias estruturas do tipo LPSO, em que a variação de ordem no empilhamento dos plano cristalográficos é o que diferencia as fases, sendo as fases 6H, 10H, 14H, 24H e 18R as mais comuns encontradas em ligas à base de Mg (ZHU *et al.*, 2009). Para o sistema $Mg - Dy - Zn$, as fases 14H e 18R são as encontradas, onde a fase 18R tende a se transformar na 14H após longos tempos de tratamento térmico, enquanto para o sistema $Mg - Gd - Zn$ somente a fase 14H costuma ser obtida (YAMASAKI *et al.*, 2007). Isto está de acordo com o proposto nos cálculos de termodinâmicos de Zhu e Pelton (2015b) para o sistema $Mg - Dy - Zn$ e Grobner *et al.* (2015) para o sistema $Mg - Gd - Zn$.

Yamasaki *et al.* (2007) avaliaram a formação da fase LPSO 14H na liga $Mg - 1Zn - 2Gd$ (%at.) ($Mg - 2,4Zn - 11,5Gd$ (%massa)) nas condições bruta de fusão e tratada termicamente à 520°C por duas horas. A liga na condição bruta de fusão apresentou a fase Mg_3Gd precipitada na matriz de $\alpha(Mg)$, após tratamento térmico a quantidade foi reduzida. O envelhecimento na temperatura de 200 °C foi o mais eficaz, apresentando valor máximo de dureza de 128 HV para 150h, sendo o endurecimento relacionado principalmente à precipitação da fase β' . Apresentando limite de escoamento de ~228 MPa, LR de ~236 MPa e deformação específica de ~ 0,4%.

A partir de curvas tempo, temperatura e transformação (TTT), ilustrada na Figura 10, pode-se constatar que para tratamento térmicos em baixas temperaturas (~200 °C) a fase (Mg) se decompõe, propiciando a formação de fases $(Mg) \rightarrow \beta' \rightarrow \beta_I \rightarrow \beta$. Tratamentos em temperaturas intermediárias (~300 °C) promovem a formação falhas de empilhamento. No caso de tratamentos em temperaturas elevadas (>350 °C) as falhas de empilhamento e a fase LPSO 14H coexistem para estágios iniciais de tratamento, que aumenta em quantidade com o decorrer do tratamento térmico.

Figura 10 – Curva TTT para a liga Mg – 1Zn – 2Gd (%at.) (Mg – 2,4Zn – 11,5Gd (%massa)).



Fonte: adaptado de Yamasaki *et al.* (2007).

Zhang *et al.* (2013) avaliaram as ligas Mg – 4,5Dy – 1,5Zn – xZr (x = 0, 0,08, 0,17 e 0,26 e 0,35 %at.)(Mg – ~23,5Dy – ~3,2Zn – xZr (x = 0, 0,17, 0,36, 0,54 e 0,73 %massa)) e verificaram que o Zr afeta a formação da fase Mg_8ZnDy e suprime a formação das fases do tipo LPSO. Com o aumento do teor de Zr, a fração das fases LPSO diminui, enquanto a fração da fase Mg_8ZnDy aumenta. Quando o teor de Zr nas ligas é de 0,35%at., a microestrutura da liga bruta de fusão é composta de fases Mg_8ZnDy e (Mg), sem fase LPSO. A fase Mg_8ZnDy pode se transformar em fase LPSO por tratamento térmico. Além disso, a microestrutura da liga de MgDyZnZr pode ser refinada pela adição de Zr, com o valor crítico do teor de Zr em 0,17%at., sendo o efeito no refinamento de grãos atribuído principalmente ao efeito de nucleação heterogênea do Zr dissolvido na matriz de Mg e à inibição do crescimento de grãos.

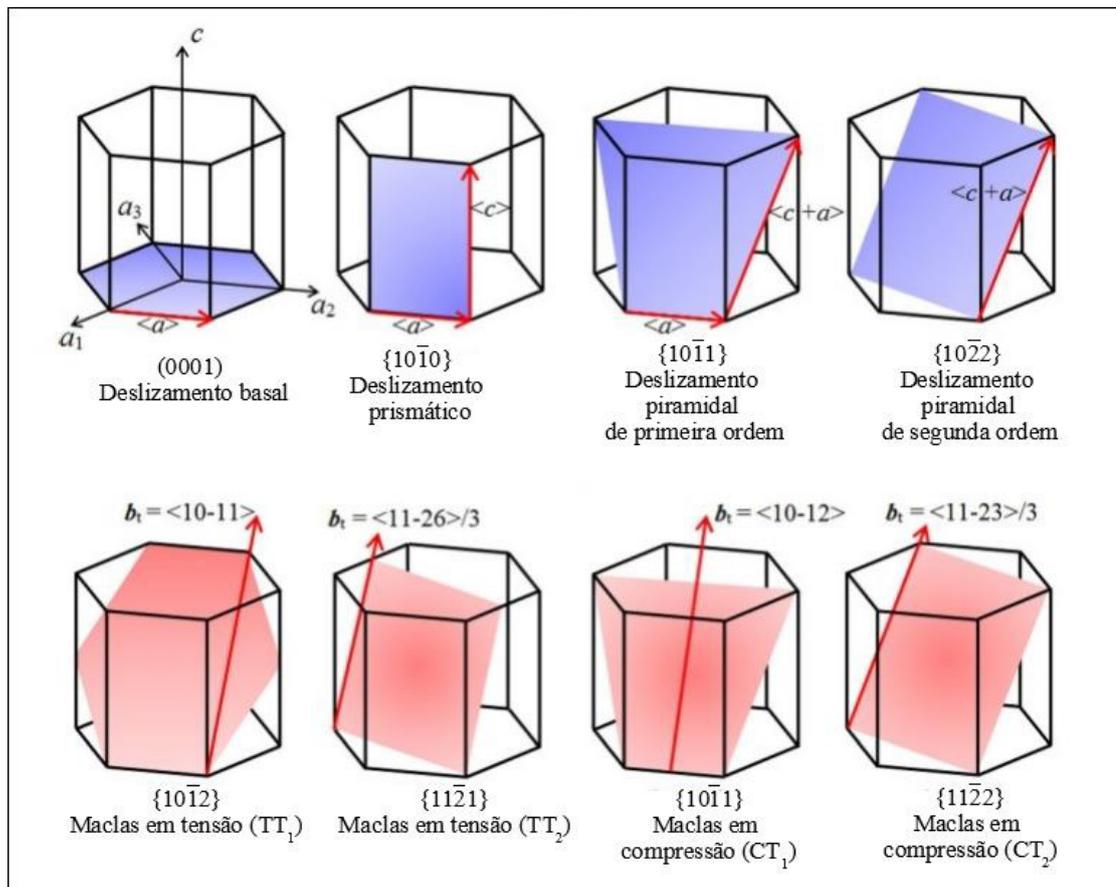
2.1.3.3 Laminação a quente de ligas Mg – REE (Dy e/ou Gd)

O processo de laminação a quente de ligas à base de Mg visando a produção de peças/produtos em larga escala industrial ainda é um desafio devido à baixa ductilidade e plasticidade em temperatura ambiente. A baixa ductilidade está relacionada com anisotropia da célula unitária hexagonal compacta do Mg, que não proporciona cinco sistemas de

deslizamento fácil, sugeridos pelo critério de von Mises para deformação de materiais metálicos policristalinos (FAN; EL-AWADY, 2015). No entanto, está estabelecido na literatura que ligas à base de Mg apresentam deformação específica da ordem de 5 – 30%, na qual, a explicação para este fato foi proposta por Kocks e Westlake (1967) que sugere que o Mg apresenta “4,5” sistemas independentes de deslizamentos.

Esses sistemas de deslizamento estão ilustrados na Figura 11, levando em consideração os quatro tradicionais sistemas, destacados em azul, o plano de deslizamento basal (0001), prismático $\{10\bar{1}0\}$, piramidal de primeira ordem $\{10\bar{1}1\}$ e piramidal de segunda ordem $\{10\bar{2}2\}$. O “0,5” refere-se a modos de deformação envolvendo a formação de maclas, identificados em vermelho, destacando o modo de formação de maclas em tensão $\{10\bar{1}2\}$ (BETTLES; BARNETT, 2012; FAN; EL-AWADY, 2015). No entanto, sabe-se que somente em temperaturas elevadas ($> 225\text{ }^{\circ}\text{C}$) os sistemas de deslizamento prismáticos e piramidais são ativados. (AI *et al.*, 2012; FANG *et al.*, 2013; GE *et al.*, 2013).

Figura 11 – Sistemas de deslizamentos e modos de maclação para o Mg.



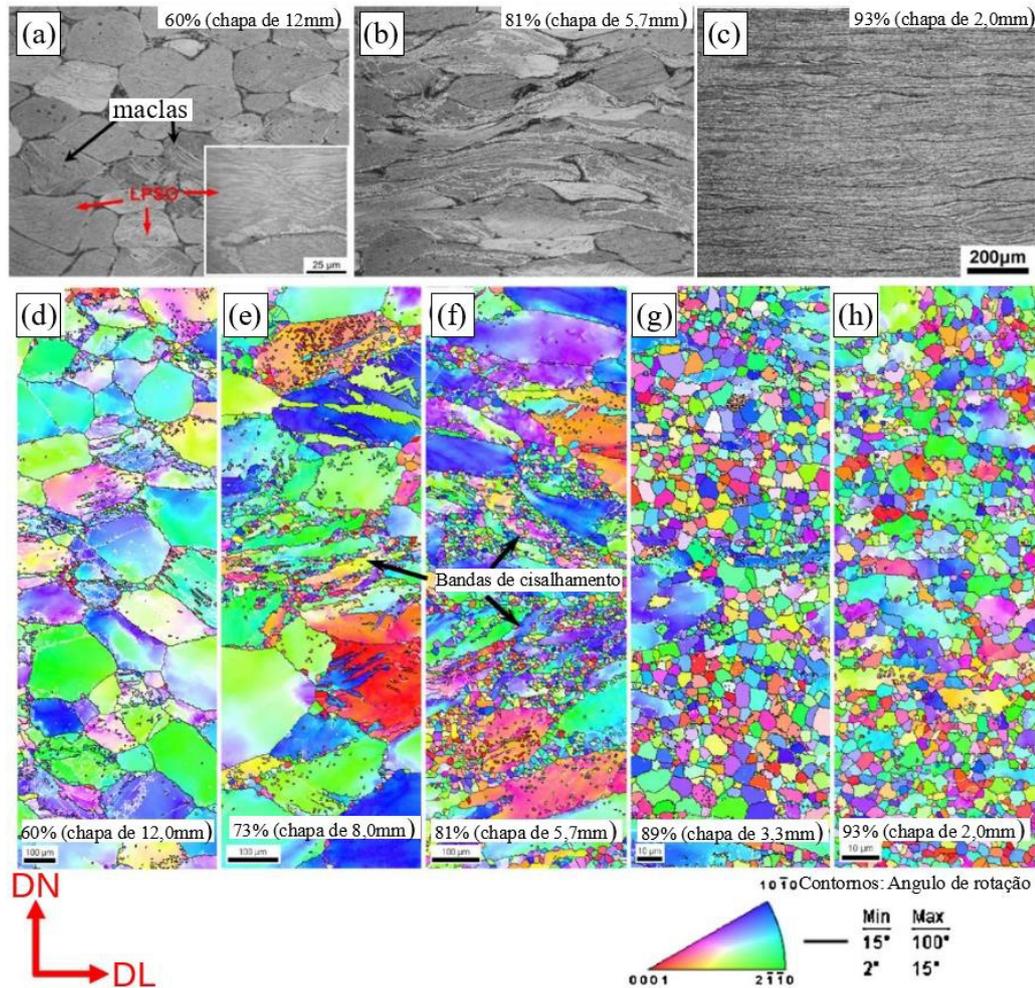
Fonte: adaptado de Fan e El-Awady (2015).

Por isso, usualmente para se realizar a laminação de ligas de Mg deve se utilizar processos a quente, com temperatura de conformação na faixa de 250 °C – 500 °C, utilizando reaquecimento da chapa entre os passes de laminação. Como visto que o material não apresenta elevada deformabilidade, deve se evitar que a redução entre os passes seja maior que 50% (ZHENG, 2015).

Geralmente, antes da laminação os lingotes são submetidos a tratamentos de recozimento no intervalo de temperatura de 320 °C – 520 °C em tempos de até 12 h para promover homogeneização dos elementos químicos e dissolução de precipitados resultantes da condição bruta de fusão. Em relação as propriedades as quais se buscam em uma chapa laminada, a primordial está relacionada com a formação de uma nova microestrutura, constituída de grãos finos gerados pelo processo de recristalização dinâmica que ocorre durante a laminação (BETTLES; BARNETT, 2012)

Xu *et al.* (2012) avaliaram o processo de recristalização da liga Mg–8.2Gd–3.8Y–1.0Zn–0.4Zr (%massa) por meio de laminação a quente, na qual, pode-se observar que a chapa com 60% de deformação apresentava tamanho médio de grão de 100 μm, com a fase Mg₃(Gd,Y) no entorno dos grãos deformados, além de regiões onde a fase LPSO 18R estava presente nos contornos de grão e a LPSO 14H no interior dos grãos, conforme ilustrado na Figuras 12 (a) e (d). Ao continuar o processo de laminação, observou-se o alongamento dos grãos na DL, a formação de bandas de cisalhamento e o início do processo de recristalização (Figura 12 (b), (e) e (f)). Para deformações mais severas pode-se constatar uma completa recristalização do material, na qual, para 96% de deformação o tamanho médio de grão obtido foi de 3,6 μm Também se notou que a fases LPSO decrescem em quantidade na medida em que se eleva o percentual de deformação do material (Figura 12 (c), (g) e (h)).

Figura 12 – Micrografias que ilustram a evolução microestrutural da liga Mg – 12Gd – 3Y – 0.4Zr (%massa), microscopia ótica em (a) 60%, (b) 81% e (c) 93% de deformação e EBSD em (d) 60%, (e) 73%, (f) 81%, (g) 89% e (h) 93% de deformação.



Fonte: adaptado de Xu *et al.* (2012)

Outro exemplo foi mostrado por Wang *et al.* (2008b) que obtiveram chapas da liga Mg – 12Gd – 3Y – 0.4Zr (%massa) por meio de laminação à quente, na qual, partindo-se de barras retangulares com espessura de 30 mm, previamente obtidas através de extrusão a quente, foram laminadas a 450 °C para se obter chapas com espessura de 2,3 mm (92% de redução). Para evitar uma deformação severa, a redução entre os passes foi de aproximadamente 30% e como resultados, foi obtido uma microestrutura com grãos refinados, com tamanho médio de ~11 μm, formados a partir da recristalização dinâmica durante o processo de laminação.

Além de uma microestrutura de grãos refinados, frequentemente devido ao sistema de deslizamento basal ser o de menor energia de ativação, uma textura cristalográfica acentuada em relação a esse plano é observada, o que não é interessante para a plasticidade

das ligas. Por consequência, deseja-se controlar a textura que é gerada durante a laminação das chapas (BETTLES; BARNETT, 2012), sendo esse processo considerado o maior desafio a ser superado para se elevar plasticidade das ligas comerciais à base de Mg.

Inúmeros fatores influenciam na formação da textura cristalográfica do plano basal durante a laminação a quente. A temperatura de laminação é parâmetro mais evidente para se analisar e constata-se que elevando a temperatura tende-se a enfraquecer a textura basal devido a recristalização dinâmica e ativação de planos de deslizamento não basais (JIN *et al.*, 2010). Outro parâmetro a ser analisado é a redução percentual por passe de laminação, geralmente, grandes reduções (> 50%) promove a formação de um maior número de grãos orientados randomicamente que também enfraquece a textura (YIM; SEO; YOU, 2009).

Contudo, apesar da importância dos parâmetros citados anteriormente, a adição de REE sendo apontado como a melhor solução para o enfraquecimento da textura basal em chapas de ligas de Mg, porque esses materiais tipicamente apresentam uma microestrutura com grãos finos (10 – 20 μm) e com uma textura basal significativamente reduzida (BETTLES; BARNETT, 2012).

Bohlen *et al.* (2007) avaliaram ligas à base Mg com adições de *mischmetal* (ricos em Ce, La e Nd) e Y, e constaram que adição destes elementos promove uma menor intensidade do polo basal paralelo a direção normal da chapa, para as ligas avaliadas o ponto de maior intensidade estava inclinado 20° saindo da direção normal de laminação indo para a direção de laminação. Geralmente, ao adicionar REE espera-se uma dispersão do polo basal na direção transversal de laminação da chapa (BETTLES; BARNETT, 2012), como mostrado na avaliação das ligas laminadas GZ21 e GZ31, na qual, a adição de Gd efetivamente diminuiu a intensidade do polo basal sendo obtida uma inclinação de 30° saindo da direção normal indo para ambas as direções: transversal e de laminação, com o polo da direção transversal o mais intenso (WU; CHEN; HAN, 2011).

Obviamente, a quantidade de REE adicionado na liga influencia na eficácia do enfraquecimento da textura basal, Yan *et al.* (2013) avaliaram a influência da textura cristalográfica de ligas Mg – xGd – 2Zn (xGd = 0,1, 0,3 e 0,7 % massa) laminadas a quente. A partir de lingotes com 15 mm de espessura as ligas foram laminadas à quente para se obter chapas com 1,6 mm de espessura. Todas as ligas obtiveram texturas basais, no entanto, a distribuição da textura foi distinta, para a liga com 0,1%Gd a textura basal estava uniformemente distribuída em relação à direção de laminação e direção transversal de laminação. As ligas com 0,3 e 0,7 %Gd apresentaram uma distribuição mais ampla, tendendo

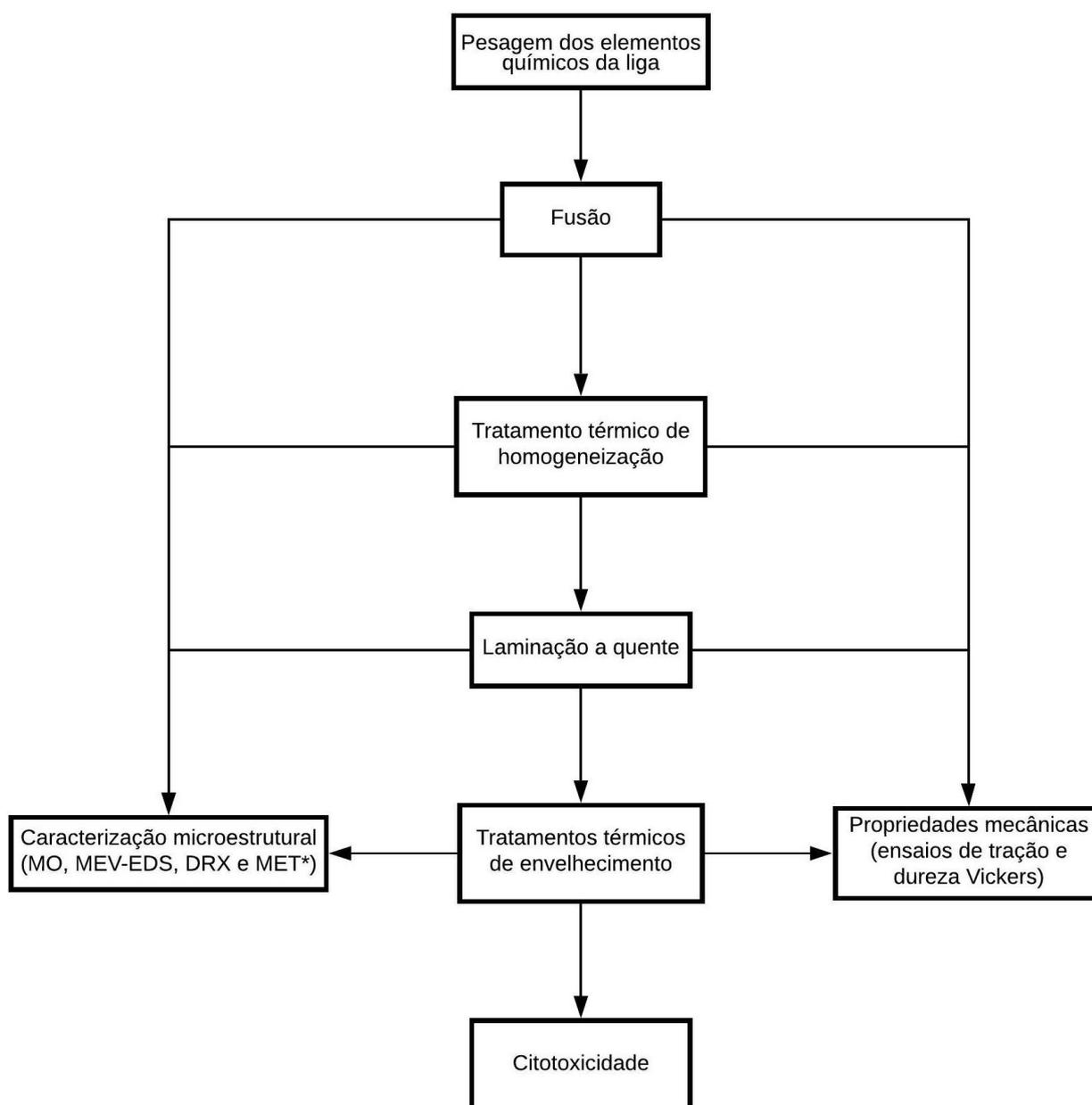
a direção transversal de laminação. Isto mostra que teores acima 0,3% massa são capazes de influenciar na formação da textura basal.

Essa alteração na textura cristalográfica influencia nas propriedades mecânicas das chapas, na qual, a principal diferença está na comparação do valor de limite de escoamento da direção de laminação em relação a direção transversal, o que minimizado para chapas da família de ligas AZ (BETTLES; BARNETT, 2012). A avaliação de Yan *et al.* (2013) para as ligas Mg – xGd – 2Zn (xGd = 0,1, 0,3 e 0,7 % massa) laminadas a quente mostrou que o enfraquecimento da textura basal influenciou nos resultados de propriedade mecânicas, uma vez que a anisotropia nestas chapas proporcionou para a liga com 0,7%Gd limites de escoamento de cerca de 325 MPa e 280 MPa em relação a direção de laminação e a direção transversal, respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção foram detalhados os materiais e os procedimentos experimentais utilizados. As etapas para a obtenção de chapas das ligas à base de Mg fabricadas nesta tese estão ilustradas no fluxograma da Figura 13.

Figura 13 – Fluxograma das etapas realizadas neste projeto.



*Amostra selecionada

Fonte: elaborado pelo autor.

3.1 MATERIAIS

Lingotes de Mg (~15 kg) foram adquiridos da empresa Dead Sea Magnesium Ltd., de Israel, a composição química é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição química (%massa) dos lingotes de Mg fornecidos pela Dead Sea Magnesium Ltd.

Mg	Al	Mn	Fe	Si	Ni	Cu	Na	Sn	Pb	Ti	Others
Min									Max	Max	Max
99,97	0,002	0,002	0,004	0,0004	0,0001	0,0004	0,002	0,0002	0,001	0,0001	0,01

Fonte: elaborado pelo autor.

Elementos como Gd e Dy (~200g de cada elemento – 99,5% min.) foram adquiridos da empresa Jiayuan Advanced Materials Co., China. Os elementos Zn e Zr apresentam 99,9% min.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Ligas produzidas

Duas ligas foram produzidas por meio da modificação da composição química da liga JDBM (ZHANG *et al.*, 2012a), onde promoveu-se a substituição em percentual atômico do elemento Nd por Gd na primeira liga e por Dy na segunda. Estas modificações foram propostas devido aos potenciais resultados de propriedades mecânicas que estudos prévios apresentaram e pelo fato que os elementos Gd e Dy possuem em elevadas temperaturas maior solubilidade na rede do Mg que o elemento Nd. As composições das ligas estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 – Composições químicas nominais das ligas produzidas.

Liga	Composição química (%massa)	Composição química (%atômico)
JDBM	Mg – 3Nd – 0,2Zn – 0,4Zr	Mg – 0,52Nd – 0,15Zn – 0,05Zr
MgGdZnZr (GK30)	Mg – 3,3Gd – 0,2Zn – 0,4Zr	Mg – 0,52Gd – 0,15Zn – 0,05Zr
MgDyZnZr (DK30)	Mg – 3,4Dy – 0,2Zn – 0,4Zr	Mg – 0,52Dy – 0,15Zn – 0,05Zr

Fonte: elaborado pelo autor.

Lingotes de aproximadamente 150 g foram produzidos em uma *glove box* (ver seção 3.2.1.1), e estes não obtiveram exatamente 150 g porque a massa dos demais elementos de liga (Mg, Zn e Zr) foi calculada a partir da massa obtida dos elementos Gd e Dy. Isto foi feito por causa do formato irregular dos REE. Na Tabela 11 é apresentada as massas dos elementos puros para cada lingote produzido.

Tabela 11 – Massas (g) dos elementos químicos dos lingotes produzidos.

Lingotes	Mg	Dy	Gd	Zn	Zr	Total (g)
GK30_1	149,294	-	5,125	0,312	0,617	155,348
GK30_2	151,858		5,213	0,317	0,628	158,016
DK30_1	148,987	5,276	-	0,311	0,621	155,194
DK30_2	140,007	4,958		0,292	0,583	145,84

Fonte: elaborado pelo autor.

Ressaltar que os lingotes GK30_2 e DK30_2 somente foram utilizados para a confecção de corpos de prova para tração (ver seção 3.2.6) das condições bruta de fusão e após tratamento de térmico de homogeneização em 525°C por 12 h.

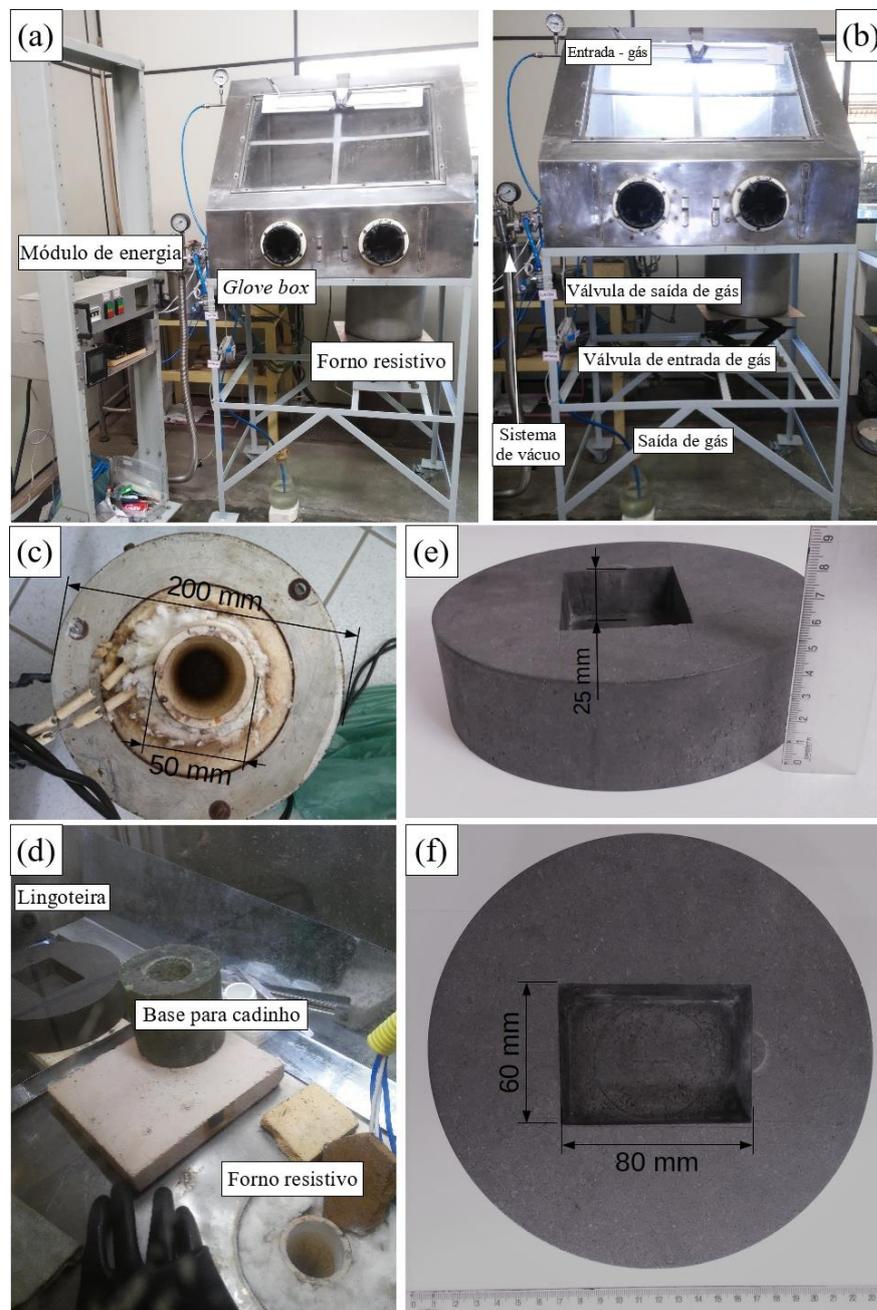
3.2.1.1 *Glove box* com forno resistivo acoplado

Uma *glove box* com um forno resistivo acoplado foi fabricada no decorrer dessa tese no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da EEL/USP para a fusão de ligas à base de Mg. Na Figura 14 (a) e (b) está ilustrada a *glove box*, o forno resistivo, módulo de energia, sistema de gás e de vácuo. Na Figura 14 (c) é mostrado o forno resistivo que foi fabricado em formato cilíndrico com diâmetro externo de 200 mm, altura de 250 mm com um tubo central em alumina com diâmetro de 50 mm e zona quente de 60 mm. O sistema de aquecimento consiste em resistências elétricas de FeCrAl Kanthal®, conectadas a um controlador SENSUM CTM45, que permite aquecimento até a temperatura de 1100°C.

Pode-se observar que este forno fica localizado na base da *glove box* para não limitar o manuseio de objetos, deixando as mãos do operador livres durante o processo de fusão das ligas, como pode ser visto na Figura 14 (d) que mostra o interior da *glove box*. A lingoteira foi fabricada em grafite e pôde-se obter lingotes com dimensões de 60 x 80 x 20 mm, como ilustrado nas Figuras 14 (e) e (f). A base para o cadinho foi fabricada em cerâmica refratária.

O processo de fusão das ligas consistiu em primeiro realizar pesagem da liga selecionada. Em seguida, fechou-se a *glove box* e iniciou-se o aquecimento do forno até 650°C. Ao atingir esta temperatura, injetou-se gás Ar (99,8% min.) e manteve-se este fluxo de gás durante 20 minutos, realizando-se “purgas” a cada cinco minutos. Em seguida, realizou-se cinco “purgas” com Ar analítico (99,995%) e manteve-se o sistema com uma pressão de gás ligeiramente positiva.

Figura 14 – (a) e (b) exterior da *glove box*, (c) forno resistivo, (d) interior da *glove box*, (e) e (f) dimensões da lingoteira em grafite.



Fonte: elaborado pelo autor.

Após o processo de “purgas” de gás e estabilização da pressão de gás, colocou-se o cadinho vazio no forno, este fabricado em aço inoxidável 304 com as dimensões indicadas nas Figuras 15 (a) e (b), esperou cinco minutos para o cadinho atingir equilíbrio térmico com o forno. Em seguida, elevou-se a temperatura para 850°C e adicionou no cadinho metade da massa de Mg pesada para proporcionar formação do primeiro líquido. Foi possível observar que a eliminação de “cantos vivos” dos pedaços a serem adicionados diminuiu a oxidação superficial destes, visto que, este processo de oxidação sempre irá ocorrer em pequena escala, formando uma escória fina.

Posteriormente à formação do primeiro líquido, adicionou-se os demais pedaços de Mg, por consequência os demais pedaços entram diretamente no líquido e não oxidam superficialmente. Após a fusão de todo o Mg, adicionou-se em pequenos pedaços os demais elementos de liga e misturou o líquido durante quinze minutos para haver a completa dissolução destes elementos no Mg líquido formando a liga desejada. A mistura da liga foi realizada manualmente com um misturador fabricado em aço inoxidável 202, conforme apresentado na Figura 15 (c), sendo este aço escolhido devido ao baixo teor de níquel no aço, não reagindo assim com a liga produzida.

Figura 15 – (a) e (b) dimensões do cadinho fabricado em aço inoxidável 304 e (c) misturador fabricado em aço inoxidável 202.



Fonte: elaborado pelo autor.

Com o líquido da liga na condição homogênea retirou-se o cadinho do forno pela haste e o colocou no interior da base para cadinho. Em seguida, manualmente realizou-se o vazamento do líquido no interior da lingoteira. Para evitar a oxidação dos lingotes, esperou-se um período de duas horas para abrir a *glove box*, mantendo-se um fluxo de Ar (99,8%

min) nos primeiros dez minutos após a solidificação do lingote, em seguida fecharam-se as válvulas de entrada e saída de gás.

3.2.2 Tratamentos térmicos de homogeneização

Para eliminar a estrutura bruta de fusão das ligas, o tratamento térmico de homogeneização foi realizado em 525 °C durante 12 horas sob fluxo de argônio (99,995% min.) dentro de um reator de aço inoxidável 316L em um forno resistivo.

3.2.3 Laminação a quente

Os lingotes GK30_1 e DK30_1 que possuíam espessura inicial de aproximadamente de 15 mm foram laminados a quente para a obtenção de chapas de 2,5 milímetros de espessura (~ 83% de redução). Foram realizados 55 passes de laminação, na qual, o percentual de redução por passe iniciou-se em 2%, e foi sucessivamente elevado para 4%, 6%, 8% e 10% com o decorrer dos passes de laminação. Os lingotes foram aquecidos em 450 °C por 5 minutos anteriormente a cada passe de laminação, em forno resistivo tipo mufla EDG 7000. A laminação a quente foi realizada em equipamento FENN *manufacture*.

3.2.4 Tratamentos térmicos de envelhecimento

A partir das chapas laminadas, amostras em forma de paralelepípedo com 5 x 10 x 2,5 mm foram cortadas para os tratamentos de envelhecimento. Estes foram realizados na temperatura de 180 °C nos tempos de 1, 3, 10, 30, 60, 100, 150 e 200 horas. As amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo em atmosfera de Ar (99,995% min.) e foram tratadas em forno resistivo modelo mufla EDG 7000.

3.2.5 Dureza Vickers

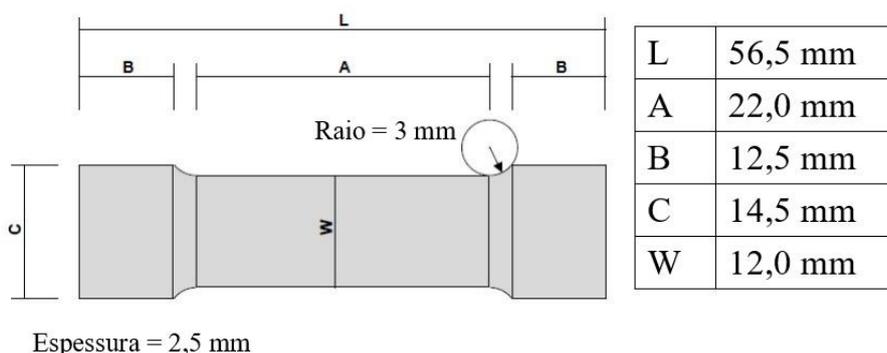
Amostras nas condições de bruta de fusão, homogeneizada 525 °C – 12h, laminada e laminada e envelhecida em 180 °C por diversos tempos tiveram sua dureza Vickers aferida utilizando o durômetro Micromet 2004 (Buehler). Durante os ensaios foi utilizada a carga de 100 gf com tempo de aplicação de 15 s, sendo realizadas pelo menos 25 medidas aleatórias por amostra.

3.2.6 Ensaio de tração

Amostras nas condições de bruta de fusão, homogeneizada 525 °C – 12h, laminada e laminada e envelhecida em 180 °C (que obteve maior dureza Vickers) foram submetidas a ensaios de tração em temperatura ambiente utilizando uma máquina universal de ensaios mecânicos com célula de carga de 100 kN (EMIC 100kN) e velocidade de ensaio utilizada foi de 1,5 mm/min.

Durante os ensaios foi empregado o corpo de prova com as dimensões ilustradas na Figura 16. Ressaltar que uma região útil de 21 mm foi demarcada na região identificada como “A” para aferição da deformação específica na fratura. No mínimo dois corpos de provas foram analisados por condição.

Figura 16 – Dimensões do corpo de prova utilizado nos ensaios de tração.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os gráficos obtidos após os ensaios de tração estão ilustrados no Apêndice A.

3.2.7 Caracterizações microestruturais

Para as caracterizações microestruturais de todas as amostras produzidas nesta tese, utilizou-se da preparação por meio de metalografia convencional, sendo o embutimento realizado com resina a frio Epoxy Standard (Schneider) com tempo de cura de 12h. As amostras embutidas foram lixadas utilizando lixas de carbetto de silício (SiC), seguindo as granulometrias: #600, #800, #1000, #2400 e #4000. A lubrificação durante a etapa de lixamento foi feita com *Red lube tnpolishing* (Allied). A etapa de polimento foi realizada com *spray* de suspensão de diamante de 1 µm (Allied).

As amostras polidas foram caracterizadas microestruturalmente por meio de microscopia eletrônica de varredura convencional no modo de elétrons retroespalhados (MEV/BSE) (Hitachi TM3000) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microscopia óptica (MO) (Leica DM IRM).

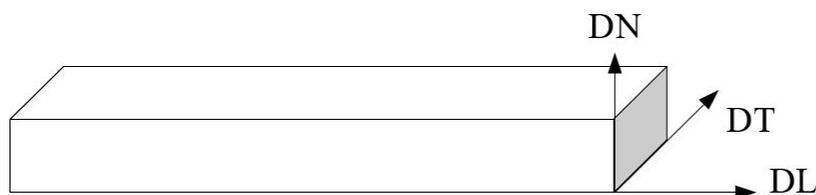
Para realizar a caracterização via MO foi utilizada a solução composta por 6 mL de ácido acético ($C_2H_4O_2$), 6 g de ácido pícrico ($C_6H_3N_3O_7$), 10 mL de água e 100 mL de etanol. Os principais aspectos microestruturais analisados nas amostras foram: fases presentes, morfologias e tamanho médio de grão. As imagens obtidas foram utilizadas na determinação do tamanho médio de grão pelo método do intercepto linear de Heyn, de acordo com a norma ASTM E-112 (2012).

Os ensaios de difratometria de raios X foram realizados em equipamento Panalytical Empyrean utilizando tensão de 40kV; corrente de 30mA; tubo de Cu ($K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$); com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem por ponto de 150 segundos; ângulo (2θ) variando de 25° a 75° . Os experimentos foram realizados na temperatura ambiente, em amostras maciças que passaram pela etapa de lixamento. As fases presentes nas amostras foram identificadas por comparação entre os difratogramas experimentais e os simulados usando as informações cristalográficas reportadas na *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

3.2.7.1 Amostras laminadas e laminadas envelhecidas

Uma vez que objetivo deste trabalho é produzir chapas de ligas à base de Mg, a caracterização das amostras nas condições laminadas e laminadas e envelhecidas necessitam ser particularizadas. Na Figura 17 está ilustrado uma hipotética chapa obtida neste trabalho, na qual, indica-se a direção normal (DN), direção de laminação (DL) e da direção transversal de laminação (DT).

Figura 17 – Ilustração da direção normal (DN), direção de laminação (DL) e da direção transversal de laminação (DT) obtidas a partir chapas obtidas neste trabalho.



Fonte: elaborado pelo autor.

Para avaliação dos precipitados após os tratamentos térmicos de envelhecimento, a amostra que obteve o melhor resultado em relação a propriedades mecânicas foi caracterizada por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Discos padrões de três milímetros de diâmetro foram afinados por meio de lixamento até a espessura de 80 μm . Em seguida, um sistema de polimento iônico foi utilizado para finalizar o afinamento das amostras. Imagens de campo claro, escuro e difração foram obtidas em um MET FEG (FEI Tecnai G² F20 – 200 kV) equipado com um sistema de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (STEM) e com espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Um mapeamento de fases e orientação cristalográfica dos precipitados foi realizado por meio de coleta de padrões de difração de elétrons e da indexação automática através de padrões medidos com os padrões teóricos das fases analisadas. Este procedimento foi realizado no sistema ASTAR (Nanomegas) acoplado no MET LaB₆ (FEI Tecnai 52S-TWIN – 180 kV). Os padrões de difração de elétrons das fases foram identificados com o auxílio do programa de computador JEMS®.

A textura cristalográfica das chapas foi avaliada por meio de difratometria de raios X utilizando uma mesa difração com três eixos acoplada ao equipamento Panalytical Empyrean. A fonte de raios X foi Mo ($K_{\alpha 1} = 0,7093 \text{ \AA}$), utilizando a tensão de 40kV; corrente de 30mA, φ variando de 0 a 360° com passo angular de 5° e contagem de 10 s por passo, χ variando de 0 a 85° com passo angular de 5°. Os planos (10 $\bar{1}$ 0), (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) referentes aos principais sistemas de deslizamento do Mg foram os avaliados.

3.2.8 Citotoxicidade

Os ensaios *in vitro* de citotoxicidade foram realizados baseados na norma ISO 10993-5, para determinação do índice de citotoxicidade, que é a concentração da substância que causa mortalidade a 50% das células expostas (IC₅₀) (ISO/EN10993-5, 2009). Neste ensaio foram utilizadas células fibroblásticas de tecido conectivo de camundongo da linhagem NCTC clone 929 (CCIAL 020), do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo – Brasil, e o meio de cultura foi o Meio de Eagle (MEM) com adição de 10% de soro fetal bovino, aminoácidos não essenciais e piruvato de sódio (MEM-uso). As microplacas utilizadas para os ensaios foram preparadas pelo Núcleo de Culturas Celulares do Instituto Adolfo Lutz. O cultivo das células foi realizado em meio MEM-uso e após o crescimento, elas foram destacadas e a suspensão celular foi acertada para 3,5x10⁶ células/mL. 200 μL da suspensão foram distribuídos em cada poço da microplaca de 96 poços e a placa foi mantida em incubadora

úmida a 37°C e atmosfera com 5% CO₂ por cerca de 24 h, para atingir a confluência desejada.

Foi utilizada como controle negativo placa de Ti e como controle positivo o látex de borracha natural. Os extratos dos controles e das amostras foram submetidos à diluição seriada com MEM-uso obtendo-se concentrações de 100, 50, 25, 12,5 e 6,25%. O controle negativo, material que não causa toxicidade, e o controle positivo, material que demonstra resposta citotóxica reprodutível, são utilizados com o propósito de demonstrar uma resposta apropriada do teste. As ligas na condição laminada assim como o controle negativo, foram incubadas em estufa a 37 °C, na proporção de 0,5 cm²/mL durante 24 h. No ensaio propriamente dito foram depositados 200 µL de cada diluição em triplicata dos extratos, tanto das amostras como dos controles, na microplaca. No controle de células foi adicionado 200 µL de MEM-uso.

A placa foi mantida em estufa úmida a 37 °C e atmosfera com 5% CO₂ por 24 h. Decorrido este período os meios foram trocados por solução de vermelho neutro em Meio-uso e a placa incubada por mais 3 h para a incorporação do corante. Após esta etapa a placa foi lavada duas vezes com tampão fosfato (PBS) pH 7,4, uma vez com a solução de lavagem (1% CaCl₂ em formaldeído 0,5%) e em seguida foram adicionadas em cada poço 200 µL da solução de extração (50% etanol em ácido acético 1%). Após agitação por 10 min foi realizada a leitura da densidade óptica da microplaca em espectrofotômetro leitor de ELISA Sunrise (Tecan), em 540 nm e filtro de referência de 600 nm. Com os valores obtidos foram calculadas as porcentagens de viabilidade celular em relação ao controle de células (100% viabilidade celular). Projetando em gráfico os valores de viabilidade celular em função da concentração dos extratos, obtém-se as curvas de viabilidade celular e o índice de citotoxicidade IC₅₀ das amostras analisadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

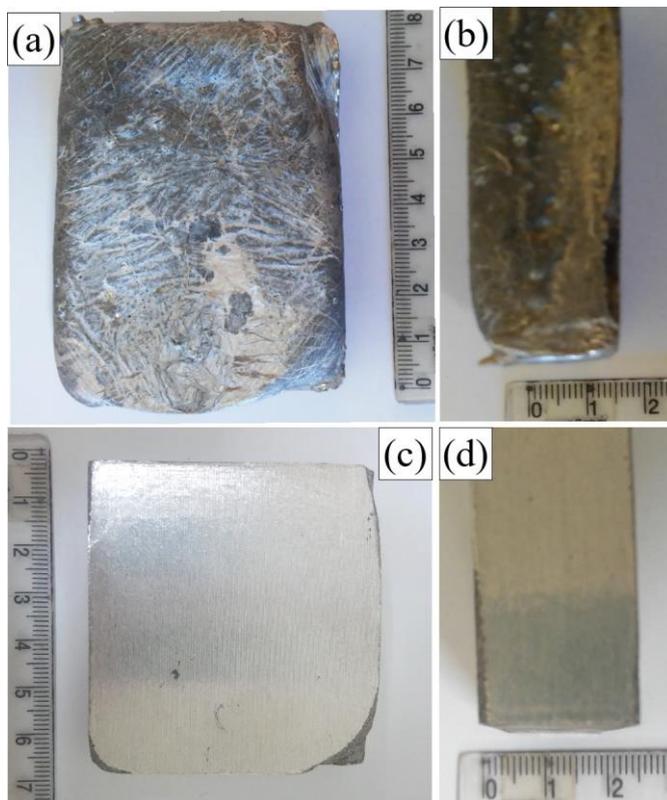
Nesta seção é apresentada as caracterizações microestruturais e de propriedades mecânicas e das ligas DK30 e GK30 fabricadas em *glove box*. Sendo avaliados os seguintes aspectos: composições químicas dos lingotes fabricados, microestrutura em termos de fases, morfologia e tamanhos de grão no estado bruto de fusão, tratadas termicamente e processadas termomecânicamente e valores de propriedades mecânicas básicas.

4.1 LIGA Mg – 3,3Gd – 0,2Zn – 0,4Zr (%massa) (GK30)

4.1.1 Amostra na condição bruta de fusão da liga GK30

O aspecto do lingote GK30_1 após ser retirado da *glove box* está ilustrado na Figura 18 (a) e (b). Foram observados defeitos superficiais além de uma pequena camada de oxidada, após a usinagem do lingote, estes defeitos foram removidos e o interior apresentou-se poucos defeitos de solidificação, como mostrado na Figura 18 (c) e (d).

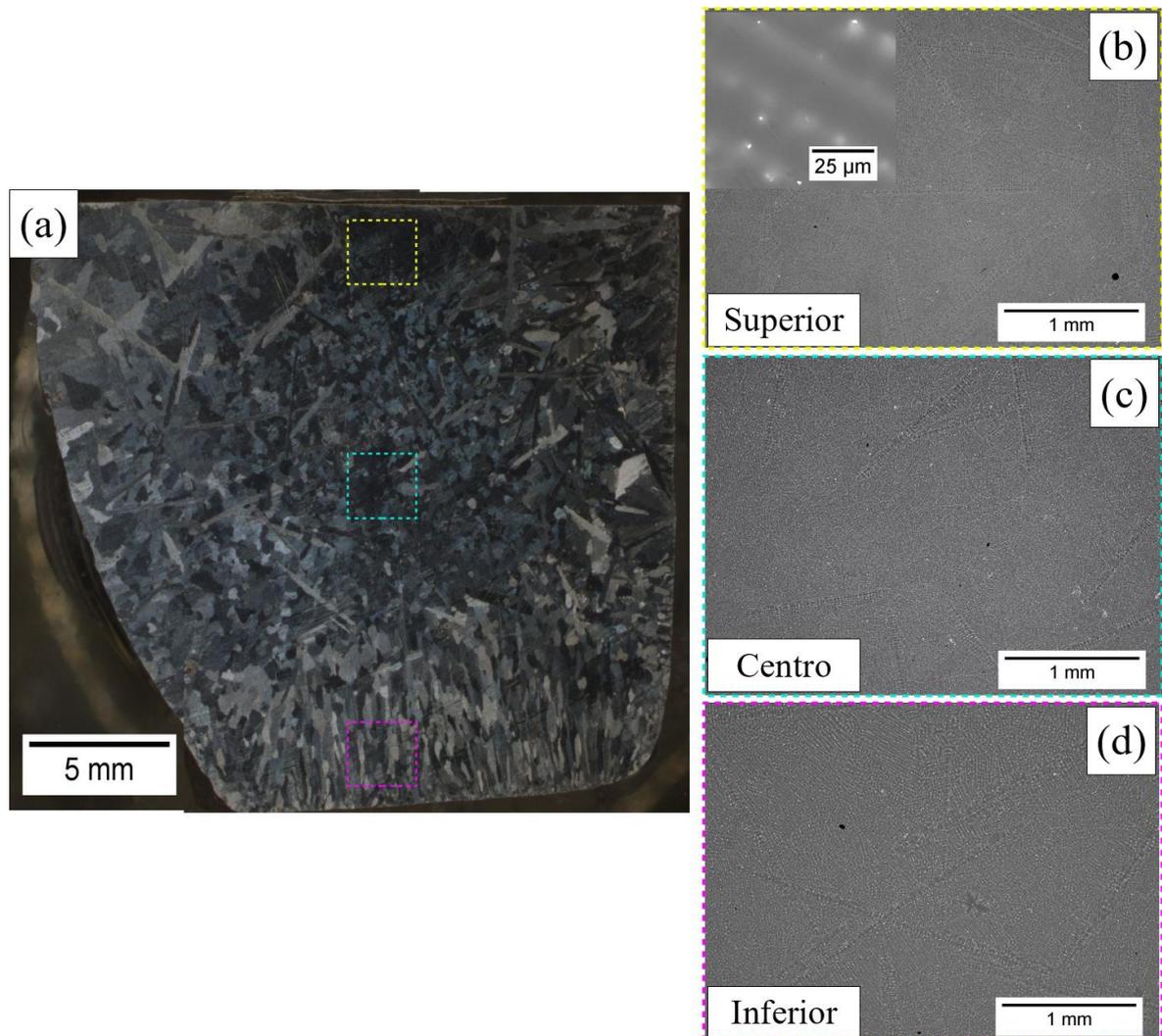
Figura 18 – Lingote da liga GK30, (a) e (b) após *glove box* e em (c) e (d) após usinagem.



Uma microestrutura dendrítica foi observada para a liga GK30 na condição bruta de fusão, com a presença de grãos coquilhados nas bordas, principalmente na parte inferior do lingote, região a qual se iniciou a solidificação. Além de pequenos grãos equiaxiais na região central, conforme ilustrado na Figura 19 (a).

Micrografias obtidas por MEV/BSE ao longo da espessura do lingote mostrando as partes superior, centro e inferior podem ser observadas na Figura 19 (b), (c) e (d), respectivamente. Pode-se notar uma microestrutura segregada para todas as regiões analisadas. A área clara corresponde a uma segregação majoritária de Gd na região interdendrítica, além de pequenos precipitados distribuídos pela região segregada.

Figura 19 – Micrografias da liga GK30 na condição bruta de fusão, (a) MO e MEV/BSE da (b) região superior, (c) centro e (d) inferior apresentando uma microestrutura segregada.



Fonte: elaborado pelo autor.

Por meio de medidas de áreas de EDS, a homogeneidade de composição química do lingote foi verificada analisando as regiões que estão demarcadas ao longo da espessura na Figura 19. Na Tabela 12 é apresentado os resultados obtidos pelas medidas de EDS e pode-se observar que a composição se manteve homogênea por toda a amostra, obtendo-se um valor médio de composição química próximo ao da composição nominal da liga.

Tabela 12 – Medidas de área de EDS ao longo da espessura do lingote GK30_1.

Região do lingote	Mg (%massa)	Gd (%massa)	Zn (%massa)	Zr (%massa)
Superior	96,53 ± 0,42	3,45 ± 0,38	0 ± 0	0,03 ± 0,19
Centro	96,28 ± 0,42	3,69 ± 0,38	0 ± 0	0,03 ± 0,18
Inferior	96,41 ± 0,42	3,48 ± 0,38	0 ± 0	0,12 ± 0,18
Média	96,40 ± 0,24	3,54 ± 0,22	0	0,06 ± 0,11
Composição nominal	96,1	3,3	0,2	0,4

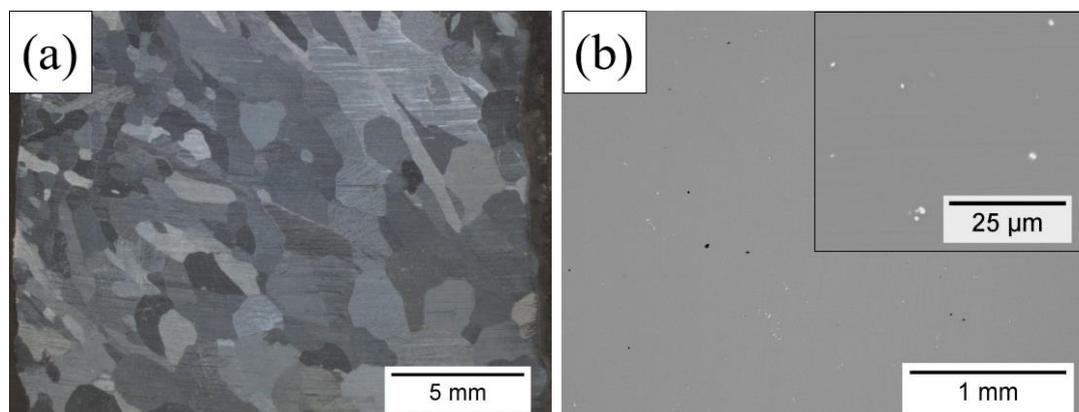
Fonte: elaborado pelo autor.

O valor de dureza Vickers obtido para a amostra na condição bruta de fusão foi de 54 ± 5 HV.

4.1.2 Amostra da liga GK30 após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12 h.

Como desejado, houve a dissolução da estrutura bruta de fusão após o tratamento de térmico de homogeneização, restando somente a matriz α (Mg) com pequenos precipitados dispersos, como pode ser observado na Figura 20 (a) e (b), a qual, é apresentado micrografias obtidas por MO e MEV/BSE, respectivamente.

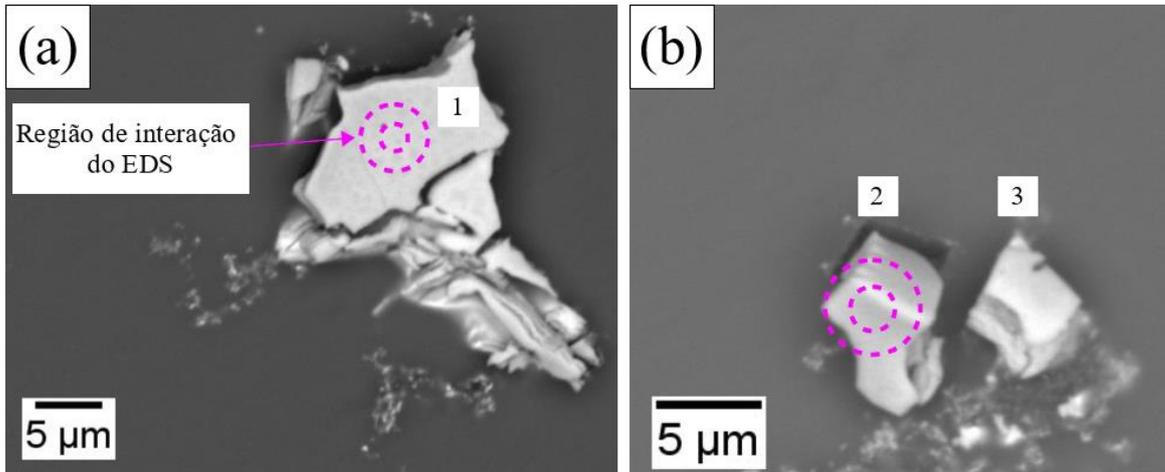
Figura 20 – Micrografias da liga GK30 na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525°C por 12 h, (a) MO e em (b) MEV/BSE, apresentando uma microestrutura sem segregação.



Fonte: elaborado pelo autor.

O tamanho de grão obtido foi de $1,1 \pm 0,3$ μm , enquanto a dureza manteve-se em 54 ± 5 HV. Em relação aos precipitados dispersos na matriz, em maior ampliação na Figura 21 (a) e (b) pode-se observar o formato irregular destes precipitados.

Figura 21 – (a) e (b) Micrografias da liga GK30 na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12h, mostrando em maior ampliação os precipitados presentes.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados das medidas pontuais de EDS dos precipitados indicados na Figura 21. Pode-se observar que as áreas de interação das medidas se concentraram somente nos precipitados, mitigando qualquer efeito de interferência da matriz. Sugere-se que o precipitado “1” é da fase MgGd, enquanto os precipitados “2” e “3” são da fase Mg₂Gd, visto que no diagrama de fases Mg – Gd, ambas as fases MgGd e Mg₂Gd apresentam solubilidade em temperaturas elevadas (WU *et al.*, 2020).

Tabela 13 – Medidas pontuais de EDS nos precipitados da liga GK30 na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12h.

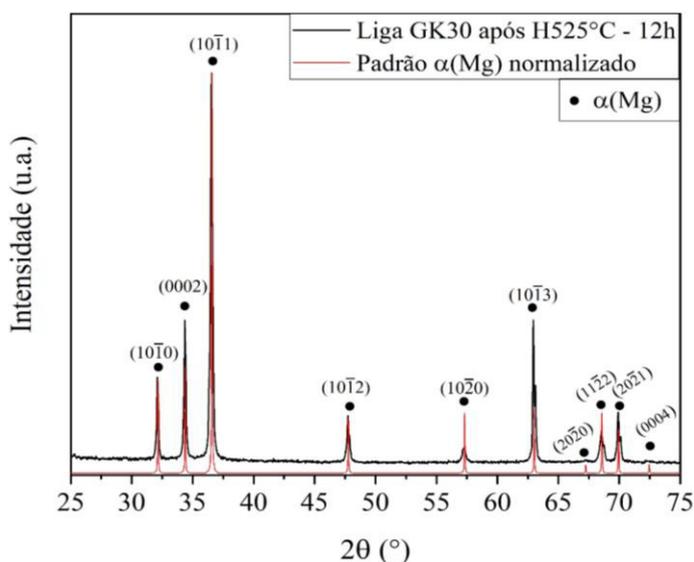
Precipitado	Mg (%atômico)	Gd (%atômico)	Zn (%atômico)	Zr (%atômico)
1	40,5	59,5	0	0
2	67,1	32,4	0,2	0,3
3	61,6	38,3	0	0,1

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 22 é apresentado o difratograma de raios X da amostra após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12 h. Pode-se observar somente picos da matriz $\alpha(\text{Mg})$ e ao comparar com o padrão normalizado da fase $\alpha(\text{Mg})$ nota-se que não existe uma

orientação preferencial, sendo considerando que os grãos estavam randomicamente orientados antes da laminação a quente.

Figura 22 – Difratoograma de raios X da liga GK30 após homogeneização a 525 °C por 12 h comparado ao padrão da fase α (Mg) normalizado.



Fonte: elaborado pelo autor

4.1.3 Amostras laminadas da liga GK30

Após o tratamento térmico de homogeneização a 525°C por 12 h, o lingote foi laminado a quente em 450°C em múltiplos passes para se obter chapa com 2,5 milímetros de espessura, como pode ser observado o aspecto final da chapa na Figura 23.

Figura 23 – Chapa da liga GK30 obtida após laminação a quente.

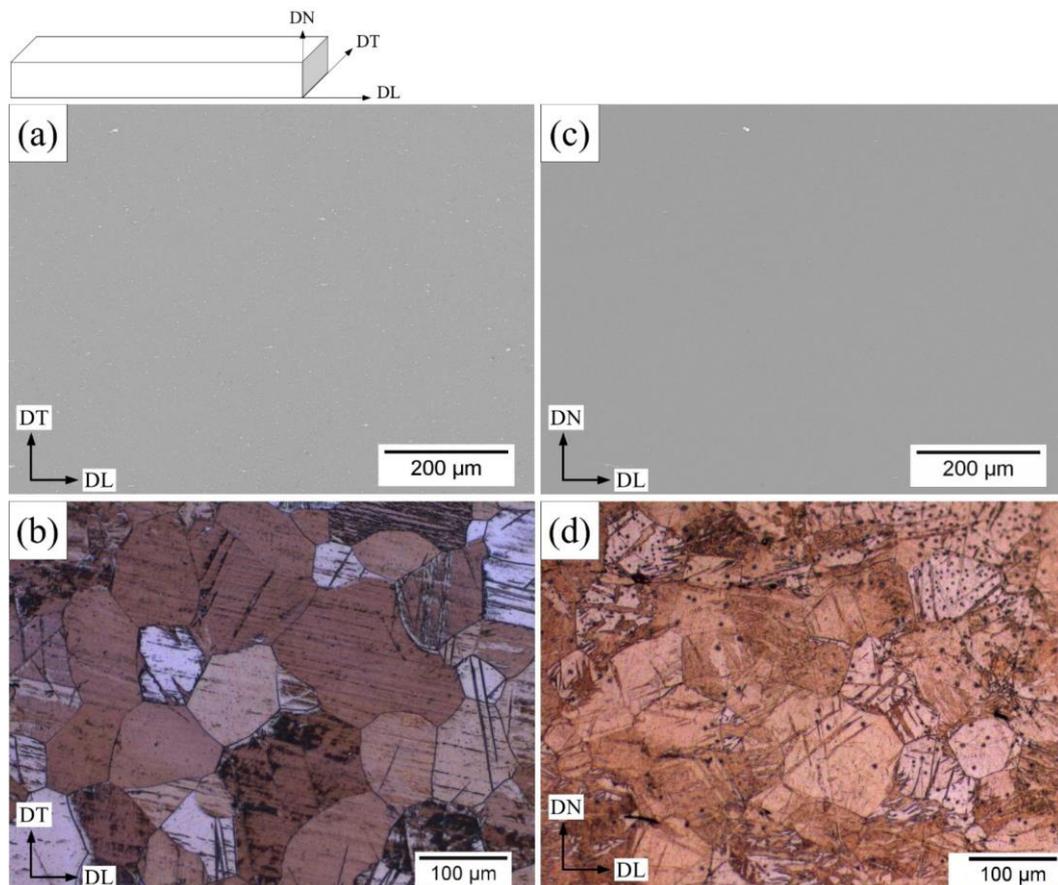


Fonte: elaborado pelo autor.

Micrografias obtidas por MEV/ BSE e MO das três vistas da chapa da liga GK30 estão ilustradas na Figura 24. Após a laminação quente, foi observada uma completa recristalização dos grãos do material, com tamanho médio dos grãos de $76 \pm 15 \mu\text{m}$ cerca de 93% menor que a da amostra tratada a $525 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Apesar da elevada redução percentual, esse tamanho de grão é considerado elevado quando comparado a outras ligas laminadas que apresentaram tamanho de grão na faixa de $10 - 20 \mu\text{m}$ (BETTLES; BARNETT, 2012; WANG *et al.*, 2008b). Além disso, não se observou diferença entre as morfologias dos grãos de acordo com as vistas da chapa.

As maclas que pode ser observadas na Figura 24 (b) e (d) são advindas do processo de deformação e de acordo com Bettles e Barnett (2012), a adição de REE na liga promove uma alteração nos mecanismos de deformação durante a laminação a quente, facilitando a ativação de deslizamentos piramidais e prismáticos, além de ativar de forma extensiva a geração de maclas relacionadas ao processo de compressão, não sendo restrito somente as de tensão referente ao planos $\{10\bar{1}2\}$.

Figura 24 – MEV/BSE e MO da amostra laminada, em (a) e (b) $DT \perp DL$ e (c) e (d) $DN \perp DL$.

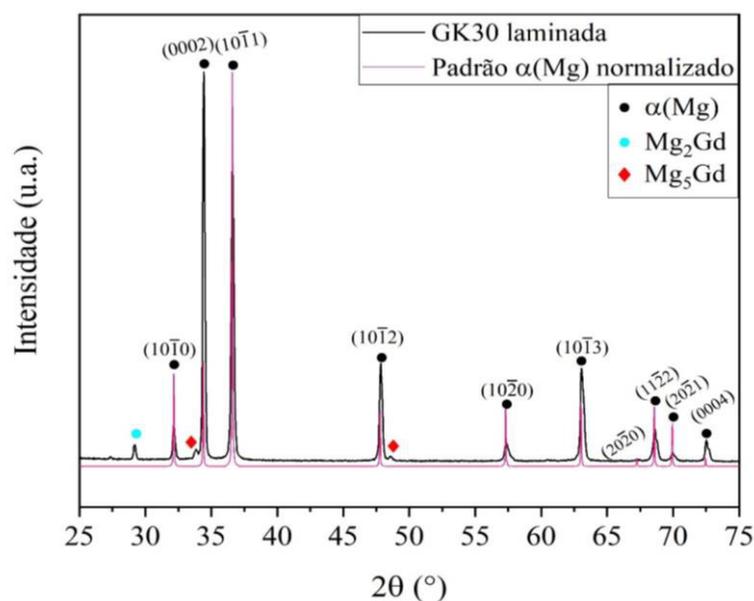


Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 25 está ilustrado o difratograma de raios X da amostra laminada comparado ao padrão da fase $\alpha(\text{Mg})$ normalizado em relação ao pico de maior intensidade da amostra laminada. Pode-se observar que após a laminação a quente existe uma orientação cristalográfica preferencial em relação ao plano basal (0002), o que era esperado e já foi amplamente encontrado em outras ligas que foram laminadas a quente, como por exemplo, nas ligas $\text{Mg} - 2\text{Zn} - x\text{Gd}$ ($x = 0,1, 0,3$ e $0,7$ %massa)(YAN *et al.*, 2013) e $\text{Mg} - 8\text{Gd} - 4\text{Y} - 1\text{Zn} - 0,35\text{Zn}$ (%massa) (XU *et al.*, 2012).

Além disso, sugere-se que a maioria dos precipitados dispersos no material são das fases Mg_2Gd e Mg_5Gd (fase β) devido a indexação de picos destas fases no difratograma (FORNASINI; MANFRINETTI; GSCHNEIDNER JR, 1986).

Figura 25 – Difratograma de raios X da liga GK30 laminada comparado ao padrão da fase $\alpha(\text{Mg})$ normalizado.

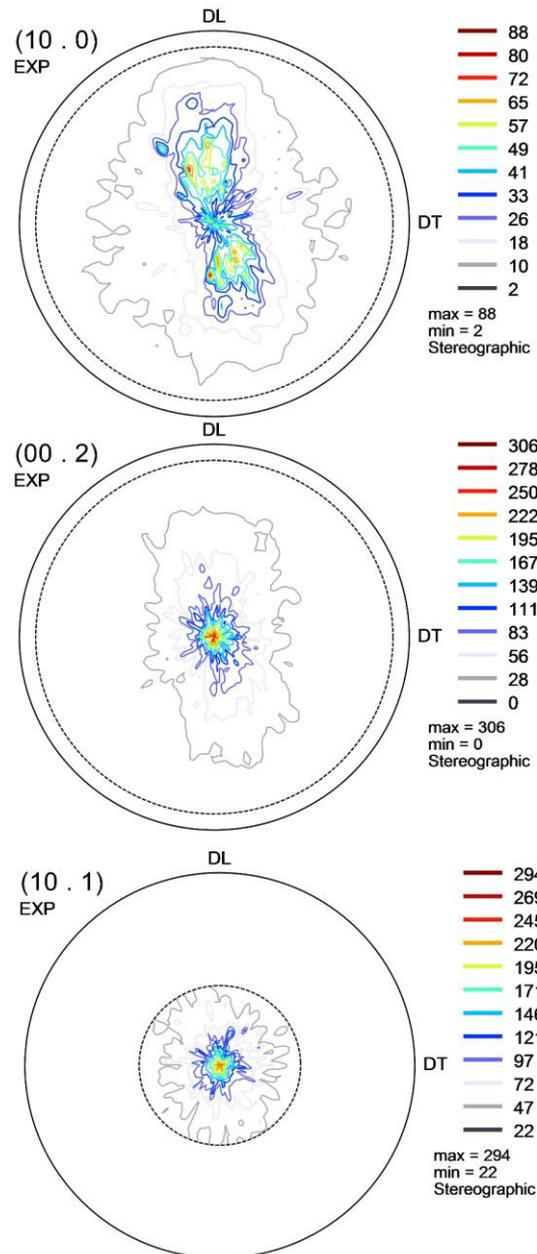


Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 26 está apresentado as figuras de polo obtidas por difração de raios X dos planos (10 $\bar{1}$ 0), (0002) e (10 $\bar{1}$ 1). Pode-se observar que as maiores intensidades foram obtidas para o plano basal (0002) mostrando que a maioria dos grãos estavam orientados de forma perpendicular com a direção normal de laminação, com uma pequena distribuição angular dos grãos em torno da normal. Comportamento similar foi encontrado para os grãos orientados em relação plano (10 $\bar{1}$ 1), evidenciando que durante a laminação a quente os sistemas de deslizamentos mais ativos foram em relação ao plano basal e do piramidal de

primeira ordem, visto que, uma baixa intensidade, além da dispersão de orientações em relação ao plano $(10\bar{1}0)$ foi observada.

Figura 26 – Figuras de polo em relação aos planos $(10\bar{1}0)$, (0002) e $(10\bar{1}1)$ da amostra laminada da liga GK30.



Fonte: elaborado pelo autor.

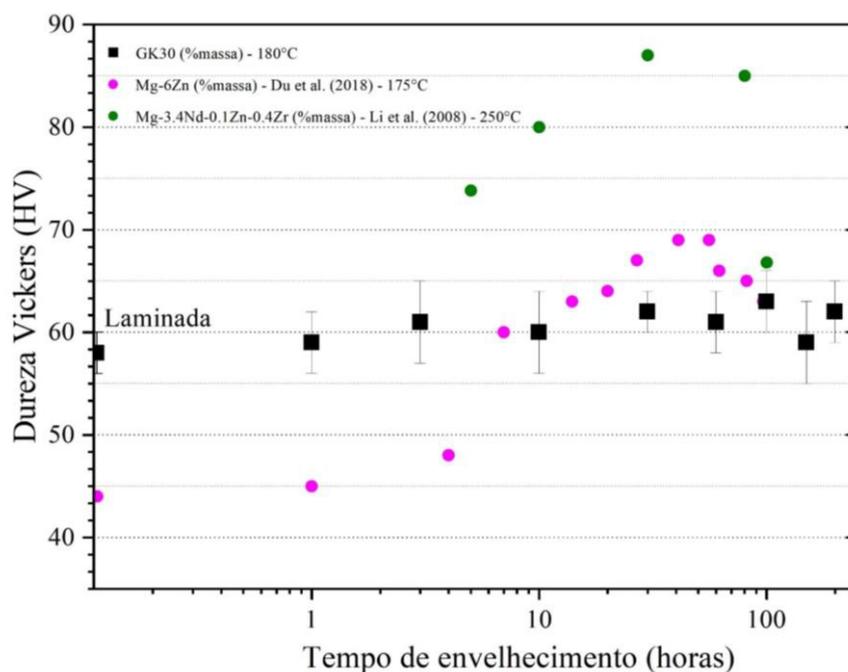
A dureza da amostra laminada foi de 56 ± 2 HV, valor próximo ao da amostra homogeneizada, por consequência, não houve um aumento significativo da dureza com o refinamento dos grãos.

4.1.4 Tratamentos térmicos de envelhecimento a 180°C da liga GK30

Após a laminação à quente, amostras do material laminado passaram por tratamentos térmicos de envelhecimento a 180 °C nos tempos de 1, 3, 10, 30, 60, 100, 150 e 200 h.

Na Figura 27 é apresentado a curva de envelhecimento da liga GK30, na qual, o tempo de envelhecimento que conduziu à maior dureza foi de 100 horas, atingindo um valor de 63 ± 3 HV. Como pode ser observado, o endurecimento por precipitação não é acentuado na temperatura e nos tempos analisados, visto que não há um aumento significativo na dureza das amostras. Para efeito de comparações, ligas que obtiveram valores de dureza similares foram: Mg – 3,3Nd – 0,1Zn – 0,4Zr (%massa) envelhecida a 250 °C após tratamento térmico a 515 °C por 18h, que teve valor máximo de dureza de ~89 HV após 30 h de envelhecimento (LI; JIE; YANG, 2008) e a liga Mg – 6 Zn (%massa) que foi tratada termicamente a 350 °C por 18h e envelhecida a 175 °C, sendo o tempo de 64 h que obteve o maior valor de dureza com 69 HV.

Figura 27 – Curva de envelhecimento da liga GK30.

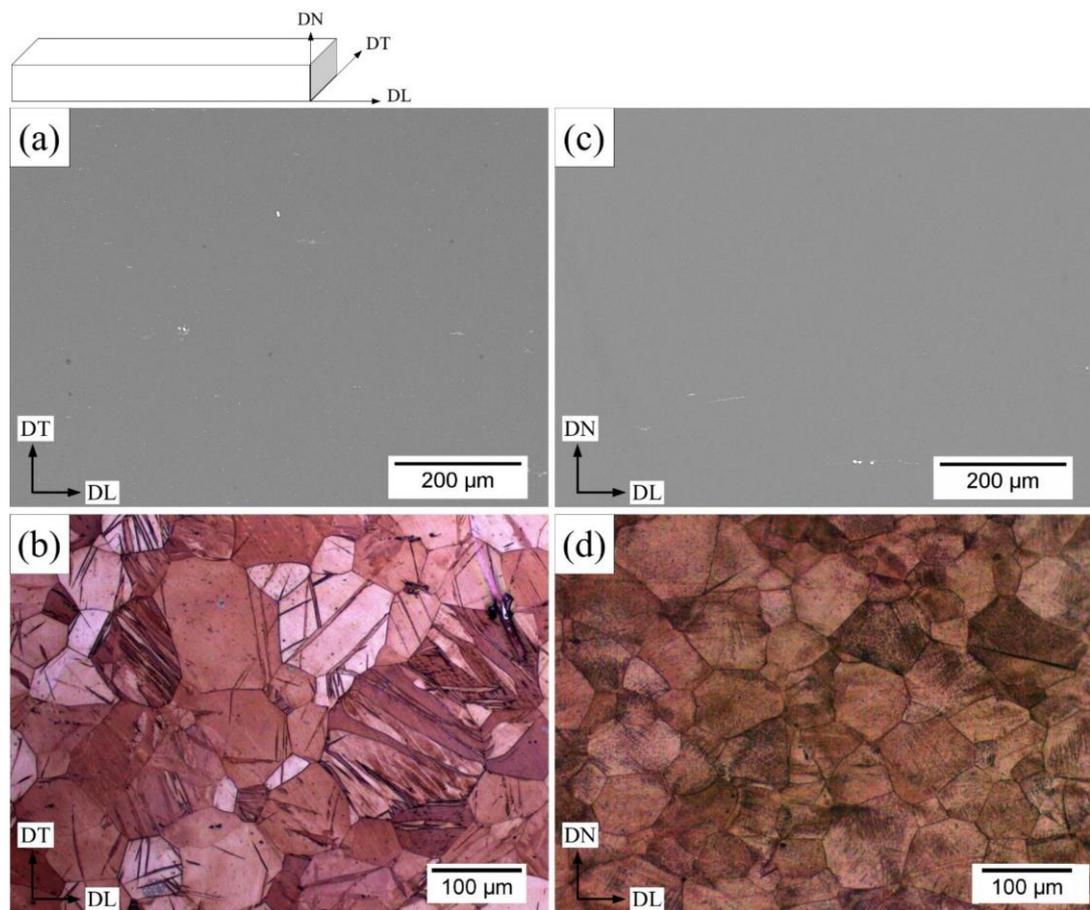


Fonte: elaborado pelo autor.

Micrografias obtidas por MEV/ BSE e MO da amostra que foi envelhecida a 180°C por 100 horas estão ilustradas na Figura 28. Após 100 h de envelhecimento o tamanho médio de grão foi de 62 ± 10 μm , valor esse próximo ao da amostra laminada, mostrando que não

houve crescimento dos grãos apesar do longo tempo de tratamento. E dois fatores são apontados para o não crescimento dos grãos: o primeiro é temperatura de 180 °C, que pode não ter sido alta o suficiente para fornecer energia para promover uma movimentação acentuada dos contornos; o segundo é a presença de precipitados dispersos pelo material que também pode ter dificultado a movimentação dos contornos de grãos.

Figura 28 – MEV/BSE e MO da amostra laminada envelhecida 180°C por 100 h, em (a) e (b) DT ⊥ DL e (c) e (d) DN ⊥ DL.



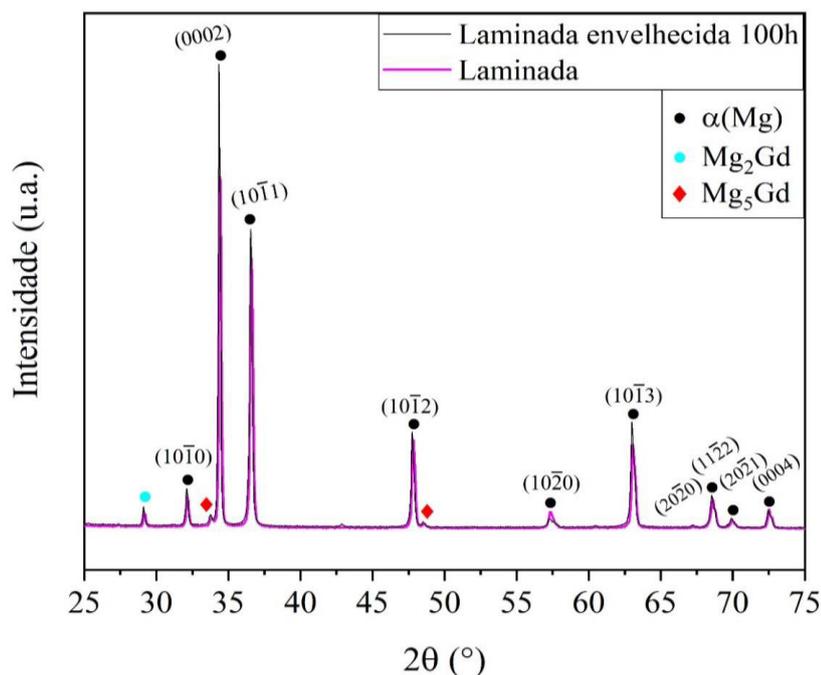
Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 29 está ilustrado o difratograma de raios X da amostra laminada envelhecida por 100 h em comparação com o da amostra laminada. Pode-se observar que após o tratamento térmico de envelhecimento por 100 h houve um aumento da intensidade do pico de difração em relação ao plano basal (0002) e ao plano prismático ($10\bar{1}1$).

Para a amostra laminada e envelhecida por 100 h também sugere-se que a maioria dos precipitados dispersos no material são das fases Mg_2Gd e Mg_5Gd (fase β) difratograma

(FORNASINI; MANFRINETTI; GSCHNEIDNER JR, 1986) devido a indexação de picos destas fases.

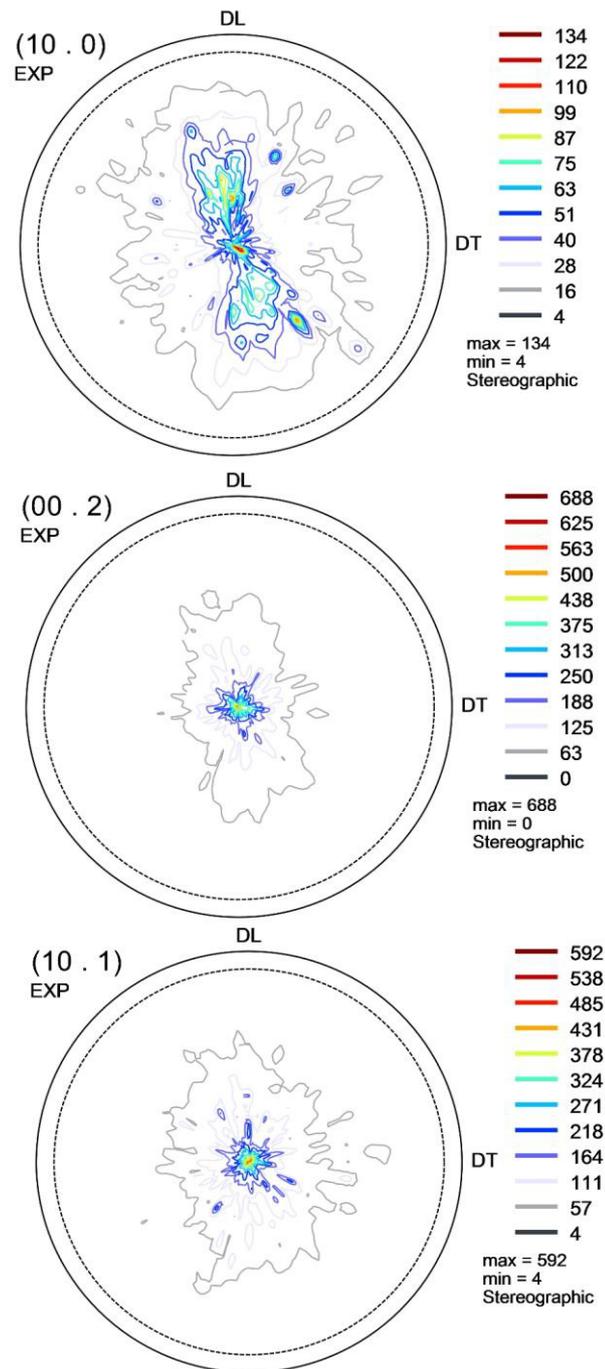
Figura 29 – Difratoograma de raios X da liga GK30 na condição laminada e envelhecida por 100h comparado a amostra laminada.



Fonte: elaborado pelo autor.

As figuras de polo obtidas por difração de raios X dos planos $(10\bar{1}0)$, (0002) e $(10\bar{1}1)$ da amostra laminada e envelhecida por 100 h estão ilustradas na Figura 30. Assim como na amostra laminada, pode-se observar que as maiores intensidades foram obtidas para o plano basal (0002) mostrando que a maioria dos grãos estavam orientados de forma perpendicular com a direção normal de laminação, no entanto, nessa amostra a intensidade foi superior e a distribuição angular dos grãos em torno da normal foi menor, evidenciando uma intensificação da textura basal. Os grãos orientados em relação plano $(10\bar{1}1)$ também estavam orientados perpendicularmente com a direção normal de laminação, corroborando que durante a laminação a quente os sistemas de deslizamentos mais ativos foram em relação ao plano basal e do piramidal de primeira ordem, visto que, uma baixa intensidade, além de uma dispersão de orientações em relação ao plano $(10\bar{1}0)$ foi notada.

Figura 30 – Figuras de polo em relação aos planos $(10\bar{1}0)$, (0002) e $(10\bar{1}1)$ da amostra laminada e envelhecida por 100 h da liga GK30.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.5 Ensaio de tração da liga GK30

Na Tabela 14 é apresentado os resultados de propriedades mecânicas como: limite de escoamento (LE), limite de resistência (LR) e deformação específica na ruptura (ϵ). A liga na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12h obteve os

piores resultados de propriedades mecânicas enfatizando o valor de 48 ± 5 MPa de LE. Após a laminação a quente, notou-se uma elevação das propriedades mecânicas do material associado ao refinamento dos grãos.

Tabela 14 – Propriedades mecânicas da liga GK30.

Condição	LE (MPa)	LR (MPa)	$\dot{\epsilon}$ (%)
Bruta de fusão	61 ± 4	177 ± 5	11 ± 3
H525 °C – 12 h	48 ± 5	105 ± 18	6 ± 1
Laminada DL	177 ± 2	189 ± 1	10 ± 1
Lam. envelhecida 100 h DL	204 ± 2	215 ± 1	8 ± 1
Lam. envelhecida 100 h DT	188 ± 3	210 ± 1	5 ± 3

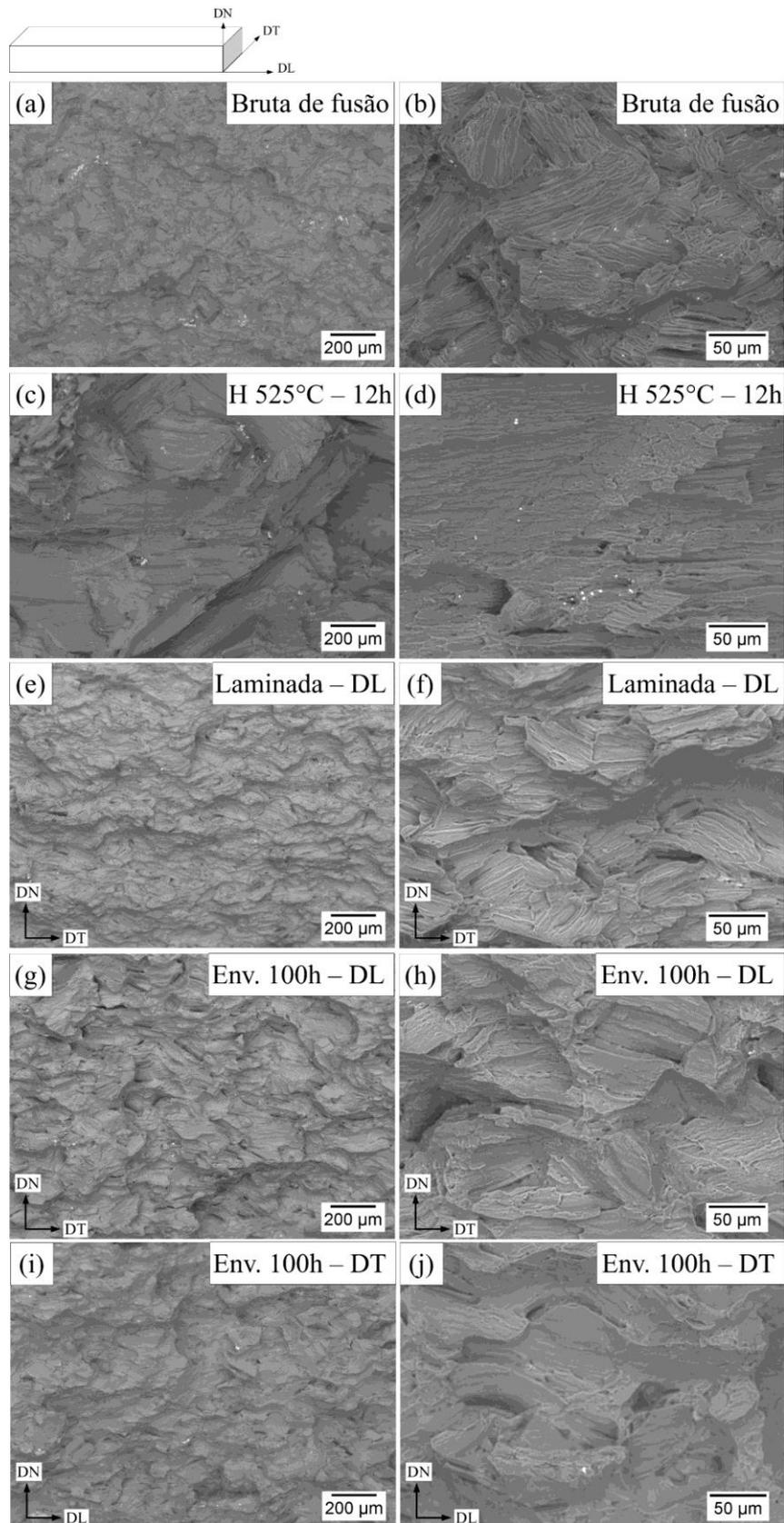
Fonte: elaborado pelo autor.

Apesar do envelhecimento não mostrar uma elevação da dureza com o passar do tempo de tratamento, a liga na condição laminada e envelhecida por 100 h (corpo de prova orientado a DL) obteve os maiores valores de LE e LR, com 204 ± 2 MPa e 215 ± 1 MPa, respectivamente. Além disso, pode-se observar que existe uma diferença de LE, LR e $\dot{\epsilon}$ de acordo com a orientação em que o corpo de prova da amostra laminada e envelhecida por 100 h.

Na Figura 29 estão ilustradas as superfícies de fratura após os ensaios de tração. O aspecto frágil da amostra após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12 h pode ser observado na Figura 29 (c) e (d) por meio dos evidenciados planos de clivagem. Nas demais condições pode-se observar uma mistura de planos de clivagem e pequenos *dimples*, na qual, esses *dimples* são um indicativo de uma região dúctil da amostra, como mostrado na Figura 29 (e), (f), (g), (h), (i) e (j).

Essa combinação de modos de fratura (planos de clivagem e *dimples*) é bastante encontrada em ligas de Mg com REE, como observado por Fu *et al.* (2018) que avaliaram o efeito de pequenas adições de Zr no comportamento da fratura de ligas Mg – 3Gd – 1Zn – xZr ($xZr = 0,1, 0,2$ e $0,3$ % at.). A liga com 0,3%at.Zr apresentou a maior quantidade de precipitados e maior resistência (LE = 262 ± 8 MPa) com modo de fratura intergranular controlando a ductilidade dessa liga.

Figura 31 – MEV/BSE das superfícies de fraturas das amostras: (a) e (b) bruta de fusão, (c) e (d) homogeneização 525°C – 12h, (e) e (f) laminada, (g) e (h) laminada envelhecida 100h DL e (i) e (j) laminada envelhecida 100h TD.

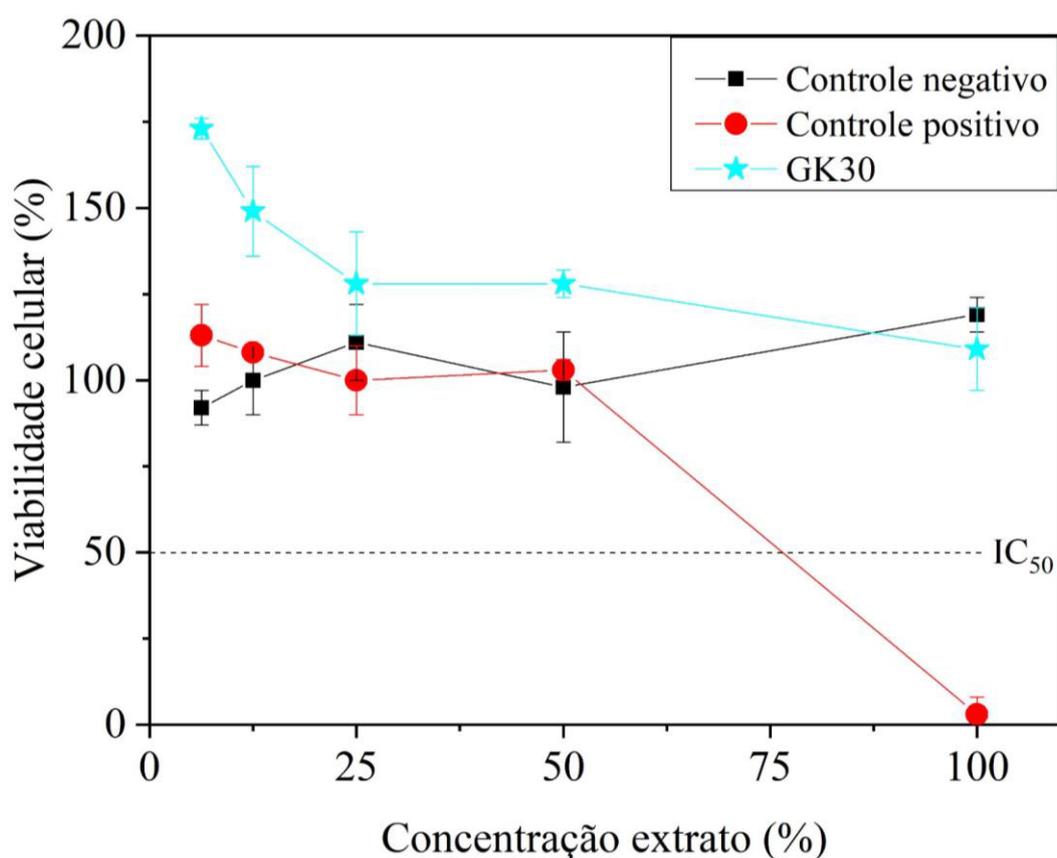


Fonte: elaborado pelo autor

4.1.6 Citotoxicidade da liga GK30

Na Figura 30 é apresentado as curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro. Pode-se observar a liga GK30 não ultrapassa o índice IC_{50} para as concentrações testadas, que de acordo com a norma ISO/EN10993-5 (2009) a liga é considerada não citotóxica.

Figura 32 – Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro para a liga GK30.



Fonte: elaborado pelo autor.

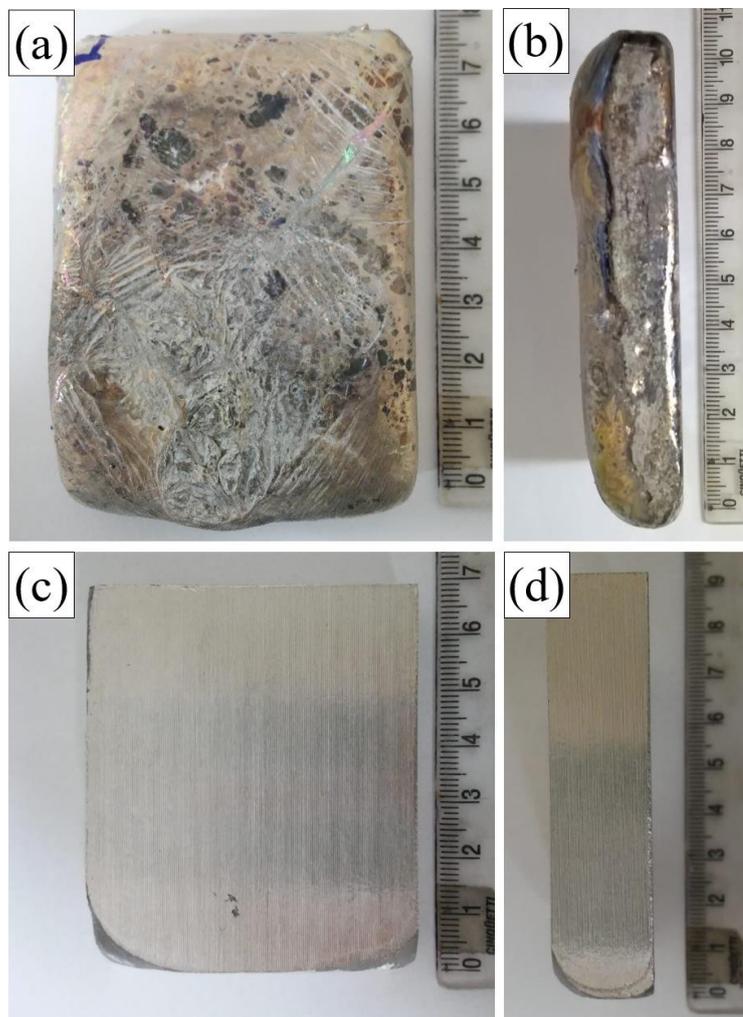
Bian *et al.* (2018) avaliaram a citotoxicidade das ligas Mg – 1.0Zn – 2.0Gd, Mg – 1.8Zn – 0.2Gd e Mg – 1.8Zn – 0.8Gd (%massa) e concluíram que essas ligas não são citotóxicas em relação as seguintes células: fibroblásticas de murines (L929), células humanas osteossarcoma (MG63) e células do músculo liso vascular (VSMC).

4.2 LIGA Mg – 3,4Dy – 0,2Zn – 0,4Zr (%massa) (DK30)

4.2.1 Amostra na condição bruta de fusão da liga DK30

Na Figura 31 (a) e (b) está ilustrado o aspecto do lingote DK30_1 após ser retirado da *glove box* e em (c) e (d) após usinagem, notou-se que o interior do lingote tinha poucos defeitos de solidificação assim como o da liga GK30.

Figura 33 – Lingote da liga DK30, (a) e (b) ao se retirado da *glove box* e em (c) e (d) após usinagem.

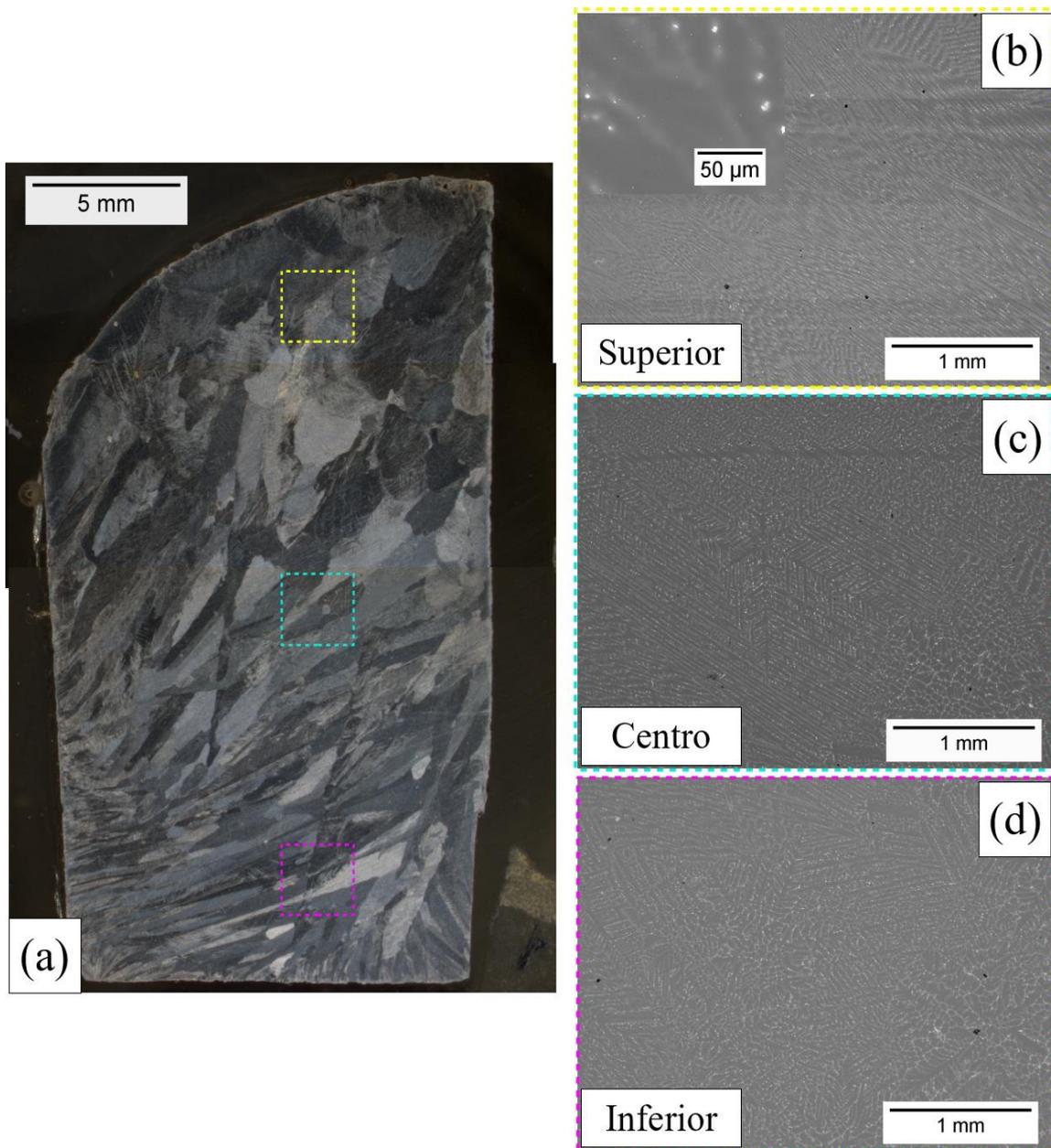


Fonte: elaborado pelo autor.

Uma microestrutura dendrítica e com grãos alongados foi observada para a liga DK30 na condição bruta de fusão, como está ilustrado na Figura 32 (a). Micrografias obtidas por MEV/BSE ao longo da espessura do lingote mostrando a parte superior, centro e inferior podem ser observada na Figura 32 (b), (c) e (d), respectivamente. Pode-se notar uma

microestrutura segregada e dendrítica para todas as regiões analisadas. A área clara corresponde a uma segregação majoritária de Dy na região interdendrítica, além de pequenos precipitados distribuídos pela região segregada.

Figura 34 – Micrografias da liga DK30 na condição bruta de fusão, (a) MO e MEV/BSE da (b) região superior, (c) centro e (d) inferior apresentando uma microestrutura segregada.



Fonte: elaborado pelo autor.

Por meio de medidas de áreas de EDS, a homogeneidade de composição química do lingote foi verificada analisando as regiões que estão demarcadas ao longo da espessura. Na Tabela 15 é apresentado os resultados obtidos pelas medidas de EDS e pode-se observar que

a composição se manteve homogênea por toda a amostra, obtendo-se um valor médio de composição química próximo ao da composição nominal da liga, apesar do percentual de Zn estar um pouco acima da nominal.

Tabela 15 – Medidas de área de EDS ao longo da espessura do lingote DK30_1.

Região do lingote	Mg (%massa)	Dy(%massa)	Zn (%massa)	Zr (%massa)
Superior	95,82 ± 0,42	3,39 ± 0,38	0,76 ± 0,13	0,03 ± 0,16
Centro	95,93 ± 0,42	3,38 ± 0,39	0,61 ± 0,13	0,09 ± 0,16
Inferior	95,62 ± 0,42	3,71 ± 0,38	0,61 ± 0,13	0,07 ± 0,19
Média	95,79 ± 0,24	3,49 ± 0,22	0,66 ± 0,08	0,06 ± 0,10
Composição nominal	96,1	3,4	0,2	0,4

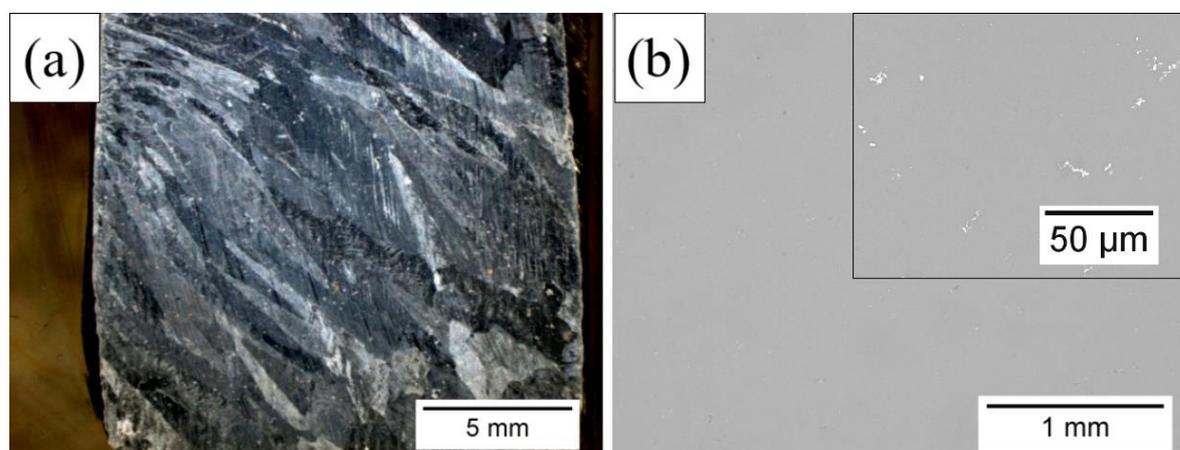
Fonte: elaborado pelo autor.

O valor de dureza Vickers obtido para a amostra na condição bruta de fusão foi de 51 ± 3 HV.

4.2.2 Amostra da liga DK30 após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12 h.

Na Figura 33 (a) e (b) é apresentado micrografias obtidas por MO e MEV/BSE, respectivamente. Como desejado, houve a dissolução da estrutura bruta de fusão, restando somente a matriz α (Mg) com pequenos precipitados dispersos, no entanto, ainda pode-se observar grãos alongados nesta condição. O tamanho de grão obtido foi de $1,2 \pm 0,4$ μ m, enquanto o valor de dureza obtido foi de 53 ± 3 HV.

Figura 35 – Micrografias da liga DK30 na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525°C por 12 h, (a) MO e em (b) MEV/BSE, apresentando uma microestrutura sem segregação.

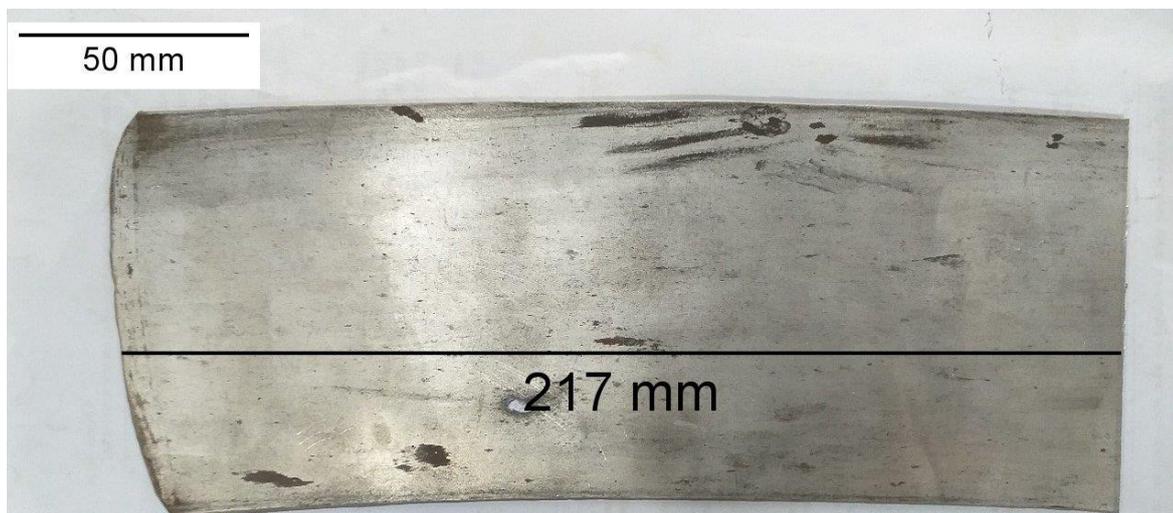


Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.3 Amostras laminadas da liga DK30

O aspecto final da chapa após a laminação a quente pode ser observado na Figura 34.

Figura 36 – Chapa da liga DK30 obtida após laminação a quente.



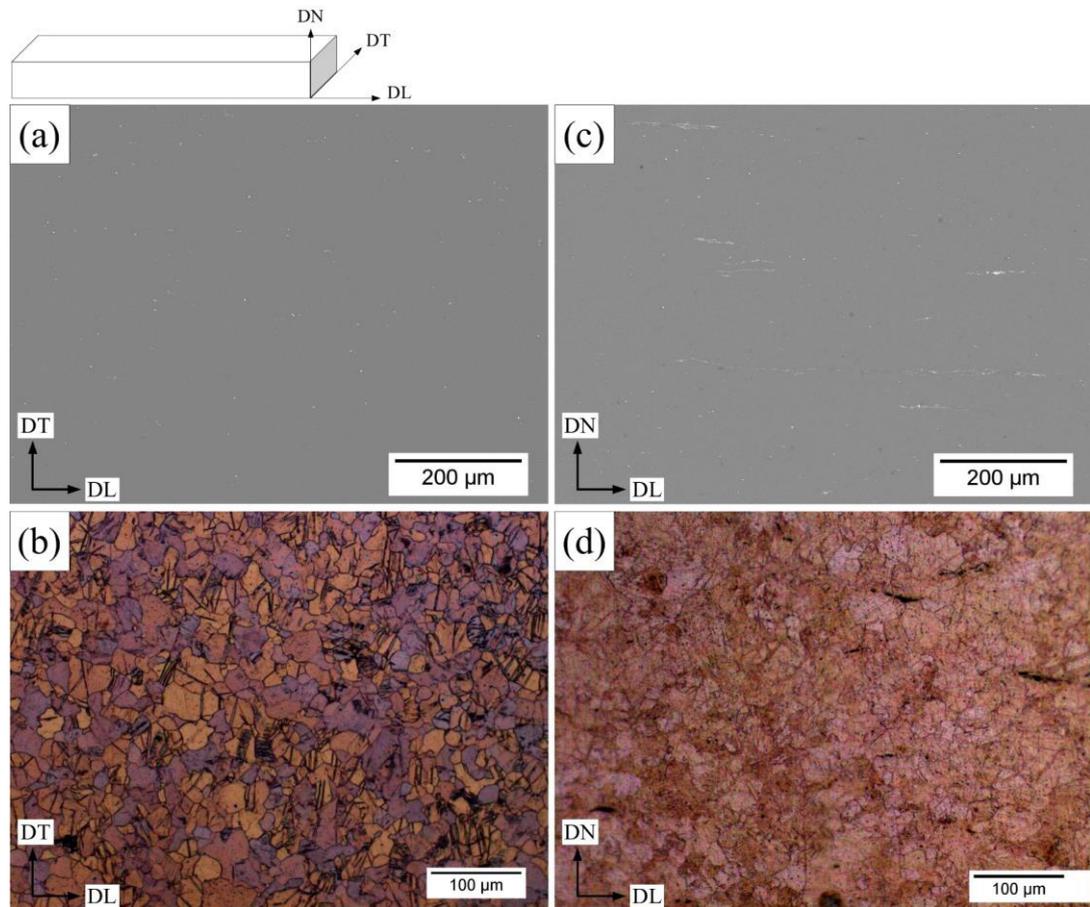
Fonte: elaborado pelo autor.

Após a laminação quente, foi observada uma completa recristalização dos grãos do material, que podem ser observadas nas micrografias obtidas por MEV/ BSE e MO das três vistas da chapa da liga DK30 que estão ilustradas na Figura 35. O tamanho médio dos grãos obtido foi de $20 \pm 2 \mu\text{m}$ cerca de 98 % menor que a da amostra tratada a $525 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h e 71% menor que da liga GK30. Bettles e Barnett (2012) mostraram que chapas de ligas de Mg com adição de REE, geralmente apresentam uma microestrutura com tamanho de grão da ordem 10 – 20 μm , além do enfraquecimento acentuado da textura do plano basal (0002) quando comparado a ligas de Mg convencionais.

Também se observou a presença de maclas advindas do processo de deformação como na liga GK30, e não se observou diferença entre as morfologias dos grãos de acordo com as vistas da chapa.

A dureza da amostra laminada foi de $53 \pm 3 \text{ HV}$, mesmo valor de dureza da amostra homogeneizada, por consequência, não houve um aumento significativo da dureza com o refinamento dos grãos.

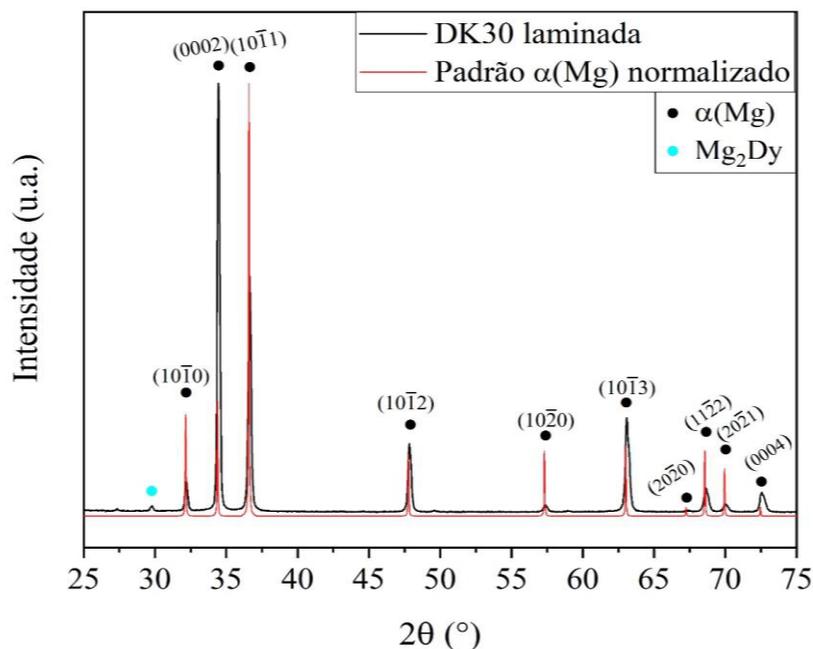
Figura 37 – MEV/BSE e MO da amostra laminada liga DK30, em (a) e (b) $DT \perp DL$ e (c) e (d) $DN \perp DL$.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 36 está ilustrado o difratograma de raios X da amostra laminada comparado ao padrão da fase $\alpha(\text{Mg})$ normalizado em relação ao pico de maior intensidade da amostra laminada. Pode-se observar que após a laminação a quente existe uma orientação cristalográfica preferencial em relação ao plano basal (0002), como também aconteceu na liga GK30. Além disso, sugere-se a presença de precipitados da fase Mg_2Dy .

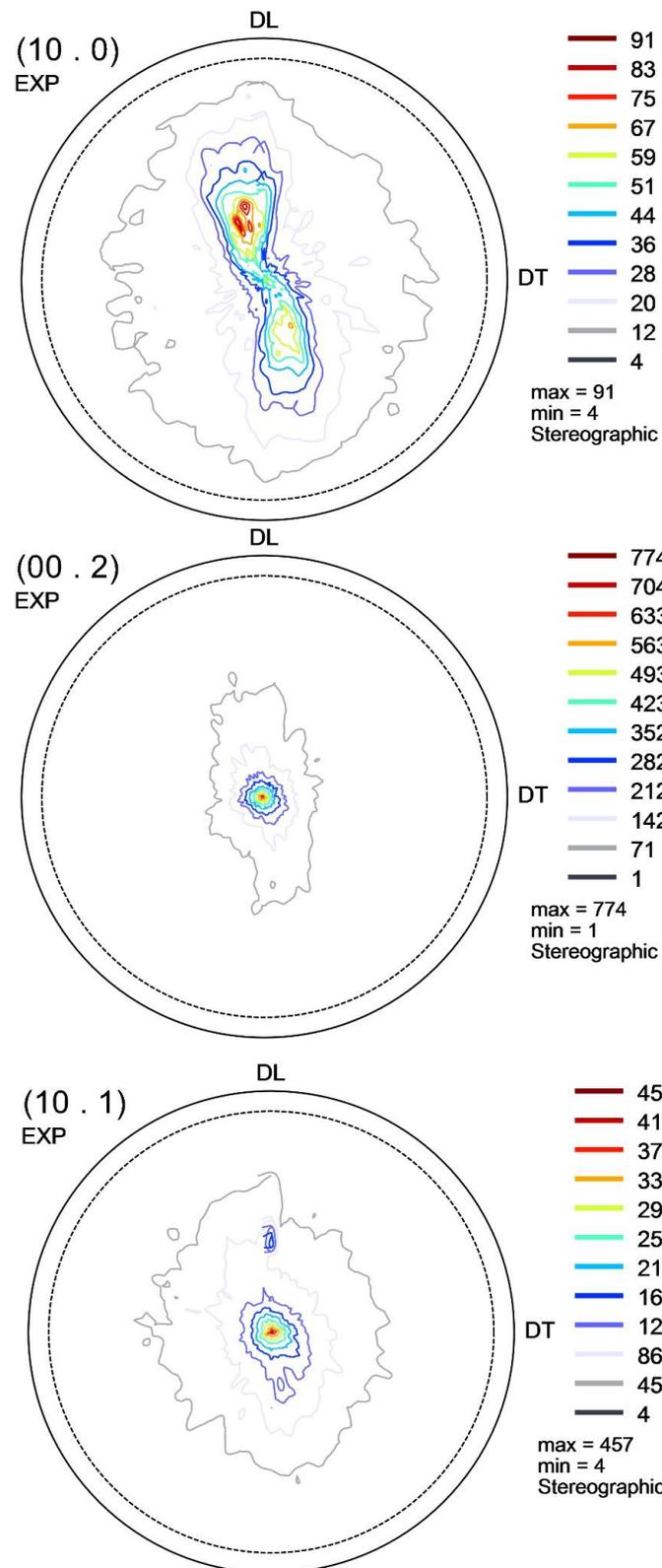
Figura 38 – Difratoograma de raios X da liga GK30 laminada comparado ao padrão da fase $\alpha(\text{Mg})$ normalizado.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 39 está apresentado as figuras de polo obtidas por difração de raios X dos planos $(10\bar{1}0)$, (0002) e $(10\bar{1}1)$ da amostra laminada da liga DK30. Nota-se que como ocorreu na liga GK30, as maiores intensidades foram obtidas para o plano basal (0002) mostrando que a maioria dos grãos estavam orientados de forma perpendicular com a direção normal de laminação. No entanto, quando comparado a liga GK30, essa condição apresentou intensidade superior e menor distribuição angular dos grãos em torno da normal, evidenciando uma maior ativação desse sistema de deslizamento durante a laminação a quente o que promoveu a intensificação da textura basal. Comportamento similar foi encontrado para os grãos orientados em relação plano $(10\bar{1}1)$, que também estavam orientados de forma perpendicular com a direção normal de laminação, mas com menor intensidade. Novamente, uma baixa intensidade, além da dispersão de orientações em relação ao plano prismático $(10\bar{1}0)$ foi observada.

Figura 39 – Figuras de polo em relação aos planos $(10\bar{1}0)$, (0002) e $(10\bar{1}1)$ da amostra laminada da liga DK30.

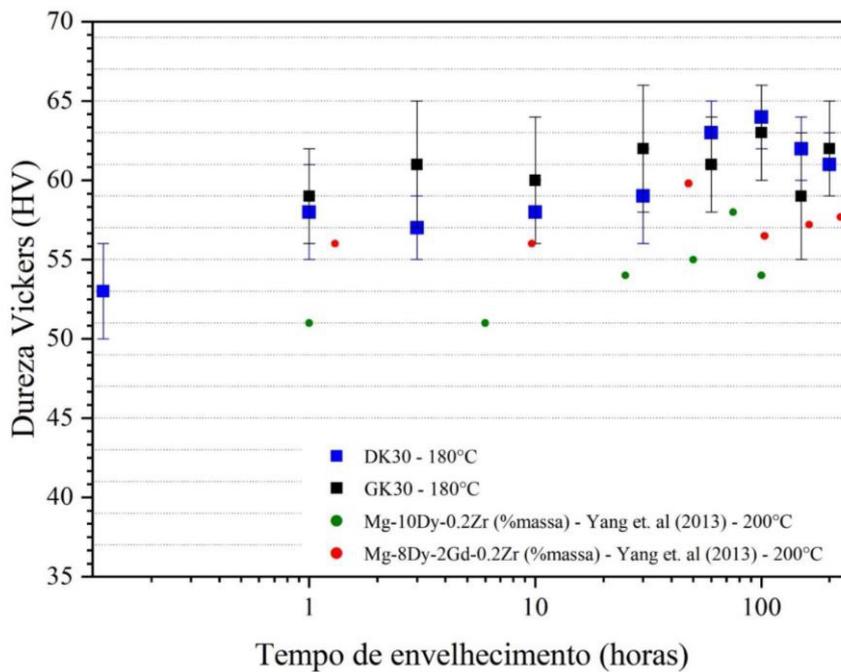


Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.4 Tratamentos térmicos de envelhecimento a 180 °C da liga DK30

Na Figura 37 é apresentado a curva de envelhecimento a 180 °C da liga DK30, na qual, o tempo de envelhecimento que conduziu à maior dureza também foi de 100 horas, atingindo um valor de 64 ± 2 HV. Para efeitos de comparação, Yang *et al.* (2013) avaliaram as ligas Mg-10Dy-0,2Zr (%massa) e Mg-8Dy-2Gd-0,2Zr (%massa) envelhecidas a 200 °C, indicadas pelos marcadores verde e vermelho, respectivamente. Observaram que essas ligas também não apresentam uma elevação da dureza com o aumento do tempo envelhecimento como aconteceu neste trabalho. Correlacionado com o resultado da liga GK30, ambas as curvas apresentam dureza com valores similares, no entanto, notou-se que a adição de Gd eleva a dureza da liga para tempos curtos de envelhecimento enquanto o Dy tem maior influência em tempos mais longos.

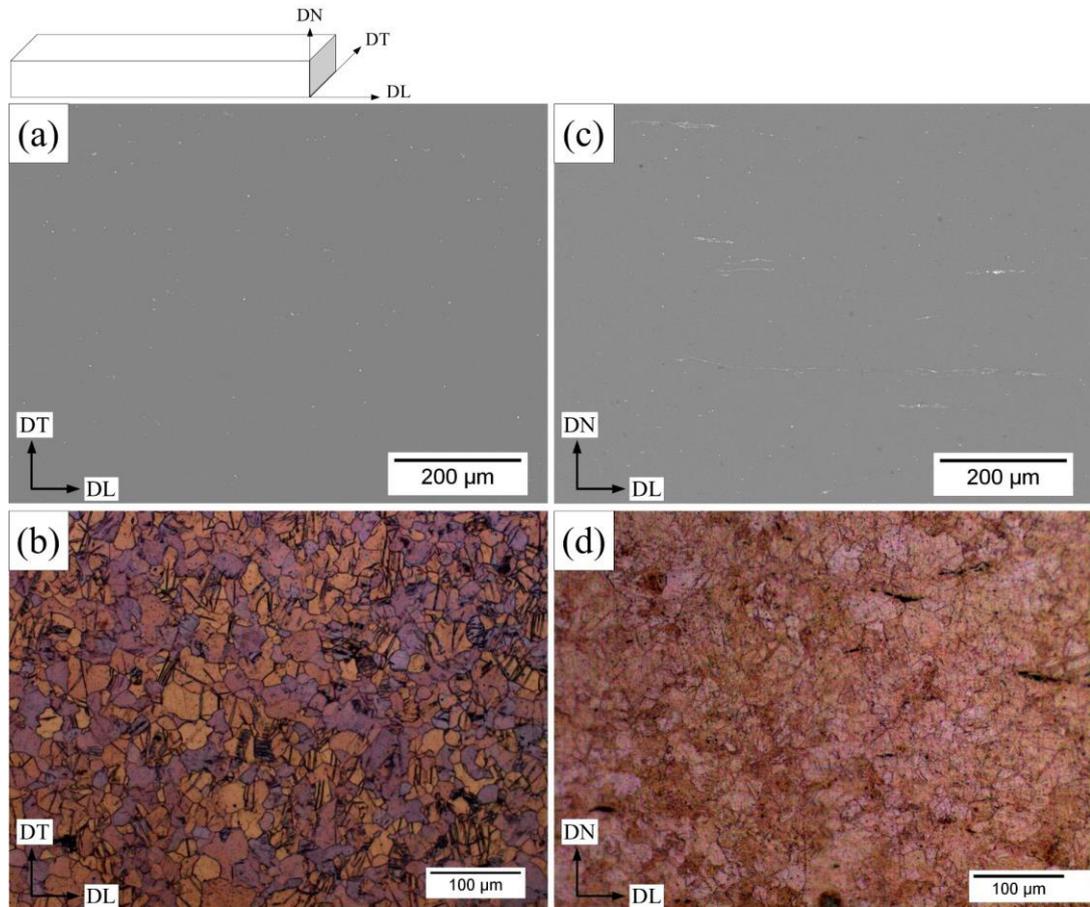
Figura 40 – Dureza Vickers da liga DK30 após diversas condições de tratamentos térmicos de envelhecimento.



Fonte: elaborado pelo autor e adaptado de Yang *et al.* (2013).

Micrografias obtidas por MEV/ BSE e MO da amostra que foi envelhecida a 180°C por 100 horas estão ilustradas na Figura 38. Após 100 h de envelhecimento o tamanho médio de grão foi de 17 ± 4 μm , valor esse próximo ao da amostra laminada, mostrando que não houve crescimento dos grãos apesar do longo tempo de tratamento.

Figura 41 – MEV/BSE e MO da amostra laminada da liga DK30 envelhecida a 180 °C por 100 h, em (a) e (b) DT \perp DL e (c) e (d) DN \perp DL.

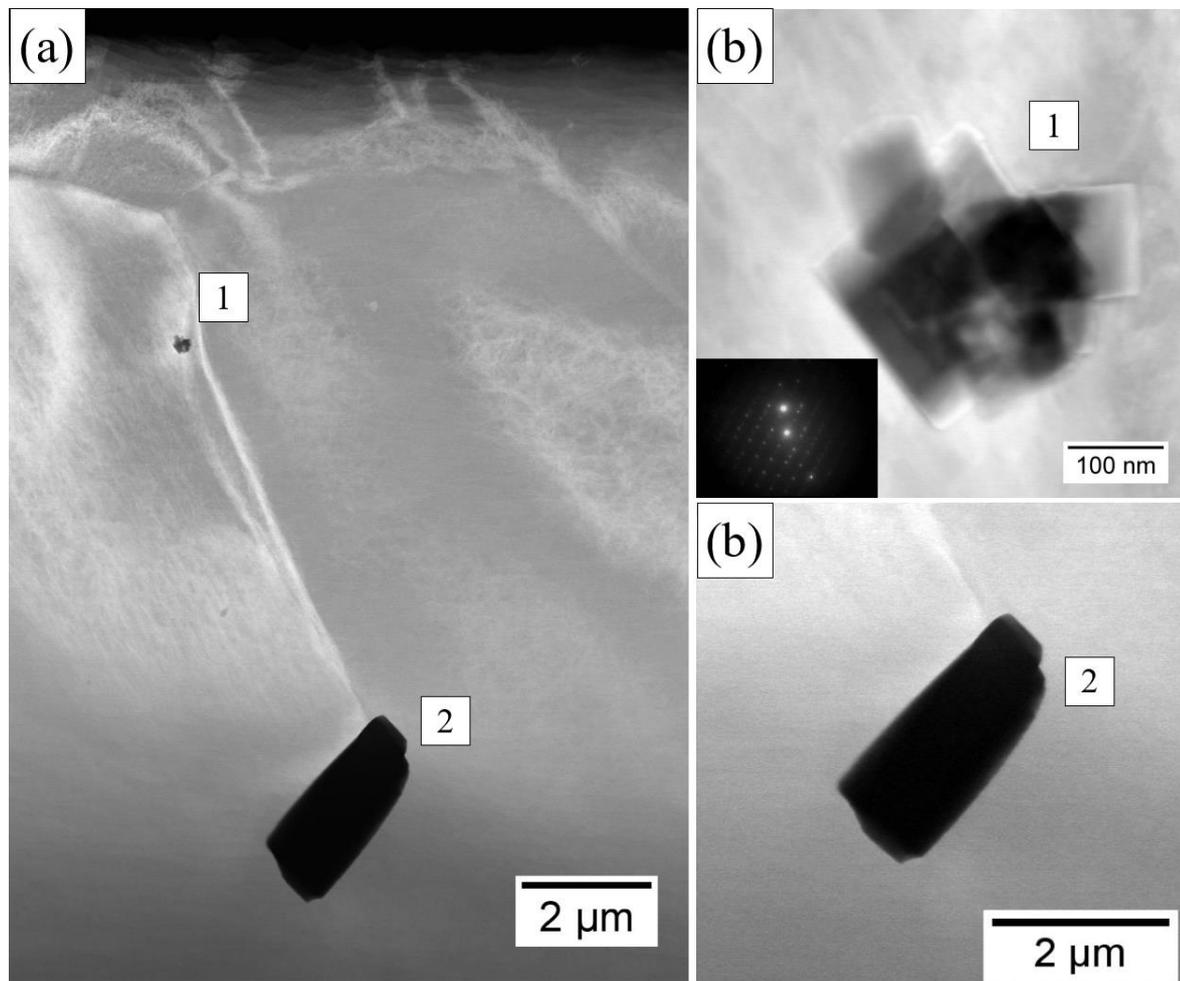


Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 42 está ilustrado micrografias de campo escuro obtidas por MET dos precipitados dispersos da amostra laminada envelhecida por 100 h. Como pode ser visto na Figura 42 (a) esses precipitados estão dispersos pelo material de forma aleatória, isto é, não se concentrando na região dos contornos de grão. O precipitado de número um apresenta um tamanho de aproximadamente 300 nm e formato facetado. Pode-se observar que o crescimento desse precipitado ocorreu de forma irregular como se esse tivesse crescido em diferentes orientações ou que exista mais de um precipitado.

Na Figura 42 (b) está ilustrado o precipitado identificado pelo número dois que está localizado no interior do material, esse apresentou um formato retangular com tamanho aproximado de 3 x 1 μm, substancialmente superior ao do precipitado número um. Devido a sua elevada espessura não foi possível obter um padrão de difração.

Figura 42 – Micrografias de campo escuro da amostra laminada e envelhecida por 100 h, em (a) distribuição dos precipitados na liga, (b) precipitado 1 e (c) precipitado 2.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados de medidas de área de EDS no interior dos precipitados indicados na Figura 40, ressalta-se que as áreas de interação das medidas se concentraram somente nos precipitados, mitigando qualquer efeito de interferência da matriz. Sugere-se que o precipitado “1” é da fase $Mg_{24}Dy_5$, enquanto o precipitado “2” é da fase $MgDy$.

Tabela 16 – Medidas área de EDS no interior dos precipitados da liga DK30 na condição laminada envelhecida por 100 h.

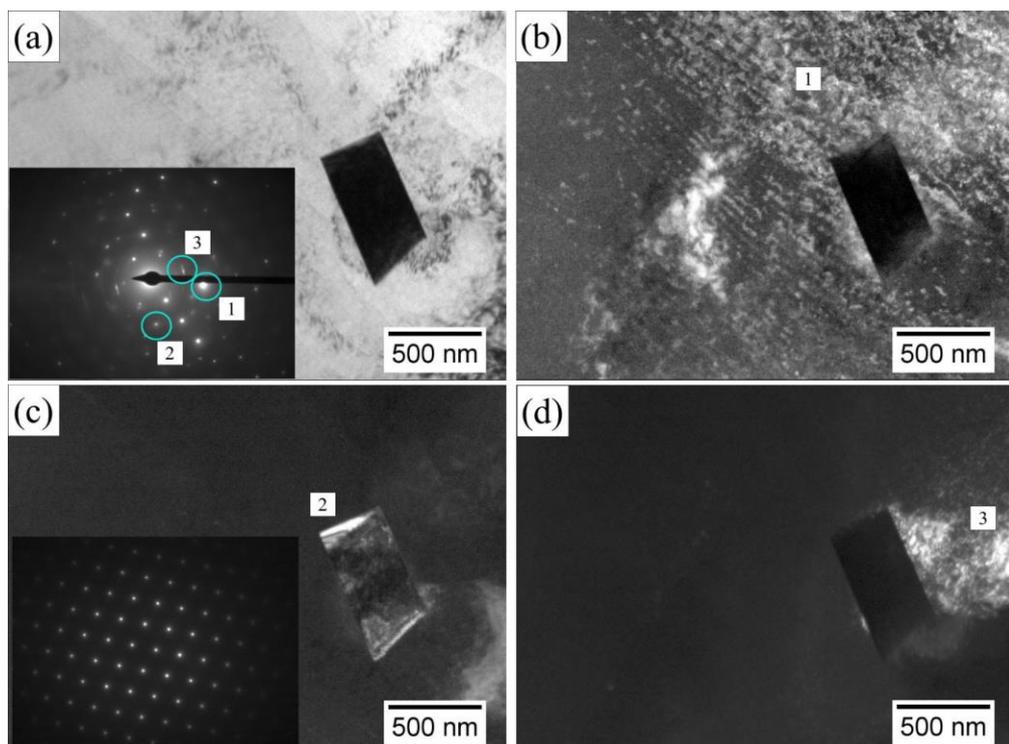
Precipitado	Mg (%atômico)	Dy (%atômico)	Zn (%atômico)	Zr (%atômico)
1	79,5	20,5	0	0
2	50,8	44,1	5,1	0

Fonte: elaborado pelo autor.

Outro precipitado foi analisado por meio de MET, uma micrografia de campo claro mostrando o precipitado está ilustrada na Figura 43 (a), na qual, pode-se observar a presença de três padrões de difração, que foram indicados pelo números “1”, “2” e “3” na figura de difração. A região de número “1” marcada na figura de difração corresponde a matriz $\alpha(\text{Mg})$, conforme pode ser visto na imagem de campo escuro referente a esse ponto na Figura 43 (b). A região de número “2” identificado corresponde ao padrão de difração do precipitado, como também pode ser visto na imagem de campo escuro referente a aquele ponto na Figura 43 (c). E a terceira região marcada corresponde a um pequeno anel e pode-se observar na imagem de campo escuro referente a aquela região na Figura 43 (d), que esta é uma região da matriz $\alpha(\text{Mg})$ que sofreu alguma oxidação.

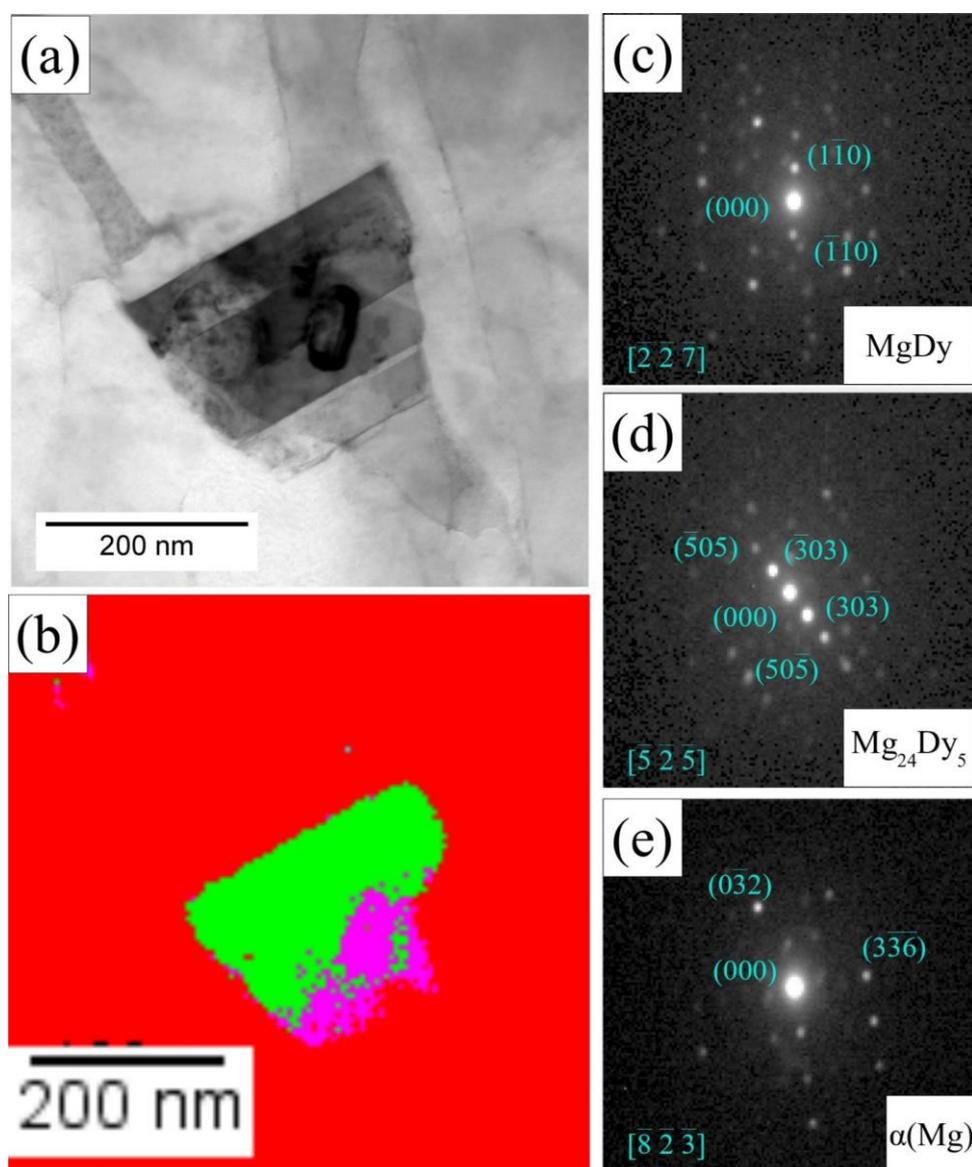
Uma medida de área de EDS foi realizada no interior desse precipitado e novamente ressalta-se que a área de interação dessa medida se concentrou somente no precipitado, mitigando qualquer efeito de interferência da matriz. A medida de EDS foi 50,1%at.Mg – 47,4%at.Dy – 2,5%at.Zn e o precipitado foi identificado como da fase MgDy, como o do precipitado da Figura 42 (b), similaridades em relação ao formato dos precipitados também pode ser observada.

Figura 43 – (a) Imagem de campo de claro e figura de difração de precipitado da fase MgDy (b) imagem de campo escuro referente a região da matriz $\alpha(\text{Mg})$, (c) imagem de campo escuro referente a região do precipitado e (d) imagem de campo escuro referente a região oxidada na matriz $\alpha(\text{Mg})$.



O sistema ASTAR para a varredura de padrões de difração foi utilizado para medir os precipitados ilustrados na imagem de campo claro da Figura 44 (a). Após a varredura, o resultado é mostrado na Figura 44 (b), na qual, três fases foram indexadas: em vermelho a matriz $\alpha(\text{Mg})$, em verde o precipitado da fase MgDy e em rosa o precipitado da fase $\text{Mg}_{24}\text{Dy}_5$. Os padrões de difração indexados das fases MgDy , $\text{Mg}_{24}\text{Dy}_5$ e $\alpha(\text{Mg})$ estão ilustrados na Figura 44 (c), (d) e (e), respectivamente.

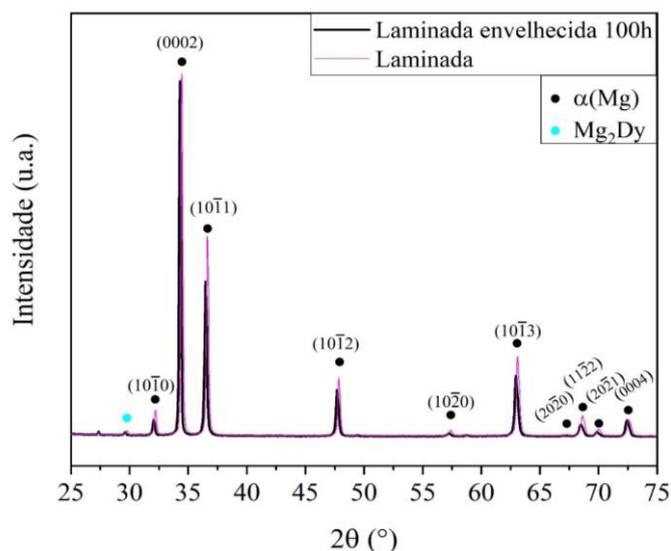
Figura 44 – (a) Imagem de campo de claro de precipitados analisado por meio do sistema ASTAR (b) fases MgDy , $\text{Mg}_{24}\text{Dy}_5$ e $\alpha(\text{Mg})$. identificadas por esse sistema (c) padrão de difração da fase MgDy (d) padrão de difração da fase $\text{Mg}_{24}\text{Dy}_5$ e (e) padrão de difração da matriz $\alpha(\text{Mg})$.



Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 45 está ilustrado os difratogramas de raios X da amostra laminada envelhecida por 100 h em comparação com o da amostra laminada. Pode-se observar que após o tratamento térmico de envelhecimento por 100 h manteve-se a orientação preferencial em relação ao pico de difração do plano basal (0002).

Figura 45 – Difratograma de raios X da liga GK30 na condição laminada e envelhecida por 100h comparado a amostra laminada.



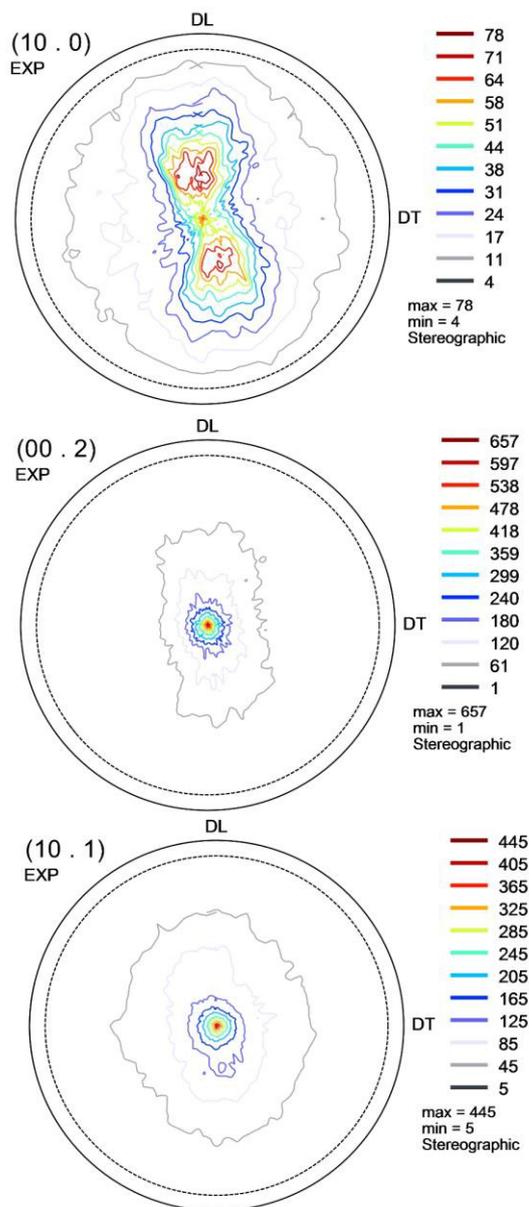
Fonte: elaborado pelo autor.

Desse modo constatamos que após o envelhecimento da liga DK30 à 180°C por 100 h, temos precipitados da fase Mg₂Dy de acordo com o difratograma de raios X (Figura 39) e das fases MgDy e Mg₂₄Dy₅ identificadas nas micrografias obtidas por MET.

As figuras de polo obtidas por difração de raios X dos planos (10 $\bar{1}$ 0), (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) da amostra laminada e envelhecida por 100 h da liga DK30 estão ilustradas na Figura 46. Assim como na amostra laminada, pode-se observar que as maiores intensidades foram obtidas para o plano basal (0002), no entanto, nessa amostra a intensidade foi inferior e a distribuição angular dos grãos em torno da normal foi similar a condição laminada.

Os grãos orientados em relação plano (10 $\bar{1}$ 1) também estavam orientados perpendicularmente com a direção normal de laminação, corroborando que durante a laminação a quente os sistemas de deslizamentos mais ativos foram em relação ao plano basal e do piramidal de primeira ordem, visto que, uma baixa intensidade, além de uma dispersão de orientações em relação ao plano (10 $\bar{1}$ 0) foi notada.

Figura 46 – Figuras de polo em relação aos planos $(10\bar{1}0)$, (0002) e $(10\bar{1}1)$ da amostra laminada e envelhecida por 100 h da liga DK30.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.5 Ensaios de tração da liga DK30

Na Tabela 17 é apresentado os resultados de propriedades mecânicas como LE, LR ϵ . A liga nas condições bruta de fusão e após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12h apresentaram os menores valores de propriedades mecânicas enfatizando os valores de LE de 47 ± 13 MPa e 45 ± 5 MPa, respectivamente. Após a laminação a quente, notou-se uma elevação das propriedades mecânicas do material que provavelmente está associado ao refinamento dos grãos.

Tabela 17 – Propriedades mecânicas da liga DK30.

Condição	LE (MPa)	LR (MPa)	ε (%)
Bruta de fusão	47 ± 13	122 ± 4	3 ± 1
H525°C – 12h	45 ± 5	129 ± 7	9 ± 1
Laminada DL	190 ± 2	197 ± 2	12 ± 2
Lam. envelhecida 100h DL	225 ± 5	234 ± 4	8 ± 2
Lam. envelhecida 100h DT	202 ± 7	229 ± 1	10 ± 1

Fonte: elaborado pelo autor

Na Tabela 18 é apresentada uma comparação de propriedades mecânicas das ligas deste trabalho com ligas reportadas na literatura. A amostra laminada e envelhecida a 180°C por 100h da liga DK30 foi a que apresentou melhor desempenho em relação a propriedades mecânicas e ao comparar com outras ligas vemos o potencial desta liga contendo apenas 3,4% massa de Dy. Uma das razões para a elevação nas propriedades mecânicas é devido a diferença entre o raio atômico do Mg (141 pm) quando comparado ao do Dy (228 pm). Por consequência, essa diferença resulta em uma substancial distorção da rede e, consequentemente, no fortalecimento da solução sólida com Dy (YANG *et al.*, 2011).

Tabela 18 – Comparação de propriedades mecânicas de ligas à base de Mg.

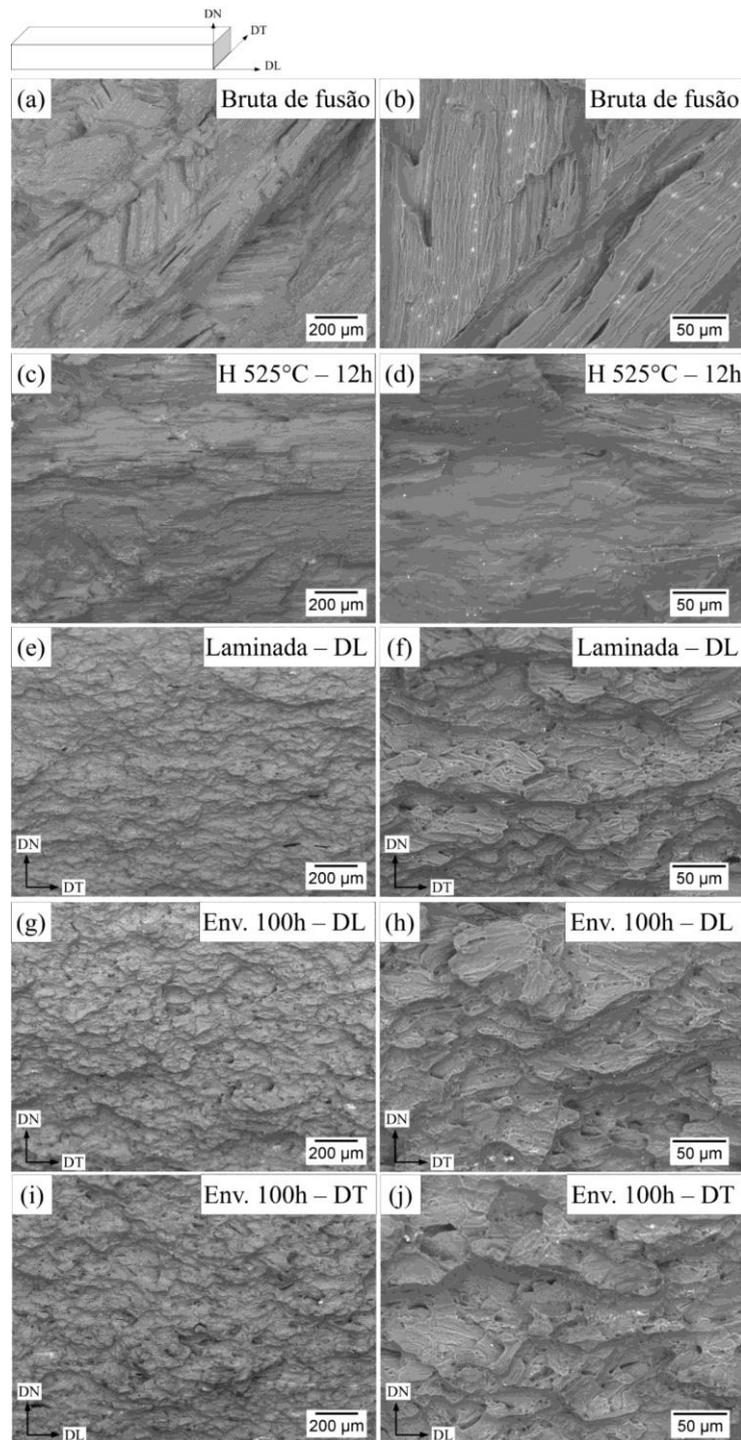
Liga	Condição	LE (MPa)	LR (MPa)	ε (%)	Ref.
GK30	Lam. envelhecida 100 h DL	204 ± 2	215 ± 1	8 ± 1	
GK30	Lam. envelhecida 100 h DT	188 ± 3	210 ± 1	5 ± 3	
DK30	Lam. envelhecida 100h DL	225 ± 5	234 ± 4	8 ± 2	
DK30	Lam. envelhecida 100h DT	202 ± 7	229 ± 1	10 ± 1	
WE43	Extrudada – 350°C	221 ± 2	221 ± 2	11 ± 1	(ZHANG <i>et al.</i> , 2012b)
JDBM	Extrudada – 350°C	293 ± 5	307 ± 2	16 ± 3	(ZHANG <i>et al.</i> , 2012b)
GW123K	Laminada – 200°C DL	309	381	4,4	(WANG <i>et al.</i> , 2008b)
GW123K	Lam. Envelhecida - 225°C 17h - DL	343	458	3,8	(WANG <i>et al.</i> , 2008b)
ZK60	Laminada DL	199	307	18	(WANG <i>et al.</i> , 2011)
ZK60	Laminada DT	205	307	24	(WANG <i>et al.</i> , 2011)
ZG20(0,3Gd)	Laminada DL	260	300		(YAN <i>et al.</i> , 2013)

Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 47 estão ilustradas as superfícies de fratura após os ensaios de tração. O aspecto frágil das amostras bruta de fusão e após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C por 12 h podem ser observados na Figura 47 (a), (b), (c) e (d) por meio dos

evidenciados planos de clivagem. Após a laminação a quente o aspecto da fratura se alterou para um modo com características dúcteis corroborado pela elevada presença de *dimples* distribuídos pela fratura, conforme mostrado na Figura 47 (e), (f), (g), (h), (i) e (j).

Figura 47 – MEV/BSE das superfícies de fraturas das amostras: (a) e (b) bruta de fusão, (c) e (d) homogeneização 525°C – 12h, (e) e (f) laminada, (g) e (h) laminada envelhecida 100h DL e (i) e (j) laminada envelhecida 100h TD.

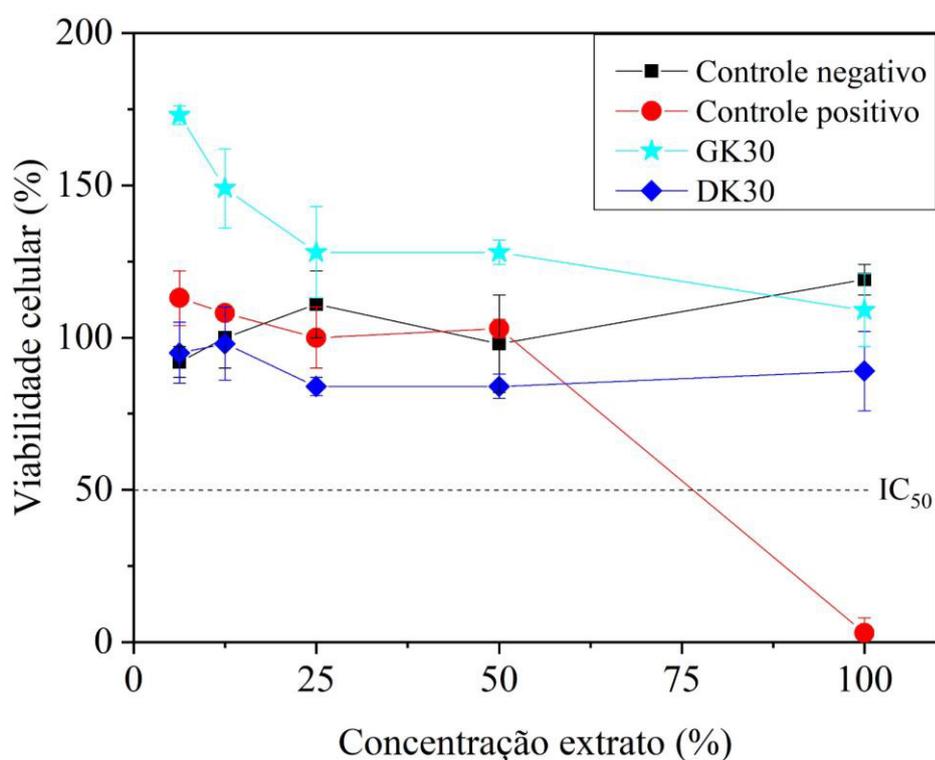


Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.6 Citotoxicidade da liga DK30

Na Figura 48 é apresentado as curvas de viabilidade celular da liga DK30 obtida no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro. Pode-se observar a liga não ultrapassa o índice IC₅₀ para as concentrações testadas, assim como aconteceu para a liga GK30, também não foi considerada citotóxica.

Figura 48 – Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro para a liga DK30 e comparando com o resultado da liga GK30.



Fonte: elaborado pelo autor.

Yang *et al.* (2013b) avaliaram a citotoxicidade da liga Mg – 10 Dy (%massa) em um meio de cultura de células de osteoblastos humanos. A linha celular de osteossarcoma humano – SaoS-2 (células semelhantes a osteoblastos humanos) foi usada para avaliar a citotoxicidade dos íons Dy³⁺, e os resultados mostraram que o extrato de corrosão da liga que estava rico em Dy não era citotóxico as células dos osteoblastos humanos.

5 CONCLUSÕES

Esta tese visou a produção de chapas de ligas à base de Mg com a adição de REE visando uma futura aplicação como implantes bioabsorvíveis. Levando-se em consideração os resultados experimentais, pode-se constatar que a *glove box* construída durante este trabalho produziu lingotes das ligas Mg – 3,3Gd – 0,2Zn – 0,4Zr (%massa)(GK30) e Mg – 3,4Dy – 0,2Zn – 0,4Zr (%massa)(DK30) com satisfatória homogeneidade química e microestrutural. Além disso, tratamentos térmicos a 525 °C – 12 h foram eficazes para a dissolução da estrutura bruta de fusão.

O principal objetivo que era obter chapas com 2,5 mm espessura foi alcançado e o aumento sucessivo do percentual de redução por passe de laminação se mostrou uma boa maneira para evitar uma elevada deformação nos primeiros passes e mitigar a formação de trincas nos lingotes, no entanto, 55 passes de laminação foi excessivo, como pode ser visto pelo elevado tamanho de grão da liga GK30 após a laminação.

As ligas GK30 e DK30 não apresentaram elevado endurecimento por precipitação na temperatura de 180 °C, o que está associado ao pequeno percentual de REE adicionado, no entanto, o tempo de 100 h para ambas as ligas foi a que maior dureza.

Em relação a propriedade mecânica, a laminação a quente das ligas promoveu um aumento da resistência mecânica, destacando a amostra da liga DK30 que após laminação e envelhecimento por 100 h apresentou valores potenciais de limite de escoamento, limite de resistência e deformação específica na fratura quando comparadas as ligas já estudadas, além de aspecto de fratura dúctil. Por essas razões, está é a melhor condição de processamento obtida nesse trabalho, que aliado ao resultado dos ensaios *in vitro* que mostraram que ambas as ligas não são tóxicas, a liga DK30 laminada e envelhecida por 100 h é mais indicada para uma futura aplicação como chapas bioabsorvíveis.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos futuros os seguintes assuntos são propostos.

Avaliação do percentual de deformação dos passes de laminação visando a diminuição do número de passes de laminação;

Avaliação do processo de recristalização dinâmica que ocorre durante o processo de laminação a quente dos lingotes produzidos;

Avaliação da textura cristalográfica das chapas por meio de EBSD para verificar o efeito da adição de REE na mitigação da textura basal (0002);

Avaliação dos precipitados por meio de MET da liga GK30 na condição laminada e envelhecida a 180 °C por 100 h;

Determinação dos modos de deformação de maclas que ocorreram durante a laminação a quente das ligas;

Realização de ensaios *in vivo* da chapa da liga DK30 na condição laminada e envelhecida a 180 °C por 100 h.

REFERÊNCIAS

ADAMYAN, V. *et al.* Temperature dependences of magnetic susceptibility, magnetization and electrical resistivity in the system of solid solutions $\text{GdZn}_x\text{Mg}_{1-x}$. **Physics of Metals and Metallography**, v. 55, p. 36–40, 1983.

AGARWAL, S. *et al.* Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: a review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 68, p. 948–963, 2016.

AI, W. J. *et al.* Effect of twinning on the deformation behavior of an extruded Mg-Zn-Zr alloy during hot compression testing. **Materials Science and Engineering A**, v. 556, p. 373–381, 2012.

APPS, P. J. *et al.* Precipitation reactions in magnesium-rare earth alloys containing yttrium, gadolinium or dysprosium. **Scripta Materialia**, v. 48, n. 8, p. 1023–1028, 2003.

ARROYAVE, R.; SHIN, D.; LIU, Z. K. Modification of the thermodynamic model for the Mg-Zr system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 29, n. 3, p. 230–238, 2005.

ASTM-B951-11(2018). Standard practice for codification of unalloyed magnesium and magnesium- alloys, cast and wrought. **ASTM International**, p. 7, 2018.

BETTLES, C.; BARNETT, M. **Advances in wrought magnesium alloys**. Cambridge: Elsevier, 2012.

BI, G. *et al.* Microstructure, mechanical and corrosion properties of Mg-2Dy-xZn ($x=0, 0.1, 0.5$ and 1 at.%) alloys. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 2, n. 1, p. 64–71, 2014.

BIAN, D. *et al.* In vitro and in vivo studies on biomedical magnesium low-alloying with elements gadolinium and zinc for orthopedic implant applications. **Applied Materials & Interfaces**, v. 10, p. 4394–4408, 2018.

BOHLEN, J. *et al.* The texture and anisotropy of magnesium – zinc – rare earth alloy sheets. **Acta Materialia**, v. 55, n. 6, p. 2101–2112, 2007.

BUSCHOW, K. H. J.; WILL, G.; BARGOUTH, M. O. Magnetic properties of GdMg_3 and TbMg_3 . **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 11, n. 12, p. 2405–2413, 1978.

CHOUDHARY, L. *et al.* In-vitro characterization of stress corrosion cracking of aluminium-free magnesium alloys for temporary bio-implant applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 42, p. 629–636, 2014.

CUI, W. *et al.* Biomimetic coating of magnesium alloy for enhanced corrosion resistance and calcium phosphate deposition. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 10, p. 8650–8659, 2013.

DRYNDA, A. *et al.* Development and biocompatibility of a novel corrodible fluoride-coated magnesium-calcium alloy with improved degradation kinetics and adequate mechanical properties for cardiovascular applications. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 93, n. 2, p. 763–775, 2010.

DU, Z. *et al.* Thermodynamic assessment of the Dy - Mg system. **Zeitschrift fuer Metallkunde**, v. 95, n. 12, p. 1115–1119, 2004.

DZIUBA, D. *et al.* Long-term in vivo degradation behaviour and biocompatibility of the magnesium alloy ZEK100 for use as a biodegradable bone implant. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 10, p. 8548–8560, 2013.

FAN, H.; EL-AWADY, J. A. Molecular dynamics simulations of orientation effects during tension, compression, and bending deformations of magnesium nanocrystals. **Journal of Applied Mechanics**, v. 82, n. 10, 2015.

FANG, G. *et al.* Multipass cold drawing of magnesium alloy minitubes for biodegradable vascular stents. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 6, p. 3481–3488, 2013.

FORNASINI, M. L.; MANFRINETTI, P.; GSCHNEIDNER JR, K. A. GdMg₅: a complex structure with a large cubic cell. **Acta Crystallographica Section C**, v. 42, n. 2, p. 138–141, 1986.

FU, W. *et al.* Effects of Zr addition on the multi-scale second-phase particles and fracture behavior for Mg-3Gd-1Zn alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 747, p. 197–210, 2018.

GAO, X. *et al.* Microstructure evolution in a Mg-15Gd-0.5Zr (wt.%) alloy during isothermal aging at 250 °C. **Materials Science and Engineering A**, v. 431, n. 1–2, p. 322–327, 2006.

GE, Q. *et al.* The processing of ultrafine-grained Mg tubes for biodegradable stents. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 10, p. 8604–8610, 2013.

GROBNER, J. *et al.* Phase equilibria and transformations in ternary Mg – Gd – Zn alloys. **Acta Materialia**, v. 90, p. 400–416, 2015.

GU, X. N.; ZHENG, Y. F. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. **Frontiers of Materials Science in China**, v. 4, n. 2, p. 111–115, 2010.

GUO, C.; DU, Z.; LI, C. A thermodynamic description of the Gd-Mg-Y system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 31, n. 1, p. 75–88, 2007.

HAMPL, M. *et al.* Thermodynamic assessment and experimental study of Mg-Gd alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 581, p. 166–177, 2013.

HERCHENROEDER, J. W.; MANFRINETTI, P.; GSCHNEIDNER, K. A. Physical metallurgy of metastable bcc lanthanide-magnesium alloys for R = La, Gd, and Dy. **Metallurgical Transactions A**, v. 20, n. 9, p. 1575–1583, 1989.

HONG, M. *et al.* Ductility enhancement of EW75 alloy by multi-directional forging. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 2, n. 4, p. 317–324, 2014.

HORT, N. *et al.* Magnesium alloys as implant materials-Principles of property design for Mg-RE alloys. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1714–1725, 2010.

ISO/EN10993-5. Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods. **International Standard ISO**, p. 42, 2009.

JIN, L. *et al.* Effects of hot rolling processing on microstructures and mechanical properties of Mg-3%Al-1%Zn alloy sheet. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 7–8, p. 1970–1974, 2010.

KOCKS, U. F.; WESTLAKE, D. G. The importance of twinning for the ductility of CPH polycrystals. **Transactions of the TMS-AIME**, v. 239, p. 1107–1109, 1967.

KRYPIAKEWYTSCH, V. P. I.; EVDOKIMENKO, V. I. Neue Verbindungen im System Dysprosium-Magnesium. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 355, p. 104–112, 1967.

KUBÁSEK, J.; VOJTĚCH, D. Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg-RE (RE=Gd, Y, Nd) alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**

(English Edition), v. 23, n. 5, p. 1215–1225, 2013.

LI, B. *et al.* On the strengthening precipitate phases and phase transformation of β'' / β' in a Mg-Sm-Zr alloy. **Materials & Design**, v. 116, p. 419–426, 2017.

LI, D. *et al.* Characterization of precipitate phases in a Mg-Dy-Gd-Nd alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, n. 1–2, p. 254–257, 2007.

LI, J. H.; JIE, W. Q.; YANG, G. Y. Effect of gadolinium on aged hardening behavior, microstructure and mechanical properties of Mg-Nd-Zn-Zr alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 18, p. s27–s32, 2008. Spec. Issue 1.

LI, N.; ZHENG, Y. Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 29, n. 6, p. 489–502, 2013.

LIU, X. *et al.* Biofunctionalized anti-corrosive silane coatings for magnesium alloys. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 10, p. 8671–8677, 2013.

LIU, X. *et al.* Microstructures and mechanical properties of high performance Mg-6Gd-3Y-2Nd-0.4Zr alloy by indirect extrusion and aging treatment. **Materials Science and Engineering A**, v. 612, p. 380–386, 2014.

LIU, X. *et al.* Effects of Nd/Gd ratio on the microstructures and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Nd-Zr alloys. **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**, v. 22, n. 1, p. 14–22, 2015.

LUO, A. A. Magnesium casting technology for structural applications. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 1, n. 1, p. 2–22, 2013.

NAYAK, S. *et al.* Strengthening of Mg based alloy through grain refinement for orthopaedic application. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 59, p. 57–70, 2016.

NIE, J. F.; MUDDLE, B. C. Characterisation of strengthening precipitate phases in a Mg-Y-Nd alloy. **Acta Materialia**, v. 48, n. 8, p. 1691–1703, 2000.

POINERN, G. E. J.; BRUNDAVANAM, S.; FAWCETT, D. Biomedical magnesium alloys: a review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopaedic implant. **American Journal of Biomedical Engineering**, v. 2, n. 6, p. 218–240, 2012.

SACCONI, A. *et al.* A contribution to the magnesium intermetallic chemistry: Dysprosium-magnesium system. **Zeitschrift fuer Metallkunde**, v. 82, n. 7, p. 568–573, 1991.

SADEGHI, A.; HOSEINI, M.; PEKGULERYUZ, M. Tube extrusion of AZ31 alloy with Sr additions. **Materials Science and Engineering A**, v. 544, p. 70–79, 2012.

SPEDDING, F. H.; DAANE, A. H.; HERRMANN, K. W. The crystal structures and lattice parameters of high-purity scandium, yttrium and the rare earth metals. **Acta Crystallographica**, v. 9, n. 7, p. 559–563, 1956.

STAIGER, M. P. *et al.* Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. **Biomaterials**, v. 27, n. 9, p. 1728–1734, 2006.

STRAUMANIS, M. E. The precision determination of lattice constants by the powder and rotating crystal methods and applications. **Journal of Applied Physics**, v. 20, n. 8, p. 726–734, 1949.

TAKENAKA, T. *et al.* Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 1, p. 117–121, 2007.

TEKUMALLA, S.; GUPTA, M. An insight into ignition factors and mechanisms of magnesium based materials: A review. **Materials and Design**, v. 113, p. 84–98, 2017.

TIAN, S. G. *et al.* Microstructure and properties of hot extruded AZ31-0.25%Sb Mg-alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 18, p. s17–s21, 2008. Spec. Issue1.

TING, L. I. *et al.* Morphology and crystallography of β precipitate phase in Mg – Gd – Y – Nd – Zr alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, n. 12, p. 2877–2882, 2012.

WALKER, J. *et al.* Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 102, n. 6, p. 1316–1331, 2014.

WANG, J. *et al.* Microstructures and mechanical properties of as-cast Mg-5Al-0.4Mn-xNd (x = 0, 1, 2 and 4) alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 472, n. 1–2, p. 332–337, 2008a.

WANG, R. *et al.* Microstructure and mechanical properties of rolled Mg-12Gd-3Y-0.4Zr alloy sheets. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 18, p. s189–s193, 2008b. Spec. Issue 1.

WANG, X. *et al.* Microstructure refining and property improvement of ZK60 magnesium alloy by hot rolling. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 21, p. 2–6, 2011. Supplement. 2

WITTE, F. *et al.* In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. **Biomaterials**, v. 26, n. 17, p. 3557–3563, 2005.

WITTE, F. Reprint of: The history of biodegradable magnesium implants: A review. **Acta Biomaterialia**, v. 6, p. 1680–1692, 2010.

WU, D.; CHEN, R. S.; HAN, E. H. Excellent room-temperature ductility and formability of rolled Mg-Gd-Zn alloy sheets. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 6, p. 2856–2863, 2011.

WU, X. *et al.* Thermodynamic re-assessment of the Mg-Gd binary system coupling the microstructure evolution during ageing process. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 68, p. 101712, 2020.

XU, C. *et al.* Microstructures and mechanical properties of high-strength Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy sheets processed by severe hot rolling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 524, p. 46–52, 2012.

YAMASAKI, M. *et al.* Formation of 14H long period stacking ordered structure and profuse stacking faults in Mg-Zn-Gd alloys during isothermal aging at high temperature. **Acta Materialia**, v. 55, n. 20, p. 6798–6805, 2007.

YAN, H. *et al.* Effects of trace Gd concentration on texture and mechanical properties of hot-rolled Mg-2Zn-xGd sheets. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 1, n. 1, p. 23–30, 2013.

YANG, L. *et al.* Mechanical and corrosion properties of binary Mg – Dy alloys for medical applications. **Materials Science & Engineering B**, v. 176, n. 20, p. 1827–1834, 2011.

YANG, L. *et al.* Influence of ageing treatment on microstructure, mechanical and biocorrosion properties of Mg-Dy alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 13, p. 36–44, 2012.

YANG, L. *et al.* Microstructure, mechanical and corrosion properties of Mg-Dy-Gd-Zr alloys for medical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 10, p. 8499–8508, 2013a.

YANG, L. *et al.* Element distribution in the corrosion layer and cytotoxicity of alloy Mg-10Dy during in vitro biodegradation. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 10, p. 8475–8487, 2013b.

YIM, C. D.; SEO, Y. M.; YOU, B. S. Effect of the reduction ratio per pass on the microstructure of a hot-rolled AZ31 magnesium alloy sheet. **Metals and Materials International**, v. 15, n. 4, p. 683–688, 2009.

YIN, D. SONG; ZHANG, E. LIN; ZENG, S. YAN. Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg-Zn-Mn alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 18, n. 4, p. 763–768, 2008.

YU, H. *et al.* Effects of cerium addition on the microstructure, mechanical properties and hot workability of ZK60 alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 559, p. 798–807, 2013.

YUSOP, A. H. *et al.* Porous biodegradable metals for hard tissue scaffolds: A review. **International Journal of Biomaterials**, v. 2012, 2012.

ZENG, B. R. *et al.* Progress and Challenge for Magnesium Alloys as Biomaterials. **Advanced Biomaterials**, p. 3–14, 2008.

ZHANG, J. *et al.* Research on long-period-stacking-ordered phase in Mg-Zn-Dy-Zr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 558, p. 195–202, 2013.

ZHANG, J.; CHEN, B. Microstructure and mechanical properties of ZK60-Er magnesium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 633, p. 154–160, 2015.

ZHANG, X. *et al.* Effects of extrusion and heat treatment on the mechanical properties and biocorrosion behaviors of a Mg-Nd-Zn-Zr alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 7, p. 77–86, 2012a.

ZHANG, X. *et al.* Biocorrosion properties of as-extruded Mg-Nd-Zn-Zr alloy compared with commercial AZ31 and WE43 alloys. **Materials Letters**, v. 66, n. 1, p. 209–211, 2012b.

ZHAO, Y. *et al.* Improved corrosion resistance and cytocompatibility of magnesium alloy by two-stage cooling in thermal treatment. **Corrosion Science**, v. 59, p. 360–365, 2012.

ZHENG, Y. **Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials**. Boca Raton: CRC Press, 2015.

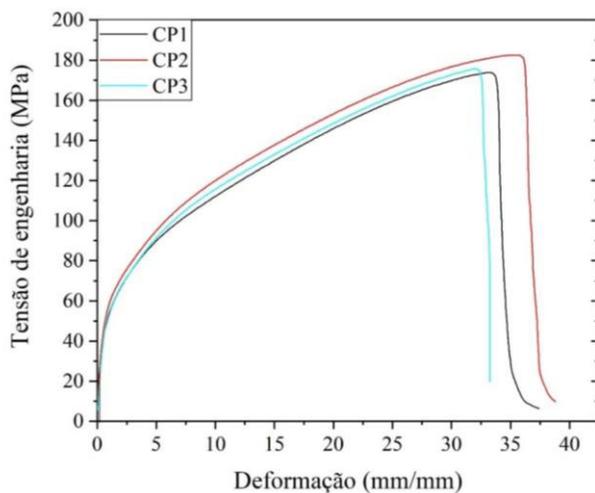
ZHU, Y. M. *et al.* The building block of long-period structures in Mg-RE-Zn alloys. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 11, p. 980–983, 2009.

ZHU, Z.; PELTON, A. D. Thermodynamic modeling of the Y-Mg-Zn, Gd-Mg-Zn, Tb-Mg-Zn, Dy-Mg-Zn, Ho-Mg-Zn, Er-Mg-Zn, Tm-Mg-Zn and Lu-Mg-Zn systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 652, p. 426–443, 2015.

APÊNDICE A – Gráficos de tração das ligas GK30 e DK30

Na Figura 49 está ilustrado o gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição bruta de fusão da liga GK30.

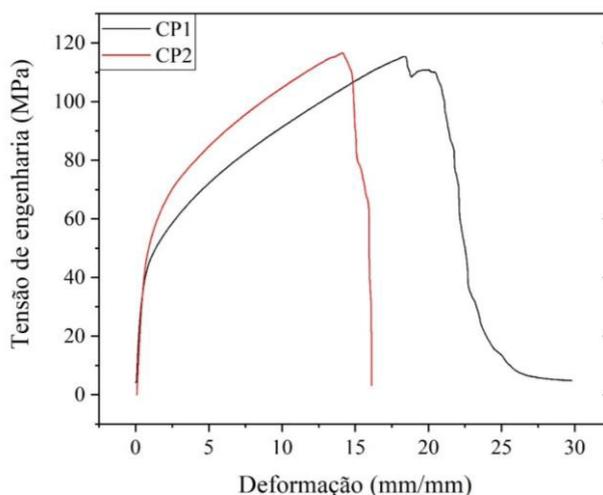
Figura 49 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição bruta de fusão da liga GK30.



Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 50 está ilustrado o gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C – 12 h da liga GK30.

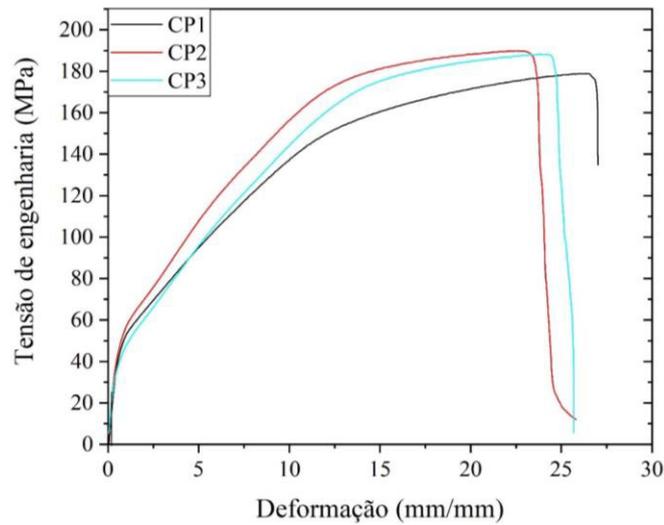
Figura 50 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) amostra na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C – 12 h da liga GK30.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 51 está ilustrado o gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição laminada da liga GK30.

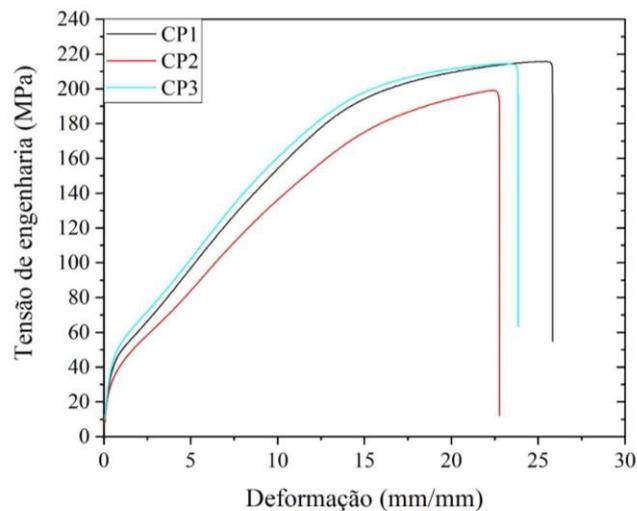
Figura 51 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição laminada da liga GK30.



Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 52 está ilustrado o gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição laminada e envelhecida a 180 °C – 100 h orientado a direção de laminação da liga GK30.

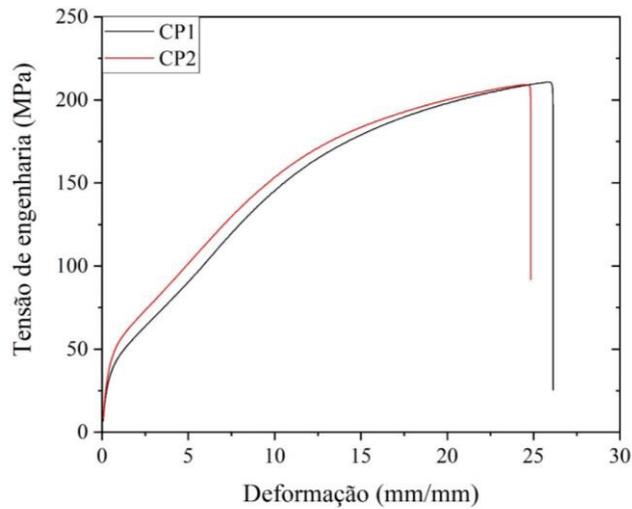
Figura 52 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) amostra na condição laminada e envelhecida a 180 °C – 100 h orientado a direção de laminação da liga GK30.



Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 53 está ilustrado o gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição laminada e envelhecida a 180 °C – 100 h orientado a direção de transversal de laminação da liga GK30.

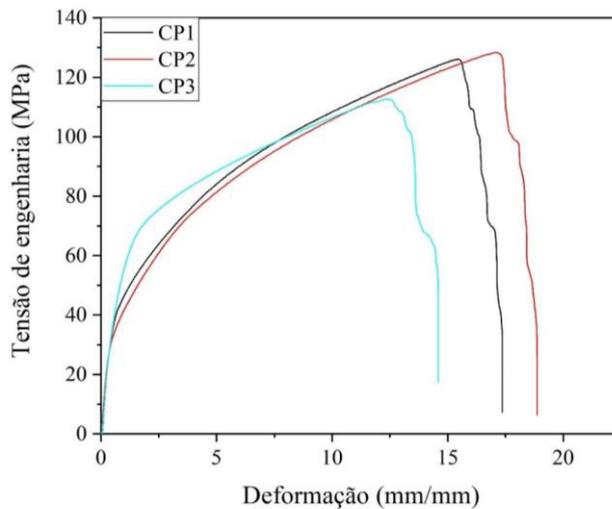
Figura 53 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) amostra na condição laminada e envelhecida a 180 °C – 100 h orientado a direção transversal de laminação da liga GK30.



Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 54 está ilustrado o gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição bruta de fusão da liga DK30.

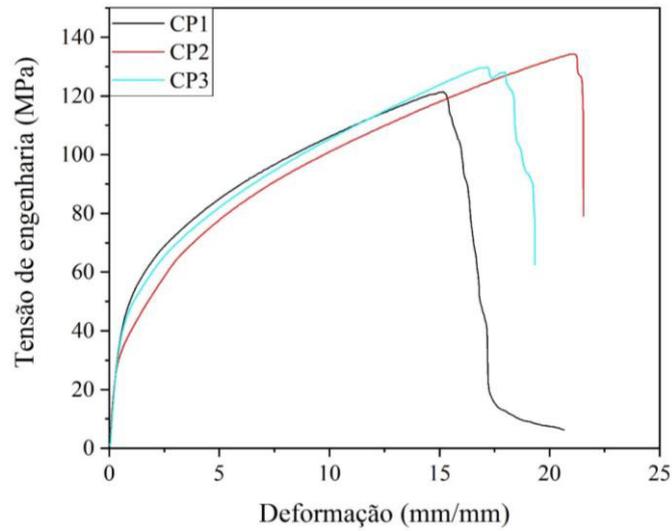
Figura 54 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição bruta de fusão da liga DK30.



Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 55 está ilustrado o gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C – 12 h da liga DK30.

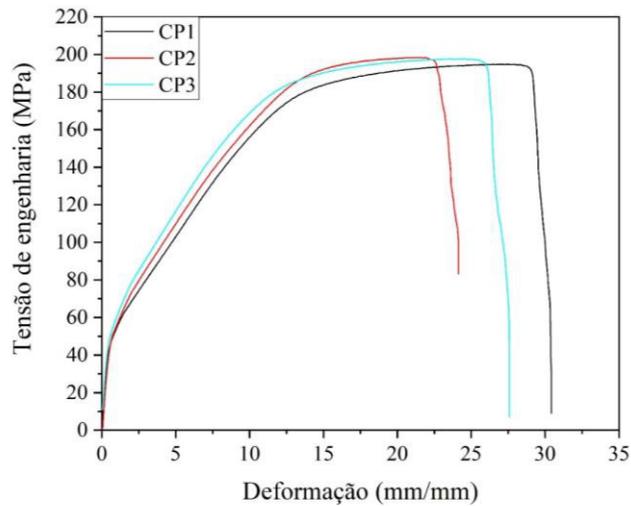
Figura 55 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) amostra na condição após tratamento térmico de homogeneização a 525 °C – 12 h da liga DK30.



Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 56 está ilustrado o gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição laminada da liga DK30.

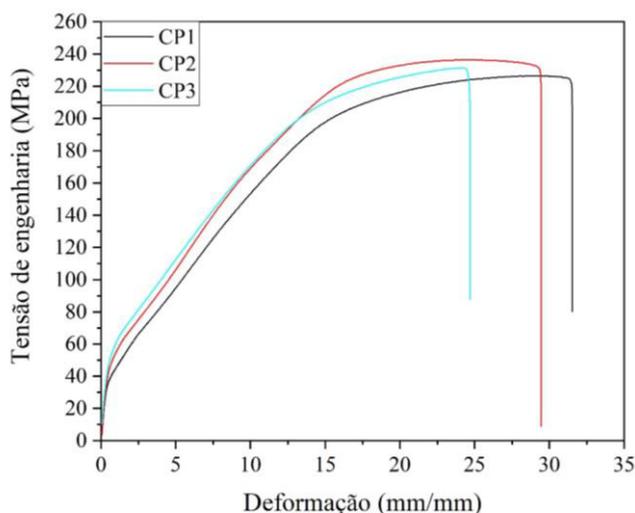
Figura 56 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição laminada da liga DK30.



Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 57 está ilustrado o gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição laminada e envelhecida a 180 °C – 100 h orientado a direção de laminação da liga DK30.

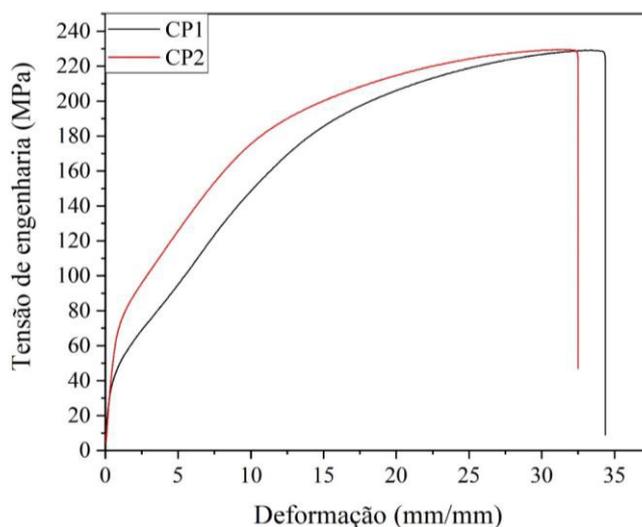
Figura 57 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) amostra na condição laminada e envelhecida a 180 °C – 100 h orientado a direção de laminação da liga DK30.



Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 58 está ilustrado o gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) da amostra na condição laminada e envelhecida a 180 °C – 100 h orientado a direção de transversal de laminação da liga DK30.

Figura 58 – Gráfico de tração (tensão de engenharia (MPa) x deformação (mm/mm)) amostra na condição laminada e envelhecida a 180 °C – 100 h orientado a direção transversal de laminação da liga DK30.



Fonte: elaborado pelo autor