

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

VIVIANE LIMA FREITAS DA SILVA

Processamento e caracterização microestrutural e mecânica da liga biodegradável  
Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr (% massa) para aplicações biomédicas

Lorena  
2020



VIVIANE LIMA FREITAS DA SILVA

Processamento e caracterização microestrutural e mecânica da liga biodegradável  
Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr (% massa) para aplicações biomédicas

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre 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 Corrigida

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)

Silva, Viviane Lima Freitas da  
Processamento e caracterização microestrutural e  
mecânica da liga biodegradável Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr (%  
massa) para aplicações biomédicas / Viviane Lima  
Freitas da Silva; orientador Carlos Angelo Nunes -  
Versão Corrigida. - Lorena, 2020.  
84 p.

Dissertação (Mestrado 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. Biomateriais. 2. Ligas biodegradáveis. 3.  
Ligas de magnésio. 4. Liga mg-y-gd-zr. I. Título. II.  
Nunes, Carlos Angelo, orient.

Dedico este trabalho a todos os mestres e professores que contribuíram para minha formação, compartilhando, assim, esta conquista com cada um deles.



## AGRADECIMENTOS

Ao concluir minha dissertação de mestrado, percebo que não realizei este trabalho sozinha! Tento, aqui, expressar minha gratidão em forma de palavras àqueles que, de alguma forma, me auxiliaram no desenvolvimento deste projeto.

Primeiramente, agradeço ao prof. Dr. Carlos Angelo Nunes, pela orientação para o desenvolvimento do trabalho e pelo compartilhamento, sempre tão gentil, de sua ampla experiência na metalurgia.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (PPGEM) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP) pela estrutura de trabalho oferecida e aos professores que compõem o programa, cujas disciplinas ministradas enriqueceram meus conhecimentos para a execução do projeto.

Não posso deixar de agradecer aos demais funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), sempre tão prestativos e, especialmente, aos técnicos Sérgio, Renato, Francisco Paiva, Dainese, Valdir e Sebastião, que me auxiliaram diretamente e por inúmeras vezes. Demonstro, também, gratidão aos colegas do DEMAR e do grupo de pesquisa “Phase”, pelas pacientes e inúmeras colaborações prestadas.

Agradeço o apoio prestado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), por meio do processo 2018/20375-2, para o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço, ainda, a tantos outros que caminharam comigo durante o período em que cursei o mestrado. Primeiramente a meus familiares, que são, e sempre foram, meus maiores incentivadores. A meu noivo, Sérgio, melhor amigo e grande colaborador em todos os projetos. Sou grata aos demais amigos. Aos de longa data, que continuam presentes, e aos que fiz durante o período em que residi na cidade de Lorena.

Por fim, agradeço a Deus, senhor soberano sobre todas as coisas que existem. Reconheço que tudo que foi conquistado e vivido é dádiva dele. A ele, o criador de tudo, supremo *designer* e cientista, que permite que homens e mulheres, por meio da ciência, desvendem os mistérios que há no universo. Hoje e sempre: *Soli Deo Gloria!*





## RESUMO

SILVA, V. L. F. **Processamento e caracterização microestrutural e mecânica da liga biodegradável Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr (% massa) para aplicações biomédicas.** 2020. 84 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

As ligas metálicas são comumente utilizadas em aplicações biomédicas quando são necessárias propriedades como elevada resistência mecânica e à fratura. Atualmente, aços inoxidáveis, titânio e ligas cobalto-cromo são os materiais metálicos mais utilizados para esse fim. Entretanto, essas ligas são inadequadas para aplicações em que se objetiva a regeneração tecidual, o que abre espaço para a busca de materiais que atendam a esses requisitos. Nesse contexto, o magnésio e suas ligas têm apresentado promissoras propriedades como boa biocompatibilidade, excepcional taxa de biodegradação e módulo de Young mais próximo ao do osso cortical, além de alta resistência após adequado processamento. Pesquisas têm mostrado que as ligas de magnésio compostas por zircônio e terras raras possuem propriedades mecânicas desejáveis para aplicações biomédicas. Assim sendo, neste trabalho, tomando a liga Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr (% massa) como objeto de estudo, uma rota de processamento termomecânica foi proposta visando a produção de chapas. Por meio do estudo, foram definidos os parâmetros de processamento termomecânico adequados e realizada caracterização microestrutural e mecânica da liga. Após tratamento térmico de homogeneização (525°C por 12h), laminação a quente (500°C) para a produção de chapas de 3 mm de espessura e tratamento térmico de envelhecimento (200°C por 200 h), a liga apresentou seu melhor resultado em termos de propriedades mecânicas e mostrou-se competitiva com outras ligas do sistema Mg-Y-REE-Zr apresentadas na literatura.

**Palavras-chave:** Biomateriais. Ligas biodegradáveis. Ligas de magnésio. Liga Mg-Y-Gd-Zr.



## ABSTRACT

SILVA, V. L. F. **Processing and microstructural and mechanical characterization of biodegradable Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr (% weigth) alloy for biomedical applications.** 2020. 84 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

Metal alloys are commonly used in biomedical applications when properties such as high strength and high fracture toughness are required. Currently, stainless steels, titanium and cobalt-chromium alloys are the most used metallic materials as biomaterials. However, these alloys are unsuitable for applications aimed at tissue regeneration, which makes room for the development of materials that meet these requirements. In this context, magnesium and its alloys have shown promising properties such as good biocompatibility, exceptional rate of biodegradation and Young's modulus closer to that of cortical bone, in addition to high strength after adequate processing. Research has shown that magnesium alloys composed of zirconium and rare earths, generally, have desirable mechanical properties for biomedical applications. Therefore, in this work, taking the Mg-4.8Y-2.8Gd-0.7Zr (% mass) alloy as the object of study, a thermomechanical processing route is proposed aiming at the production of sheets. Through the study, the appropriate thermomechanical processing parameters are defined and microstructural and mechanical characterization of the alloy is performed. After homogenization heat treatment (525°C for 12 h), hot rolling (500°C) for the production of 3 mm thick sheets and aging treatment (200°C for 200 hours), the alloy showed its best performance in terms of mechanical properties. In this condition, the alloy proved to be competitive when compared to other Mg-Y-REE-Zr alloys.

**Keywords:** Biomaterials. Biodegradable alloys. Magnesium alloys. Mg-Y-Gd-Zr alloy.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produtos constituídos de ligas à base de magnésio comercializados atualmente. (A) Parafuso Magnezix <sup>®</sup> 2.0; (B) pino Magnezix <sup>®</sup> 2.0; (C) stent Magmaris <sup>®</sup> ; (D) placa de fixação da liga BioMg <sup>®</sup> .....	24
Figura 2 – Diagrama de fases do sistema Mg-Gd.....	37
Figura 3 – Diagrama de fases do sistema Mg-Y.....	38
Figura 4 – Fluxograma das etapas usuais de processamento de ligas à base de magnésio..	39
Figura 5 – Superfície de fratura das ligas: a) Mg-3Gd-3Y-0,5Zr; b) Mg-6Gd-3Y-0,5Zr; c) Mg-10Gd-3Y-0,5Zr e d) Mg-12Gd-3Y-0,5Zr. ....	43
Figura 6 – Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr (% massa) em estado bruto de fusão. (a) Ampliação de 500x; (b) Ampliação de 5000x. ....	44
Figura 7 – Micrografias da liga Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr (% massa) após tratamento térmico de solubilização. (a) Imagem obtida via microscopia ótica; (b) imagem obtida via microscopia eletrônica de varredura. ....	44
Figura 8 - Micrografia e padrão de difração evidenciando a existência da fase $\beta'$ na liga Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr (% massa) após tratamento térmico de envelhecimento a 225°C por 24 h. ....	45
Figura 9 – Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de transmissão evidenciando a fase beta em seus diferentes estágios ao longo do tratamento térmico de envelhecimento. A) $\beta''$ , indicada pelas setas (0,5 h de tratamento); B) $\beta'$ (16 h de tratamento – pico de envelhecimento); C) $\beta' + \beta_1$ (193 h de tratamento) e D) $\beta$ (2400 h de tratamento). ....	46
Figura 10 – Esquema da sequência de precipitação de fases durante o envelhecimento de liga Mg-10Gd-3Y-0,4Zr (% massa).....	47
Figura 11 - Fluxograma de etapas experimentais do projeto.....	48
Figura 12 – Sistema utilizado para a fusão de ligas de magnésio. A) Sistema forno resistivo acoplado à <i>glove box</i> ; B) forno resistivo e molde de grafite.....	49
Figura 13 – Cadinho cilíndrico de aço inoxidável: A) utilizado na fusão da liga; B) seu desenho esquemático. ....	51
Figura 14 – Direções das retas traçadas para aplicação do método de interceptos lineares de Heyn, conforme ASTM E112.....	54
Figura 15 – Corpo de prova utilizado nos ensaios de tração. ....	55
Figura 16 – Lingote da <i>master alloy</i> dos elementos Y, Gd e Zr.....	56

Figura 17 - Lingote da liga Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr (% massa). A) Superfície lateral do lingote; B) superfície inferior do lingote (solidificada em contato com o molde).....	57
Figura 18 – Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (A) e microscopia ótica (B) da liga em estado bruto de fusão. Ampliação: 100x. ....	58
Figura 19 – Simulação da solidificação da liga em estudo. O número 1 indica o início da solidificação de (Mg) e 2, o início da precipitação de (Mg) + Mg <sub>24</sub> (Gd,Y) <sub>5</sub> .....	59
Figura 20 - Difratoograma da liga em estado bruto de fusão.....	60
Figura 21 – Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (A) e microscopia ótica (B) da liga homogeneizada. Ampliação: 100x. ....	61
Figura 22 – Seção vertical do sistema Mg-Gd-Y-Zr em 2,8% massa de Gd (a linha tracejada indica a composição da liga em estudo).....	62
Figura 23 - Diagrama da fração de fases versus temperatura para a liga em estudo. ....	63
Figura 24 - Regiões de baixa e alta fração de fases do diagrama da Figura 22Figura 23 em ampliação. ....	64
Figura 25 - Difratoograma da liga homogeneizada. ....	65
Figura 26 – Ilustração da chapa laminada a quente, de dimensões 79×270×3 mm, com indicação da direção de laminação e vistas superior e lateral.....	65
Figura 27 - Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (à esquerda) e microscopia ótica (à direita) da liga laminada a quente: A e B) sob a vista superior da chapa; C e D) sob a vista lateral da chapa. Ampliação: 100x. ....	66
Figura 28 - Difratoograma da liga laminada a quente (vista superior da chapa laminada). ..	68
Figura 29 - Micrografia obtida via microscopia ótica da vista lateral da chapa laminada a quente. Ampliação: 50x. ....	69
Figura 30 – Curva de envelhecimento a 200°C. ....	70
Figura 31 - Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (A) e microscopia ótica (B) da liga envelhecida a 200°C por 200 h. Ampliação: 100x.....	71
Figura 32 - Resultado obtido por meio do sistema ASTAR no MET (liga no pico de envelhecimento). A) Região analisada (imagem em campo claro). B) Resultado indicando, por meio das cores, a qual fase se refere cada região. Legenda: rosa – Mg <sub>3</sub> Gd; azul – Mg <sub>24</sub> Y <sub>5</sub> ; verde – MgY; vermelho – Mg.....	72
Figura 33 - Difratoograma da liga no estado de pico de envelhecimento.....	72
Figura 34 – Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de transmissão (campo escuro). A) Matriz contendo longas cadeias de precipitados de tamanho nanométrico; B) Precipitado nanométrico em ampliação e resultado de composição do precipitado obtida via STEM...	73

Figura 35 – A) Padrão de difração para uma porção da matriz de Mg contendo cadeias de precipitados orientado sob o eixo de zona  $[0001]_{\alpha}$ . B) Padrão de difração esquemático para a matriz de Mg e fase metaestável  $\beta'$  superpostos, mostrando que o último padrão é resultado da combinação dos padrões contendo fase  $\beta'$  em três diferentes angulações entre si..... 74

Figura 36 – Precipitados alinhados em um contorno de grão na liga envelhecida por 200 h. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. .... 75

Figura 37 - Superfície de fratura de corpos de prova de ensaio de tração da liga envelhecida a 200°C por 200 h. Ensaio realizado na direção de laminação; ambas representam a mesma região, sendo obtidas via: A) modo de informação composicional e B) modo de informação topográfica. .... 78

Figura 38 - Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de corpos de prova de ensaio de tração da liga envelhecida a 200°C por 200 h. Ensaio realizado a 45° da direção de laminação; ambas representam a mesma região, sendo: A) obtida via modo de informação composicional e B) obtida via modo de informação topográfica. .... 79





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas para diversas ligas da série WE.....	26
Tabela 2 – Panorama de estudos envolvendo aplicação de magnésio para fins biomédicos (em ordem cronológica).....	29
Tabela 3 – Alguns elementos utilizados em ligas à base de magnésio e letras que o representam na nomenclatura padronizada pela ASTM B951-11.....	30
Tabela 4 – Propriedades de alguns biomateriais em comparação às propriedades do osso cortical humano.....	32
Tabela 5 – Propriedades mecânicas de polímeros biodegradáveis, cerâmicas biodegradáveis e ligas de magnésio.....	33
Tabela 6 – Efeito dos elementos de liga nas propriedades do magnésio, sendo “++” efeito de excelente aumento, “+” efeito de bom aumento, “-” efeito de redução.....	34
Tabela 7 – Alguns elementos e informações a respeito de sua fisiopatologia e toxicologia, bem como os níveis de toxicidade para aplicações ósseas e vasculares, segundo testes de citotoxicidade, onde “+” indica suave toxicidade, “±” indica moderada toxicidade e “-” indica severa toxicidade.....	35
Tabela 8 – Propriedades mecânicas da liga Mg-xGd-3Y-0,5Zr (% massa, onde x = 3, 6, 10 e 12) após solubilização e envelhecimento.....	42
Tabela 9 – Propriedades mecânicas da liga Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr (% massa) após diferentes etapas de processamento.....	45
Tabela 10 – Composição (% massa) teórica e real, obtida via EDS, da <i>master alloy</i> dos elementos Y, Gd e Zr.....	56
Tabela 11 – Composição química (% massa) obtida via EDS das regiões superior, central e inferior da amostra da liga Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr em estado bruto de fusão e composição média.....	58
Tabela 12 – Dados da curva de envelhecimento. Tempo de tratamento da liga e dureza resultante.....	70
Tabela 13 – Propriedades mecânicas da liga em diferentes condições.....	76



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CE	<i>Conformité Européenne</i>
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
DL-PLA	ácido poli-DL-láctico
DNA	ácido desoxirribonucleico
DRX	difratometria de raios-X
ECAP	prensagem em canais equiangulares
EDS	espectroscopia de raios-X por dispersão de energia
HCP	hexagonal compacta
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MEV/BSE	microscopia eletrônica de varredura (modo de elétrons retroespalhados)
PFZ	zona livre de precipitados
PGA	poli(ácido glicólico)
PIPS	sistema de polimento iônico de precisão
PLA	poli(ácido láctico)
PLLA	ácido poli-L-láctico
PMMA	poli(metilmetacrilato)
PU	poliuretano
REE	elementos terras raras
RNA	ácido desoxirribonucleico
STEM	microscopia eletrônica de transmissão por varredura



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>2 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>25</b>
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
<b>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>28</b>
4.1 NOMENCLATURA PADRÃO DAS LIGAS DE MAGNÉSIO .....	30
4.2 COMPARAÇÃO DE LIGAS À BASE DE MAGNÉSIO COM BIOMATERIAIS TRADICIONAIS .....	31
4.3 SELEÇÃO DOS ELEMENTOS DE LIGA .....	33
4.4 PROCESSAMENTO DE LIGAS À BASE DE MAGNÉSIO .....	39
4.5 LIGAS Mg-Gd-Y-Zr: PROPRIEDADES MECÂNICAS E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	41
<b>5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>48</b>
5.1 FUSÃO DA LIGA .....	48
5.2 TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO .....	50
5.3 LAMINAÇÃO A QUENTE .....	51
5.4 TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO .....	52
5.5 ANÁLISE QUÍMICA, DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X E ANÁLISES MICROESTRUTURAIS .....	52
5.6 ENSAIO DE DUREZA VICKERS .....	53
5.7 MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO .....	54
5.8 ENSAIO DE TRAÇÃO .....	54
5.9 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS .....	55
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>56</b>
6.1 A LIGA EM ESTADO BRUTO DE FUSÃO .....	56
6.2 A LIGA APÓS PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO .....	61
6.2.1 Caracterização microestrutural .....	61
6.2.2 Propriedades mecânicas .....	75
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	<b>80</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>81</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Em busca de efetuar melhorias na qualidade de vida dos pacientes e da otimização do tratamento de diversas doenças, notáveis esforços são dedicados em pesquisas em torno de biomateriais, visando aplicações cada vez mais adequadas e eficazes. Com isso, encontram-se disponíveis no mercado uma vasta gama de materiais aptos para aplicações em sistemas biológicos, possuindo as mais diversas propriedades e aplicabilidade.

Com relação a classificações, os biomateriais podem ser divididos de diversas formas, segundo diferentes aspectos. No que diz respeito a sua capacidade de degradação, são usualmente classificados como bioinertes e biodegradáveis. Os bioinertes compreendem os materiais que são considerados inertes em um meio biológico (WILLIAMS, 1999). Assim, para estes biomateriais, frequentemente surge a necessidade da realização de segunda cirurgia para a remoção do implante, o que aumenta os riscos, custos e sofrimento para o paciente (KAMRANI; FLECK, 2019). Os materiais biodegradáveis, por sua vez, sofrem degradação gradual quando mediados por atividade biológica específica (WILLIAMS, 1999), e, assim, se desintegram, estando ainda implantados no corpo, em determinado período de tempo (GODAVITARNE *et al.*, 2017). Com a degradação, as propriedades mecânicas do implante tendem a serem modificadas, sofrendo decréscimo, e, desta forma, é importante que a degradação seja controlada e gradual (SHEIKH *et al.*, 2015). Além disso, segundo Godavitarne *et al.* (2017), no que se refere ao uso de materiais biodegradáveis, para que haja sucesso na utilização, algumas características são necessárias:

- a) não deve haver possibilidade de ocorrência de uma resposta inflamatória ou tóxica sobre o implante;
- b) o tempo de degradação do implante deve ser compatível ao tempo de regeneração do tecido;
- c) o material deve possuir propriedades mecânicas apropriadas para a aplicação;
- d) os produtos de degradação liberados devem ser não tóxicos e devem ser tais que possam ser metabolizados pelo corpo.

É importante ressaltar que a escolha para o uso de um biomaterial biodegradável ou bioinerte deve levar em conta fatores como a faixa etária do paciente (criança ou adulto) e suas condições físicas, o tipo de fratura em questão, o risco de infecção, entre outros (ZHENG; GU; WITTE, 2014).

Muitos materiais estão hoje disponíveis no mercado, atendendo a uma faixa ampla de necessidades, e, em todos os casos, a escolha deve ser criteriosa e adequada. Dentre os materiais disponíveis, destaca-se que os metálicos são ainda essenciais em diversas aplicações biomédicas (NIINOMI, 2002). Os metais são os mais indicados quando se necessita da combinação de elevada resistência mecânica e resistência à fratura, sendo comumente utilizados os aços inoxidáveis, titânio e ligas cobalto-cromo (STAIGER *et al.*, 2006). Entretanto, estes materiais apresentam certas limitações para sua aplicação, as quais reduzem a biocompatibilidade e inviabilizam a utilização em alguns casos. Dentre essas limitações, destacam-se: a possibilidade de liberação de íons metálicos tóxicos e/ou produtos de corrosão que resultem em inflamações (LHOTKA *et al.*, 2003<sup>1</sup>; PULEO; HUH, 1995<sup>2</sup> *apud* STAIGER *et al.*, 2006); o superior módulo de Young, quando comparado ao osso cortical humano, podendo resultar em efeitos indesejáveis como o *stress shielding* (NAGELS; STOKDIJK; ROZING, 2003); e, em casos de implantes temporários, por se tratarem de materiais bioinertes, a necessidade de segunda cirurgia para a remoção do implante (PARK; KIM, 2003<sup>3</sup> *apud* STAIGER *et al.*, 2006). Assim, tendo em vista esses fatores negativos e buscando mitigar a possibilidade de sua ocorrência, ganham espaço nesta área as ligas metálicas biodegradáveis, dentre as quais, destacam-se as ligas à base de magnésio.

O magnésio compõe o grupo dos metais alcalinos terrosos e seu cátion ( $Mg^{2+}$ ) está presente no corpo humano como o quarto mais abundante (STAIGER *et al.*, 2006). O elemento desempenha funções no sistema nervoso, nos músculos e ossos (STIPANUK; CAUDILL, 2012<sup>4</sup> *apud* GUPTA, U.C.; GUPTA, S.C., 2014) e atua, também, em funções essenciais ao metabolismo humano, agindo como cofator de diversas reações enzimáticas,

---

<sup>1</sup> LHOTKA, C. *et al.* Four-year study of cobalt and chromium blood levels in patients managed with two different metal-on-metal total hip replacements. **Journal of Orthopaedic Research**, v. 21, n. 2, p. 189–195, mar. 2003. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1016/S0736-0266%2802%2900152-3>. Acesso em: 20 abr. 2020.

<sup>2</sup> PULEO, D. A.; HUH, W. W. Acute toxicity of metal ions in cultures of osteogenic cells derived from bone marrow stromal cells. **Journal of Applied Biomaterials**, v. 6, n. 2, p. 109–116, 1995. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jab.770060205>. Acesso em: 20 abr. 2020.

<sup>3</sup> PARK, J. B.; KIM, Y. K. Metallic biomaterials. *In*: PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. (Org.). **Biomaterials principles and application**. Boca Raton: CRC Press, 2003.

<sup>4</sup> STIPANUK, M. H.; CAUDILL, M. A. **Biochemical, Physiological, and Molecular Aspects of Human Nutrition**. 3rd. ed. Philadelphia: Elsevier Saundre Publishing, 2012.

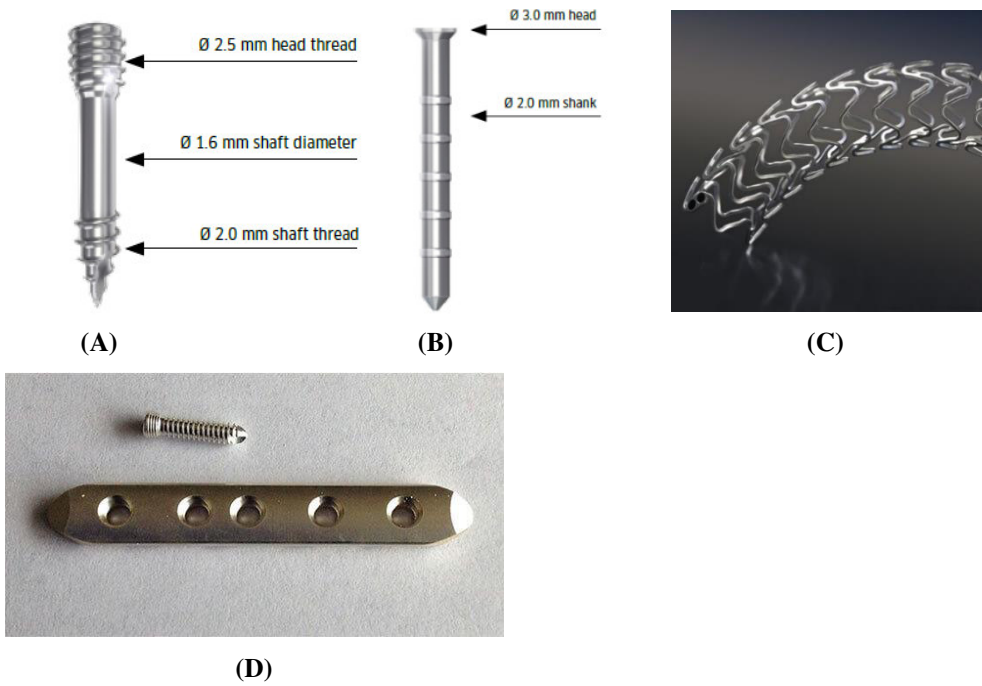


na síntese de estruturas de DNA, RNA e proteínas, e na reprodução e crescimento celular (GU *et al.*, 2014). Recomenda-se, para um adulto, a ingestão de 300 a 420 mg de magnésio por dia (VORMANN, 2003). A concentração em excesso de magnésio no sangue, ou hipermagnesemia, pode resultar em paralisia muscular, hipotensão, desconforto respiratório e parada cardíaca. Entretanto, este distúrbio é raro devido à eficiente eliminação do elemento através da urina (STAIGER *et al.*, 2006). Desta forma, por sua boa biocompatibilidade e pela boa capacidade do organismo humano de metabolizá-lo, o magnésio e suas ligas vêm chamando atenção para o ramo das aplicações biomédicas.

Atualmente, no que diz respeito a biomateriais, já são comercializados produtos de ligas à base de magnésio para diversas aplicações. Em 2013, foi obtida pela Biotronik Company (Alemanha), a marcação CE (*Conformité Européenne*) para *stent* coronário produzido com liga à base de magnésio (CHEN *et al.*, 2018). A marcação europeia CE indica conformidade de um produto em relação a requisitos de saúde e segurança, de acordo com diretivas europeias (INMETRO, 2019). No mesmo ano, recebeu também a marcação CE o Magnezix<sup>®</sup>, parafuso biodegradável aprovado para fixação óssea, produzido pela Syntellix Company (Alemanha). Esta liga, com composição baseada no sistema Mg-Y-REE-Zr/WE43 apresentou limite de escoamento superior a 260 MPa, limite de resistência maior que 290 MPa e módulo de Young em torno de 45 GPa, com alongamento à fratura superior a 8% (SEITZ; LUCAS; KIRSCHNER, 2016). A empresa lançou no mercado, em anos posteriores, variações do produto (Magnezix<sup>®</sup> CS 3.2, CS 2.0 e CS 2.7) e, em 2016, o pino Magnezix<sup>®</sup> (SYNTELLIX, 2019). Em 2016, outro *stent* recebeu marcação CE, o Magmaris<sup>®</sup>. Este, desenvolvido pela Biotronik AG (Suíça), consiste numa liga à base de magnésio com recobrimento polimérico de ácido poli-L-láctico (PLLA) (CHEN *et al.*, 2018). Atualmente, encontra-se, também, disponível placa para fixação craniomaxilofacial da liga comercial BioMg<sup>®</sup> composta por elementos magnésio, cálcio e zinco. O produto, comercializado pela empresa americana nanoMAG<sup>®</sup>, possui módulo de Young de 45 GPa e limite de resistência de 145 MPa (NANOMAG, 2020).

Na Figura 1 são apresentados os produtos comerciais parafuso Magnezix<sup>®</sup> 2.0 (A), pino Magnezix<sup>®</sup> 2.0 (B), Magmaris<sup>®</sup> (C) e placa de fixação da liga BioMg<sup>®</sup> (D).

Figura 1 – Produtos constituídos de ligas à base de magnésio comercializados atualmente. (A) Parafuso Magnezix<sup>®</sup> 2.0; (B) pino Magnezix<sup>®</sup> 2.0; (C) stent Magmaris<sup>®</sup>; (D) placa de fixação da liga BioMg<sup>®</sup>.



Fonte: (A) e (B) Syntellix (2018), (C) Biotronik (2019) e (D) nanoMAG (2020).

## 2 JUSTIFICATIVA

Para possibilitar a aplicação de ligas à base de magnésio em meios biológicos, foram necessárias ações visando a redução da taxa de corrosão e melhorias nas propriedades mecânicas, já que o magnésio, em estado bruto de fusão, possui baixa resistência mecânica (RADHA; SREEKANTH, 2017). Para implantes ortopédicos, espera-se que o biomaterial possua limite de escoamento superior a 200 MPa e alongamento à fratura maior que 10%; para *stents* cardiovasculares, são desejáveis alta ductilidade e moderada resistência, com alongamento à fratura maior que 20% (DING, 2016). Assim, atuando tanto no que diz respeito às propriedades mecânicas quanto às propriedades de corrosão, a adição de elementos de liga e a execução de processamento adequado mostraram-se eficientes (RADHA; SREEKANTH, 2017). A adição de elementos de liga conduz à melhoria de propriedades mecânicas por meio da formação de solução sólida, precipitação e refinamento de grão, assim como os processos de deformação plástica (RADHA; SREEKANTH, 2017). Tratamentos termomecânicos como laminação a quente, extrusão a quente e prensagem em canais equiangulares (ECAP) são hoje ferramentas úteis, aumentando a resistência do material e reduzindo a ductilidade (GU; ZHENG, 2010).

Segundo Yang *et al.* (2008), no que diz respeito às ligas de magnésio, as ligas Mg-REE-Zr (onde REE refere-se a elementos terras raras) e suas variações são as que apresentam melhores propriedades mecânicas tanto em alta temperatura quanto em temperatura ambiente. Dentre as ligas contendo elementos terras raras, encontram-se as ligas da série WE. Desta classe, a liga mais estudada é a WE43, por conta de suas excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão (LI; ZHENG, 2013). Zheng (2015) define a liga WE43 como uma liga fundida contendo ítrio, tratável termicamente e com propriedades mecânicas e resistência à corrosão adequadas. A Tabela 1 apresenta dados de propriedades mecânicas obtidas por diferentes autores para ligas da série WE, sob diversas condições de processamento. Verifica-se que a variação de composição somada às diferentes formas de processamento, resultaram numa gama de possíveis propriedades obtidas pelas ligas da série WE.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas para diversas ligas da série WE.

	Composição (% massa)	Condição	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento à fratura (%)
1	Mg-4Y-3RE Magnezix®	Solubilizada e envelhecida	165	250	2,0
2	Liga comercial Mg-Y-RE-Zr/WE43	Extrudada	260	290	>8%
3	Mg-4,98Y-0,49Nd-0,64Zr	Homogeneizada (500°C, 10 h) Extrudada (400°C)	185	256	27,4
	Mg-5,08Y-1,01Nd-0,74Zr		216	273	24,2
	Mg-4,84Y-2,63Nd-0,70Zr	233	285	4,7	

Fonte: 1 – Rokhlin (2003)<sup>5</sup> *apud* Su, Liu e Wan (2013); 2 - Seitz, Lucas e Kirschner (2016); 3 - Xu *et al.* (2017).

Assim, tendo em vista o grande potencial das ligas de magnésio biodegradáveis constituídas de elementos terras raras, especialmente das ligas da série WE, optou-se por desenvolver o presente estudo em torno de liga contendo tais elementos. Dentre esses, verificou-se a eficiência e bons resultados de propriedades resultantes da utilização de ítrio, gadolínio e zircônio como elementos de liga para o magnésio. A composição da liga foi definida a partir da substituição (em percentagem atômica) do neodímio pelo gadolínio na liga Mg-4,84Y-2,63Nd-0,70Zr (% massa) proposta por Xu *et al.* (2017). O desenvolvimento de ligas do sistema Mg-Gd-Y-Zr para aplicações biomédicas, especialmente na forma de chapas, é um tema ainda pouco abordado na literatura, e, assim, optou-se por explorá-lo, visando definir condições adequadas de processamento da liga e realizar sua caracterização mecânica e microestrutural.

<sup>5</sup> ROKHLIN, L. **Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals**. London: CRC Press, 2003.

### 3 OBJETIVOS

O projeto tem como objetivo geral estudar a substituição do neodímio pelo gadolínio em uma liga da série WE43, em termos da microestrutura e propriedades mecânicas resultantes após processamento por laminação a quente e envelhecimento.

Os objetivos específicos são:

- a) determinação de uma rota de processamento adequada para a produção de chapas de 3 mm de espessura, visando atingir propriedades próximas de ligas WE43 já propostas na literatura;
- b) avaliação da microestrutura da liga em termos de fases presentes, morfologia e tamanhos de grão de amostras no estado bruto de fusão, tratadas termicamente e laminada a quente;
- c) determinação de propriedades mecânicas básicas da liga, a partir de ensaios de tração e dureza.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O elemento magnésio foi identificado por Sir Humphrey Davy, químico britânico, em 1808. Ainda neste século, foram realizadas as primeiras tentativas de utilização do magnésio e suas ligas como biomaterial, sendo apresentado na Tabela 2 um panorama histórico dessas aplicações. Entretanto, devido à dificuldade no controle da taxa de corrosão do material *in vivo*, muitos cirurgiões optaram por utilizar ligas mais resistentes à corrosão, como o aço inoxidável 316L, o que fez com que o magnésio e suas ligas não fossem intensamente estudadas naquele momento (WITTE, 2015). O magnésio tem baixo potencial padrão de redução (-2,37 V) e apresenta elevada suscetibilidade à corrosão em meios aquosos, principalmente com a presença de íons Cl<sup>-</sup> (GU; ZHENG, 2010). É um fato que a alta taxa de degradação do magnésio em meios aquosos tende a limitar sua utilização para fins biomédicos, já que, como resultado desta degradação, tem-se a redução da resistência mecânica do material em tempo insuficiente para a total regeneração do tecido em questão (GODAVITARNE *et al.*, 2017). Como exemplo, para *stents* da veia coronária, espera-se que o biomaterial mantenha a integridade mecânica por um período de 6 a 12 meses para a completa remodelação do vaso; para aplicações ortopédicas, são necessários 3 ou 4 meses para a formação do calo ósseo do novo osso em formação e, eventualmente, para a cicatrização óssea sólida, restaurando a maior parte da resistência original do osso (LI; ZHENG, 2013). Outro fator limitante é que, como produtos da corrosão do magnésio, têm-se partículas do metal, hidróxido de magnésio e hidrogênio gasoso, e o acúmulo de bolhas de hidrogênio, num curto período de tempo, pode causar atraso na cicatrização do local da cirurgia (GODAVITARNE *et al.*, 2017). Além disso, outro efeito indesejado proveniente de uma rápida dissolução do magnésio é a elevação do pH. A região próxima à superfície do implante pode sofrer uma alcalinização local, afetando desfavoravelmente os equilíbrios das reações fisiológicas dependentes do pH nas proximidades do implante (KAMRANI; FLECK, 2019).

Assim, por conta de tais limitações, foi somente por volta do ano 2000, após enorme avanço no campo da ciência e engenharia de materiais, que novamente surgiu o interesse na utilização do magnésio e suas ligas como biomaterial (ZHENG, 2015). A partir de então, passou a ser vislumbrada a possibilidade de aplicação dessas ligas em casos que a degradação do implante é necessária e desejável.

Tabela 2 – Panorama de estudos envolvendo aplicação de magnésio para fins biomédicos (em ordem cronológica).

Autor	Ano	Material	Aplicação	Teste humano/animal
Huse	1878	Mg puro	Fios	Humanos
Payr	1892-1905	Mg puro	Tubos (intestino, vasos, nervos), placas, fios, chapas, hastes	Humanos, porcos da índia, coelhos, porcos, cães
Höpfner	1903	Mg puro	Cilindros para conexões de vasos	Cães
Chlumský	1900-1905	Mg puro	Tubos, chapas, cilindro para conexões intestinais, artroplastia	Humanos, coelhos, cães
Lambotte	1906-1932	Mg puro (99,7%)	Hastes, placas, parafusos	Humanos, coelhos, cães
Lespinasse	1910	Mg puro	Anéis para anastomose	Cães
Groves	1913	-	Cavilhas intramedulares nos ossos	Coelhos
Andrews	1917	Mg contendo Al, Cd e Zn	Fios e clips	Cães
Seelig	1924	Mg puro (99,99%)	Fios	Coelhos
Glass	1925	Mg puro (99,8-99,9%)	Pinos	Humanos, ratos, gatos
Heinzhoff	1928	Mg puro	Pinos	Coelhos
Verbrugge	1933-1937	Mg-6Al-3Zn-0,2Mn, Mg-8Al (% massa)	Placas, parafusos, cavilhas	Humanos, cães, ratos e coelhos
McBride	1938	Mg-3Mn, Mg-4Al-0,3Mn (% massa)	Chapas, placas, parafusos, cavilhas, fios	Humanos e cães
Nogara	1939	Liga Elektron	Hastes	Coelhos
Троицкий	1948	Mg-Cd	Placas, parafusos, placas	Humanos
Maier	1940	Mg puro	Fios para suturas de tecidos, pinos	Humanos e coelhos
Stone	1951	Mg-2Al (% massa), Mg puro	Fios para tratamento de aneurismas	Cães

(continua)

(conclusão)

Autor	Ano	Material	Aplicação	Teste humano/animal
Fontenier	1975	Mg puro (99,9%), Mg-1,5Mn (% massa), Mg-Al (AZ8, AZ6, AZ3)	Anodos para baterias implantáveis para alimentar marcapasso	Cães
Wexler	1980	Mg-2Al (% massa)	Fios intravasculares	Ratos
Hussl	1981	Mg puro (99,8%)	Fios para tratamento de hemangiomas	Ratos e coelhos
Wilflingseder	1981	Mg puro (99,8%)	Fios para tratamento de hemangiomas	Humanos

Fonte: Adaptado de Witte (2015).

#### 4.1 NOMENCLATURA PADRÃO DAS LIGAS DE MAGNÉSIO

A nomenclatura das ligas à base de magnésio é padronizada pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) através da norma B951-11 (ASTM INTERNATIONAL, 2015). O nome é formado por letras, que indicam os elementos de liga, seguidas de números, que indicam a porcentagem em massa dos elementos presentes. A Tabela 3 apresenta alguns dos elementos de liga e as respectivas letras que os representam, conforme a norma supracitada. Como exemplo, a liga WE43 consiste numa liga a base de magnésio, contendo 4% em massa do elemento ítrio e 3% em massa de outros elementos terras raras.

Tabela 3 – Alguns elementos utilizados em ligas à base de magnésio e letras que o representam na nomenclatura padronizada pela ASTM B951-11.

Elemento de Liga	Letra que o representa	Elemento de Liga	Letra que o representa
Alumínio	A	Manganês	M
Cobre	C	Prata	Q
Terras raras	E	Silício	S
Tório	H	Estanho	T
Estrôncio	J	Gadolínio	V
Zircônio	K	Ítrio	W
Lítio	L	Zinco	Z

Fonte: Adaptado de ASTM International (2015).



## 4.2 COMPARAÇÃO DE LIGAS À BASE DE MAGNÉSIO COM BIOMATERIAIS TRADICIONAIS

Tendo em vista as limitações, já citadas, dos biomateriais metálicos tradicionalmente utilizados, o magnésio e suas ligas, além da excelente biocompatibilidade e capacidade de degradação, destacam-se na baixa densidade, variando entre 1,74 e 2,0 g/cm<sup>3</sup> e moderado módulo de elasticidade, em torno de 40 a 45 GPa (GU; ZHENG, 2010). Quando comparados com materiais metálicos tradicionalmente utilizados para fins biomédicos (aços inoxidáveis, titânio e ligas cobalto-cromo), o magnésio apresenta maior proximidade de propriedades físicas e mecânicas do tecido ósseo. A Tabela 4, na página seguinte, evidencia esse fato, apresentando propriedades do osso cortical, de ligas de magnésio e de biomateriais tradicionais. Nota-se que o magnésio e suas ligas possuem todas as propriedades bem mais próximas do osso cortical que as demais ligas metálicas, o que reduz a chance de ocorrência de efeitos como o *stress shielding*. Este efeito, que ocorre quando o módulo de Young do implante é muito superior ao do osso, consiste na transferência não homogênea de tensão entre o implante e o osso, sendo a tensão transferida predominantemente através do implante. Isso ocasiona a reabsorção óssea e resulta no afrouxamento do implante ou em nova fratura do osso após a remoção do implante (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

Assim, por conta da excelente capacidade de biodegradação, biocompatibilidade e adequada compatibilidade de propriedades mecânicas com o osso cortical, as ligas à base de magnésio apresentam-se como fortes candidatos a implantes temporários e degradáveis em aplicações em que haja suporte de carga (ZIVIĆ *et al.*, 2014; RADHA; SREEKANTH, 2017; KAMRANI; FLECK, 2019).

As ligas de magnésio, podem, ainda, ser comparadas com materiais biodegradáveis, sendo os mais tradicionais, poliméricos e cerâmicos. Como materiais cerâmicos biodegradáveis típicos, podemos citar o sulfato de cálcio, fosfato tricálcico, sais de fosfato de cálcio e vidros bioativos (HENCH, 1998<sup>6</sup> *apud* ZHENG *et al.*, 2016). Visando adequada bioatividade e taxa de degradação, os materiais cerâmicos possuem, frequentemente, estrutura porosa, o que resulta em baixa resistência mecânica, baixa resistência à fadiga e alta fragilidade (ZHENG, 2015). Já entre os polímeros biodegradáveis típicos, citam-se os

---

<sup>6</sup> HENCH, L. L. Bioceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 7, p. 1705–1728, 1998.

polissacarídeos, proteínas, biofibras e polímeros sintéticos, como poliuretano (PU), poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), PLLA e poli(metilmetacrilato) (PMMA) (REZWAN *et al.*, 2006; ZHENG *et al.*, 2016).

Tabela 4 – Propriedades de alguns biomateriais em comparação às propriedades do osso cortical humano.

Tecido/Biomaterial	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento à fratura (%)	Módulo de Young (GPa)	
Osso cortical	1,8–2,1	104–121	110–130	0,7–3	15–25	
Mg e suas ligas	Mg puro	1,74–2,0	65–100	90–190	2–10	41–45
	AZ31	1,78	185	263	15–23	45
	AZ91	1,81	160	150	2,5-11	45
	WE43	1,84	170	220	2–17	44
Aço Inoxidável	SS316L	7,9	190	490	40	200
Ligas de Ti	Ti-6Al-4V	4,43	880	950	14	114
	Ti-6Al-7Nb	4,52	800	900	10	105
Ligas Co-Cr	CoCr20Ni15Mo7	7,8	240–450	450–960	50	195–230

Fonte: Adaptado de Agarwal *et al.* (2016).

Em comparação com cerâmicas e polímeros biodegradáveis, nota-se que as ligas de magnésio possuem melhores propriedades mecânicas, que são críticas para aplicações como implantes ósseos e *stents*, além da possibilidade do desencadeamento de processos inflamatórios ocasionados pelos produtos da degradação dos polímeros (ZHENG, 2015). Na Tabela 5 são apresentados dados de propriedades mecânicas de polímeros e cerâmicas biodegradáveis, e ligas de magnésio. Nota-se que o limite de resistência das ligas à base de magnésio é superior ao polímero ácido poli-DL-láctico (DL-PLA) e cerâmicos (hidroxiapatita e vidro bioativo), e, ainda, apresentam alongamento à fratura superior ao polímero, enquanto os cerâmicos apresentam elevada fragilidade (TAN *et al.*, 2013).

Tabela 5 – Propriedades mecânicas de polímeros biodegradáveis, cerâmicas biodegradáveis e ligas de magnésio.

Classe do material	Material	Limite de Resistência à compressão (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Alongamento à fratura (%)
Cerâmico	Hidroxiapatita sintética	100-900	40-200	70-120	-
	Vidro bioativo	-	40-60	35	-
Polimérico	DL-PLA	-	29-35	1,9-2,4	5-6
Ligas de Mg	AZ91E-F	165	230	45	3
	AZ31 placa	110-180	255-290	-	15-21
	WE43-B	345	220	-	2

Fonte: Adaptado de Tan *et al.* (2013).

#### 4.3 SELEÇÃO DOS ELEMENTOS DE LIGA

Com sua baixa resistência (em torno de 30 MPa) (CHEN *et al.*, 2014b), uma saída para a melhoria de propriedades do magnésio puro é a adição de elementos de liga, que, geralmente, possibilitam o aumento de resistência mecânica por meio do refinamento de grão, precipitação e formação de solução sólida. É importante ressaltar que, na seleção dos elementos de liga a serem aplicados em biomateriais, além dos efeitos nas propriedades mecânicas, ocasionados por tais elementos, é de suma importância que sua biocompatibilidade seja também considerada (ZHENG, 2015). No caso de ligas à base de magnésio, diversos elementos têm sido utilizados. No que diz respeito às propriedades mecânicas, apresenta-se, de forma sucinta, na Tabela 6, a atuação de alguns elementos de liga no magnésio.

Tabela 6 – Efeito dos elementos de liga nas propriedades do magnésio, sendo “++” efeito de excelente aumento, “+” efeito de bom aumento, “-” efeito de redução.

Elemento de Liga	Máxima Solubilidade (% massa)	Refinamento de Grão	Resistência	Ductilidade
Al	12,7	+	+	+
Ca	1,35	+	+	-
Li	5,5		-	++
Mn	2,2	+		-
REE		+	+	
Si	~ 0		+	
Sr	~ 0	+	+	-
Sn	14,5	+	+	+
Y	12,4	+	+	
Zn	6,2		+	+
Zr	0,58	++	+	+

Fonte: Adaptado de Gu *et al.* (2014).

Na Tabela 7, na página seguinte, são apresentadas informações a respeito da fisiopatologia e toxicologia de cada elemento de liga e, ainda, níveis de toxicidade para aplicações ósseas e vasculares, segundo testes de citotoxicidade.

Os elementos classificados como terras raras (REE) consistem nos quinze elementos constituintes do grupo dos lantanídeos, ítrio e escândio. Estudos têm mostrado que a adição de terras raras proporciona melhorias em propriedades mecânicas e na resistência à corrosão devidas ao refinamento de grão e formação de segunda fase, visto que tais propriedades são consideravelmente influenciadas por fatores relacionados à microestrutura, como tamanho e contornos de grãos, e distribuição de fases (DING; WEN; HODGSON; LI, 2015). Se adicionados dois ou mais destes elementos, um tende a reduzir a solubilidade do outro, resultando em efeito adicional de aumento de resistência (ZHENG, 2015). Entretanto, a toxicidade dos elementos terras raras ainda é incerta (HIRANO; SUZUKI, 1996) (evidenciado na Tabela 7), sendo necessários mais estudos visando definir os níveis aceitáveis no corpo.

Tabela 7 – Alguns elementos e informações a respeito de sua fisiopatologia e toxicologia, bem como os níveis de toxicidade para aplicações ósseas e vasculares, segundo testes de citotoxicidade, onde “+” indica suave toxicidade, “±” indica moderada toxicidade e “-” indica severa toxicidade.

Relação com o Corpo	Elemento	Fisiopatologia	Toxicologia	Aplicações Ósseas	Aplicações Vasculares
Elemento essencial	Mg	Ativador de muitas enzimas; atua na síntese proteica e contração muscular; estabilizador de DNA e RNA	Quase nenhuma evidência de que haja toxicidade	+	+
	Ca	Mineral em maior abundância no corpo e, principalmente, armazenado nos ossos e dentes; participa da coagulação sanguínea e é ativador ou estabilizador de enzimas	Distúrbio do metabolismo do cálcio e pedra nos rins	+	+
	Zn	Elemento traço essencial; aparece em todas as classes de enzimas	Neurotóxico e, em grandes quantidades, dificulta o desenvolvimento ósseo	-	-
	Mn	Elemento traço essencial; ativador de enzimas; deficiência de Mn está relacionada à osteoporose, diabetes mellitus, aterosclerose	Neurotóxico, quando em excesso	-	-

(continua)

(conclusão)

Relação com o Corpo	Elemento	Fisiopatologia	Toxicologia	Aplicações Ósseas	Aplicações Vasculares
Possível elemento essencial	Si	Atua nas estruturas da membrana de base do tecido conjuntivo; necessário para o crescimento e calcificação óssea	O excesso de SiO <sub>2</sub> causa doenças pulmonares		
	Li	Utilizado no tratamento de pessoas com comportamento psicótico e depressivo	Reduz o funcionamento dos rins e causa desordem no sistema nervoso central	+	+
Outros elementos	Al	-	Acumulação nos ossos e neurotóxico	+	+
	Zr	-	Alta concentração no fígado e vesícula biliar	+	+
	Y e outros terras raras	Componente de medicamentos para tratamento de câncer	Acumulação nos ossos e fígado	±	±

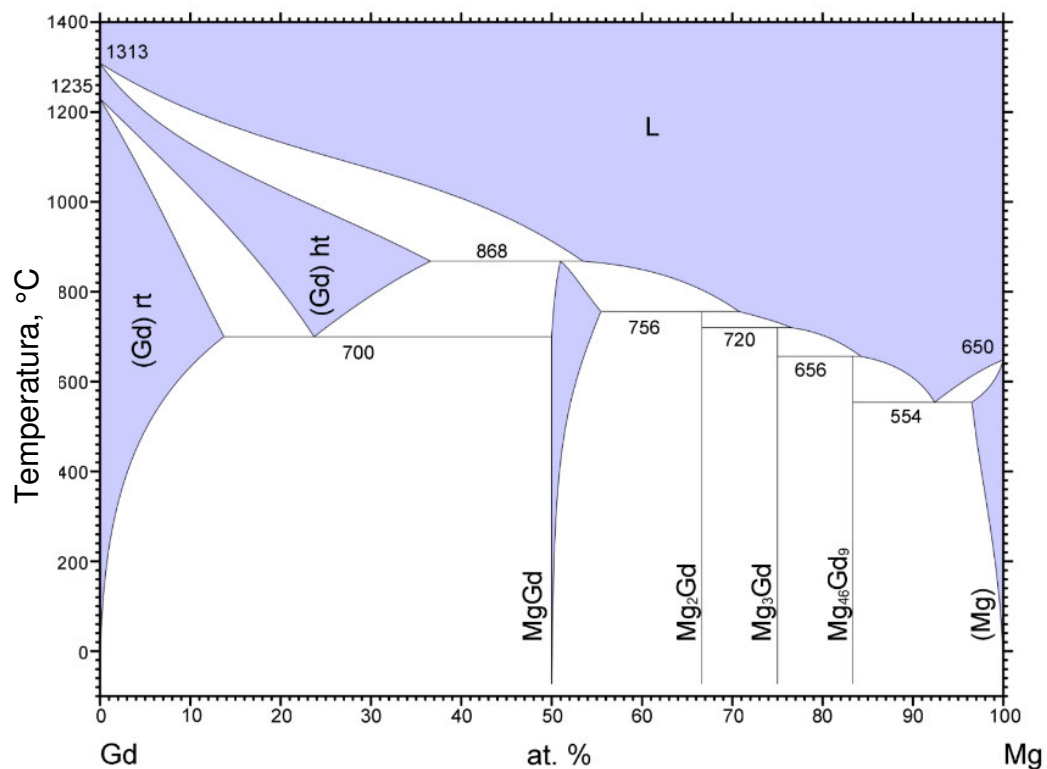
Fonte: Adaptado de Gu e Zheng (2010) e Zheng, Gu e Witte (2014).

O zircônio é adicionado nas ligas de magnésio com o intuito de se efetuar o refinamento de grão e é um elemento que possui boa biocompatibilidade (STJOHN *et al.*, 2005; VILABOA *et al.*, 2007). Segundo Yang *et al.* (2008), adições menores que 1,0% em massa de Zr em ligas Mg-REE fundidas resultam em aumento significativo da resistência à tração e plasticidade. O elemento, que possui baixa solubilidade no magnésio, inibe, de forma significativa, o crescimento dos grãos durante a solidificação (DING; WEN; HODGSON; LI, 2015). Acredita-se que as partículas de Zr não dissolvidas, ajam como sítios de nucleação durante a solidificação, já que os parâmetros de rede do zircônio ( $a = 0,323$  nm e  $c = 0,514$  nm) são próximos do magnésio ( $a = 0,320$  nm e  $c = 0,520$  nm) e ambos possuem estrutura hexagonal compacta; o resultado disso é uma estrutura de grãos equiaxiais finos

(LEE; DAHLE; STJOHN, 2000). Além disso, o zircônio pode atuar no refinamento de grão através da formação de componentes estáveis com elementos presentes na liga em quantidades ínfimas (impurezas), como Al, Mn, Si, Fe, Ni, Co, Sn e Sb (STJOHN *et al.*, 2005). Estudos têm, ainda, mostrado que adições de Zr tendem também a provocar melhoria da resistência à corrosão do magnésio (SONG; STJOHN, 2002; SONG, 2005; GU *et al.*, 2009).

No grupo dos terras raras, gadolínio e ítrio são elementos de liga para o magnésio com elevado potencial de melhorias de propriedades, por conta de seu elevado limite de solubilidade no magnésio (YANG *et al.*, 2008) e por se tratarem de sistemas que permitem endurecimento através de envelhecimento, por conta da redução acentuada da solubilidade com a queda de temperatura. Os átomos de gadolínio podem formar solução sólida substitucional na rede do magnésio, gerando campos de tensão no material, que agirão como barreiras para a deformação e elevarão seu limite de escoamento (DING; WEN; HODGSON; LI, 2015). Na Figura 2 é apresentado o diagrama de fases do sistema Mg-Gd, onde pode-se verificar a possibilidade de precipitação das fases MgGd, Mg<sub>2</sub>Gd, Mg<sub>3</sub>Gd e Mg<sub>46</sub>Gd<sub>9</sub> de acordo com a composição e condição de resfriamento.

Figura 2 – Diagrama de fases do sistema Mg-Gd.

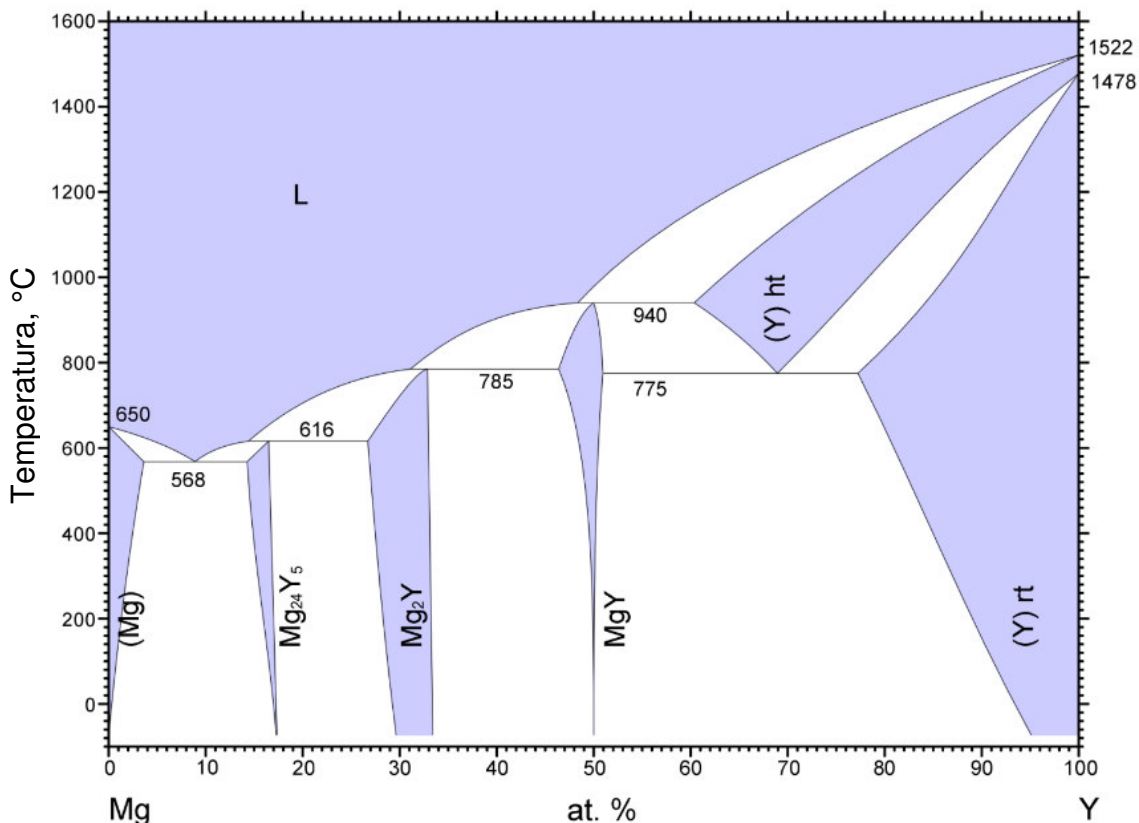


Fonte: Adaptado de Guo, Du e Li (2007), disponível em ASM Alloy Phase Diagram Database.

Além disso, estudos têm mostrado que adições de gadolínio no magnésio e suas ligas trazem melhorias na resistência à corrosão (CHANG *et al.*, 2008; HORT *et al.*, 2009). Hort *et al.* (2009) desenvolveram estudo de ligas binárias Mg-xGd (onde x = 2, 5, 10, 15% em massa), e concluíram que, em geral, as propriedades dessas ligas se aproximaram muito mais do osso cortical e obtiveram melhores valores de alongamento à fratura que ligas tradicionais, como aço inoxidável, ligas de titânio e ligas cobalto-cromo.

O ítrio, por sua vez, atua efetivamente no aumento de resistência por precipitação de segunda fase e por formação de solução sólida (SOCJUSZ-PODOSEK; LITYŃSKA, 2003; ZHANG *et al.*, 2012), e apresenta-se mais efetivo, no que diz respeito ao aumento de resistência do magnésio, que o alumínio e manganês (ZHENG, 2015). Tanto a diferença de 12,5% entre os raios atômicos do Y e Mg ( $R_Y = 0,18$  nm;  $R_{Mg} = 0,16$  nm) quanto a variação de solubilidade com a temperatura (há decréscimo da solubilidade do Y no Mg com a queda de temperatura) viabilizam o aumento de resistência (ZHENG, 2015). Com relação à precipitação de segunda fase, com base no diagrama de equilíbrio Mg-Y, apresentado na Figura 3, verifica-se a possibilidade de fases binárias  $Mg_{24}Y_5$ ,  $Mg_2Y$  e  $MgY$ , de acordo com a composição e condições de resfriamento.

Figura 3 – Diagrama de fases do sistema Mg-Y.



Fonte: Adaptado de Guo, Du e Li (2007), disponível em ASM Alloy Phase Diagram Database.

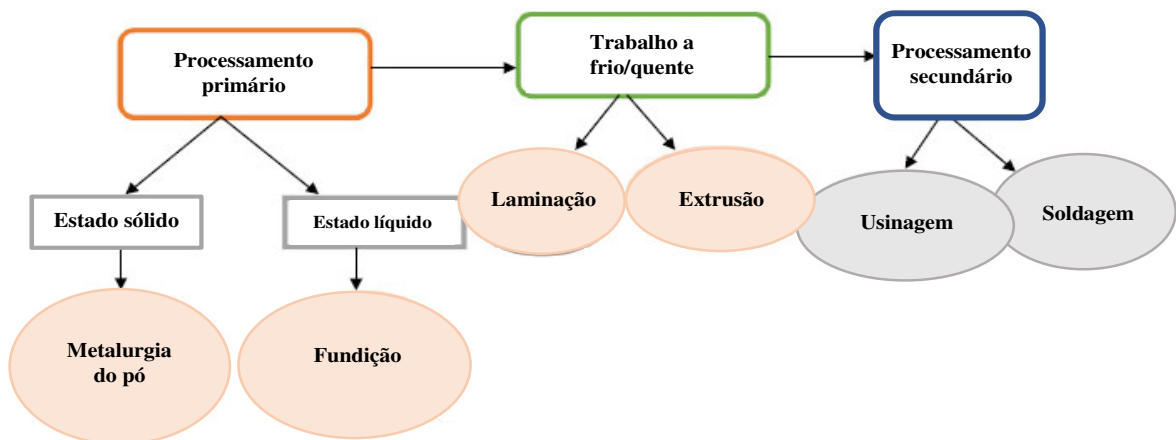


Gao, Chen e Han (2009a) estudaram o efeito de endurecimento por solução sólida em ligas binárias Mg-Y, com percentuais atômicos do elemento de liga iguais a 0,2, 0,34, 0,86, 1,32 e 1,88, numa faixa de temperatura desde a ambiente até 350°C. O estudo mostrou que, em temperatura ambiente, a dureza do material aumentou com a adição de ítrio, seguindo a relação:  $HV_{0,5} \text{ (kg}\cdot\text{mm}^{-2}) \approx 31,12 + 13,23 Y \text{ (at.\%)}$ .

#### 4.4 PROCESSAMENTO DE LIGAS À BASE DE MAGNÉSIO

Na Figura 4 é apresentado um fluxograma com as etapas empregadas comumente no processamento de ligas de magnésio biodegradáveis. No processamento primário, a produção da liga por meio de fundição caracteriza-se como o método mais econômico, podendo a fusão ser realizada num forno superaquecido em temperatura superior a 750°C, sob atmosfera de gás inerte, seguida da transferência do metal para um molde, onde ocorre a solidificação (RADHA; SREEKANTH, 2017). A etapa seguinte, definirá a forma do material, produzindo placas, chapas, fios, barras e tubos, e, havendo necessidade, o biomaterial pode ainda ser processado por usinagem e soldagem, tendo em vista a aplicação do componente que se fabrica, o que é descrito como um processamento secundário.

Figura 4 – Fluxograma das etapas usuais de processamento de ligas à base de magnésio.



Fonte: Adaptado de Radha e Sreekanth (2017).

Em etapas de conformação das ligas à base de magnésio, a baixa ductilidade do material em temperatura ambiente deve ser considerada. O magnésio possui estrutura hexagonal compacta (HCP) e, em temperatura ambiente, os planos de deslizamento ativos

são limitados, principalmente, àqueles que envolvem planos basais. Segundo Zarandi e Yue (2011), isso se dá pelo fato de que, à temperatura ambiente, a tensão de cisalhamento resolvida crítica para o deslizamento do plano basal no monocristal de magnésio é 100 vezes menor do que para o deslizamento não basal (planos prismáticos ou piramidais). Desta forma, para magnésio e suas ligas, a conformabilidade a baixas temperaturas sofre grande influência da distribuição de planos basais (0001). Entretanto, com o aumento de temperatura, a tensão de cisalhamento resolvida crítica dos sistemas de deslizamento não basais diminui, o que conduz a um aumento significativo na conformabilidade (ZARANDI; YUE, 2011). Assim, os processos de deformação a quente de ligas à base de magnésio ganham espaço, tendo em vista que tais processos contribuem, ainda, para propriedades mecânicas mais equilibradas através da microestrutura cristalina e homogênea gerada, resultando em maior resistência e ductilidade do que a liga em estado bruto de fusão (GU et al., 2014).

A laminação é um processo tradicional para a produção de chapas, dentre outras possíveis geometrias. No que diz respeito à laminação a quente, nos primeiros passes de laminação, são adequadas reduções em torno de 5-10% por passe, quando o material se encontra em estado bruto de fusão, por conta da estrutura de grãos grosseiros, que aumenta a possibilidade da ocorrência de trincas. Somente após a recristalização e refinamento de grãos é que se torna adequado aumentar as reduções por passe, podendo chegar a 30-60% (ZARANDI; YUE, 2011). Li e Zhang (2011) estudaram o comportamento da liga Mg-9Gd-4Y-0,6Zr (% massa) sob compressão a quente. No estudo, que abrangeu temperaturas entre 350°C e 500°C e taxas de deformação entre 0,001 s<sup>-1</sup> e 1 s<sup>-1</sup>, concluiu-se que as melhores condições de processamento para a liga compreendem temperaturas entre 430°C e 450°C e taxas de deformação entre 0,006 s<sup>-1</sup> e 0,03 s<sup>-1</sup>. Xiao *et al.* (2015), por sua vez, estudaram o comportamento da liga Mg-8,3Gd-2,6Y-0,4Zr (% massa) sob compressão a quente e relataram que a liga apresentou alta deformabilidade em temperaturas superiores a 400°C.

Para as ligas em estado bruto de fusão, é usual a combinação de tratamentos térmicos e processamento de deformação a quente para a eliminação da estrutura bruta de fusão (ZARANDI; YUE, 2011). Em processos de deformação a quente, é através da ocorrência de fenômenos como a recristalização dinâmica da matriz rica em Mg e da fragmentação de partículas de fases secundárias relativamente grandes formadas durante a solidificação, ocorridos durante a deformação do material, que a estrutura bruta de fusão é eliminada (ZHANG *et al.*, 2018).

Visto que a solubilidade de certos elementos de liga varia com a temperatura, e que o refinamento de grão e a formação de solução sólida são importantes mecanismos para aumento de resistência em ligas de magnésio, os tratamentos térmicos mostram-se também necessários para a otimização de propriedades. Assim, pode-se afirmar que a performance da liga dependerá, além de sua composição, do processo de deformação e tratamento térmico executados (ZHANG *et al.*, 2018). Os tratamentos térmicos mais usuais para ligas de magnésio biodegradáveis são solubilização (T4), envelhecimento (T5) e solubilização e envelhecimento (T6), os quais não modificam a forma ou composição química do material, mas sua microestrutura (CHEN *et al.*, 2018). No caso das ligas de magnésio contendo elementos terras raras, após tratamento térmico de solubilização a 500–530°C, estas consistirão em soluções super saturadas e poderão sofrer significativo aumento de resistência, quando realizado envelhecimento em temperaturas entre 150°C e 250°C (CHEN *et al.*, 2018).

#### 4.5 LIGAS Mg-Gd-Y-Zr: PROPRIEDADES MECÂNICAS E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

No caso de ligas quaternárias do sistema Mg-Gd-Y-Zr, estudos têm apresentado os efeitos da adição de elementos de liga e processamentos termomecânicos na microestrutura, propriedades mecânicas e modo de fratura (GAO; CHEN; HAN, 2010; ZHENG *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2019).

Chen *et al.* (2014) estudaram os efeitos dos passes de laminação na microestrutura e propriedades mecânicas da liga Mg–8Gd–3Y–0,4Zr (% massa). Após a execução de cinco passes de laminação a quente (450°C) e redução de aproximadamente 80% da espessura da chapa, verificou-se estrutura homogênea e grãos ultrafinos dinamicamente recristalizados (que passaram de 15,6 µm para 6,5 µm). Na laminação a quente, ocorreu a precipitação dinâmica da fase Mg<sub>5</sub>(Gd,Y) e, com o aumento do número de passes, ocorreu aumento dessa precipitação. Além disso, as propriedades mecânicas da liga foram melhoradas, atingindo resultados de limite de resistência, limite de escoamento e alongamento à fratura de 326 MPa, 249 MPa e 12%, respectivamente.

Nodooshan *et al.* (2014) estudaram ligas Mg–xGd–3Y–0,5Zr (x = 3, 6, 10 e 12% massa) e verificaram a ocorrência, após tratamento de solubilização, de precipitações das

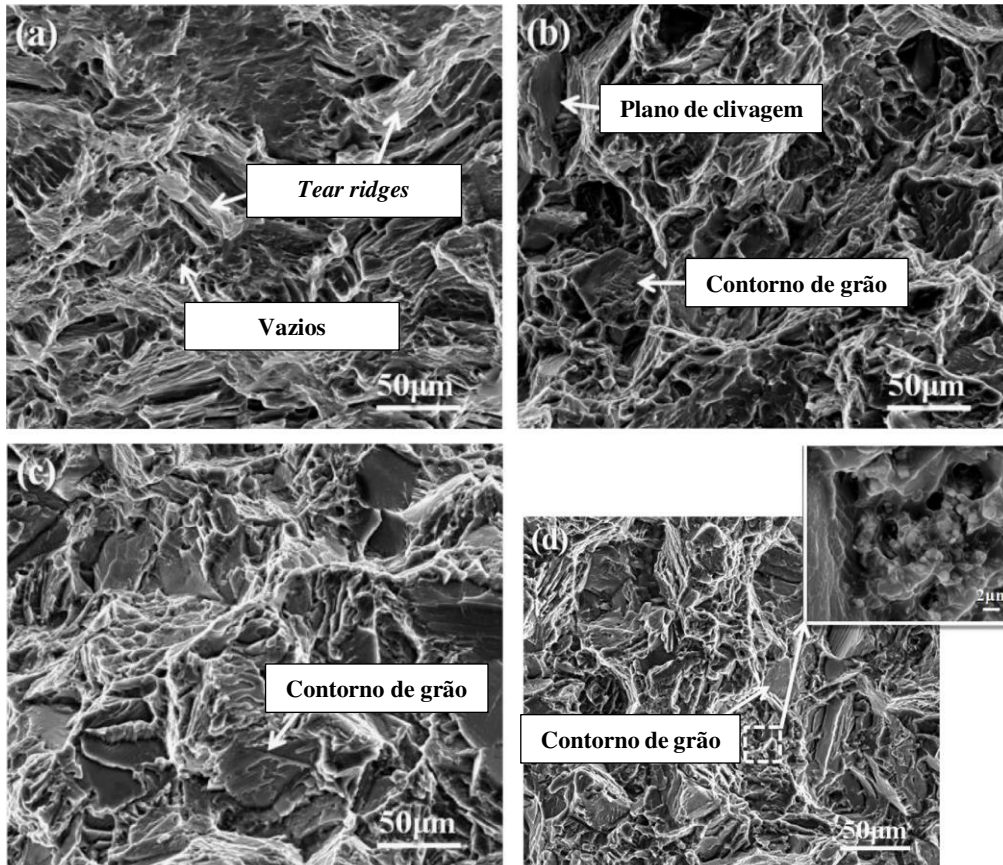
fases  $Mg_{24}Y_5$  e  $Mg_5(Gd, Y)$ , a última, em formato cuboide. Segundo os autores, os compostos em formato cuboide possuíam alto teor de REE e tamanho em torno de 0,3–2,8  $\mu m$ , com estrutura cúbica de face centrada, distribuindo-se ao longo da matriz de magnésio e contornos de grãos, e sua existência persistiu mesmo após tratamento de envelhecimento. A liga  $Mg-3Gd-3Y-0,5Zr$ , após solubilização e envelhecimento, apresentou dureza de 53 HV, limite de resistência de 187 MPa, limite de escoamento de 99 MPa, alongamento à fratura máximo igual a 16% e fratura dúctil transgranular (NODOOSHAN *et al.*, 2014). Com o aumento do teor de Gd, verificou-se considerável melhoria nas propriedades mecânicas, conforme mostra a Tabela 8, e, variação do modo de fratura. O modo de fratura passou de transgranular, apresentando vazios grosseiros e *tear ridges* (regiões de extensiva deformação entre as bordas dos planos de clivagem) contendo 3% de Gd (Figura 5A), a uma mistura de fratura transgranular e intergranular, contendo planos de clivagem aos 6 e 10% de Gd (Figura 5B e C), e, por fim, apresentou fratura intergranular contendo 12% de Gd (Figura 5D) (NODOOSHAN *et al.*, 2014).

Tabela 8 – Propriedades mecânicas da liga  $Mg-xGd-3Y-0,5Zr$  (% massa, onde  $x = 3, 6, 10$  e  $12$ ) após solubilização e envelhecimento.

Liga	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento à fratura (%)	Dureza (HV)
$Mg-3Gd-3Y-0,5Zr$	99	187	16,0	53
$Mg-6Gd-3Y-0,5Zr$	188	311	8,7	89
$Mg-10Gd-3Y-0,5Zr$	245	390	3,4	111
$Mg-12Gd-3Y-0,5Zr$	227	382	3,0	124

Fonte: Nodooshan *et al.* (2014).

Figura 5 – Superfície de fratura das ligas: a) Mg-3Gd-3Y-0,5Zr; b) Mg-6Gd-3Y-0,5Zr; c) Mg-10Gd-3Y-0,5Zr e d) Mg-12Gd-3Y-0,5Zr.



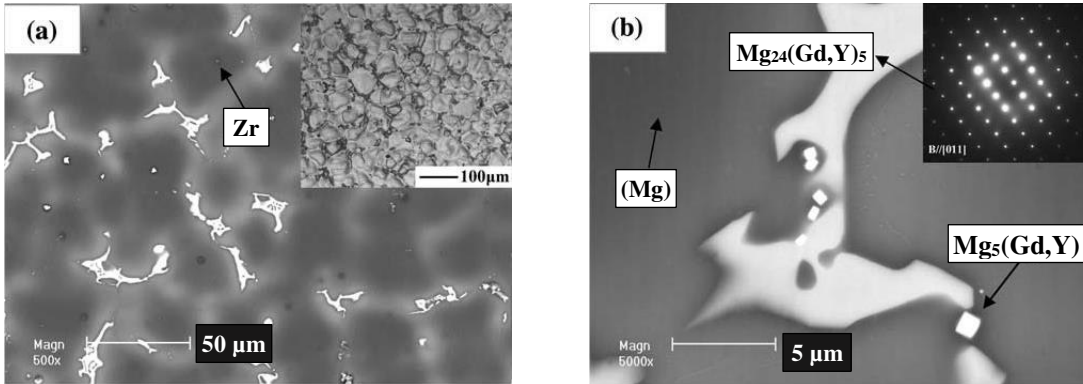
Fonte: Adaptado de Nodooshan *et al.* (2014).

Gao, Chen e Han (2009b) desenvolveram estudo da microestrutura e resistência da liga Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr (% massa). A Figura 6 apresenta micrografias da liga em estado bruto de fusão obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, onde as fases presentes foram identificadas como solução sólida de magnésio contendo Gd e Y,  $Mg_{24}(Gd,Y)_5$ ,  $Mg_5(Gd,Y)$  e partículas de Zr.

Após tratamento térmico de solubilização a 525°C por 6 h, a liga Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr (% massa) apresentou, predominantemente, matriz de solução sólida de magnésio (fase comumente denominada  $\alpha$ -Mg ou (Mg)), na qual foi solubilizada maior parte dos elementos de liga. A Figura 7a mostra uma micrografia obtida por microscopia ótica da liga após solubilização, onde se vê, claramente, a extinção da fase eutética  $Mg_{24}(Gd,Y)_5$  e da estrutura dendrítica, presentes na liga em estado bruto de fusão, persistindo a existência de precipitados em formato cuboide distribuídos ao longo da matriz, os quais são evidenciados na Figura 7b, obtida via microscopia eletrônica de varredura (GAO; CHEN; HAN, 2009b).

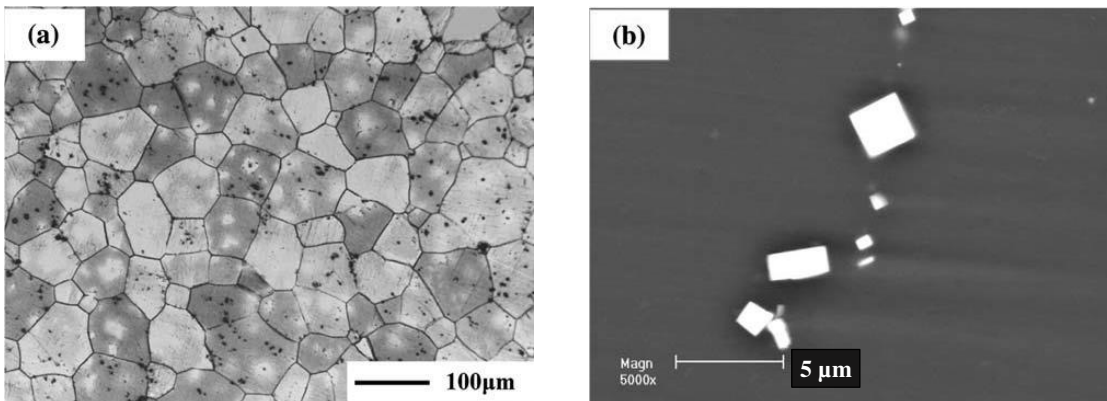
Além disso, os autores relataram crescimento de grão de 61  $\mu\text{m}$  (estado bruto de fusão) para 108  $\mu\text{m}$  (liga solubilizada).

Figura 6 – Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr (% massa) em estado bruto de fusão. (a) Ampliação de 500x; (b) Ampliação de 5000x.



Fonte: Adaptado de Gao, Chen e Han (2009b).

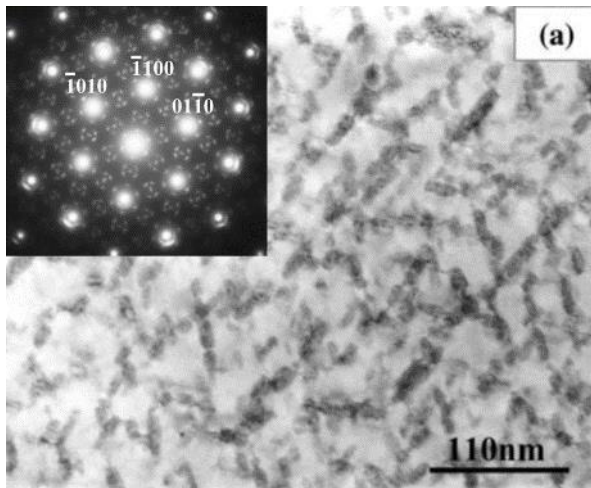
Figura 7 – Micrografias da liga Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr (% massa) após tratamento térmico de solubilização. (a) Imagem obtida via microscopia ótica; (b) imagem obtida via microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: Adaptado de Gao, Chen e Han (2009b).

Após tratamento térmico de envelhecimento a 225°C por 24 h, foi relatado o surgimento da fase metaestável binária  $\beta'$  em forma de placas ao longo da matriz e contornos de grãos, conforme mostra a Figura 8. Com isso, Gao, Chen e Han (2009b) afirmam que os tratamentos térmicos na liga Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr (% massa) resultaram em aumento de dureza e resistência, ocasionados pela existência da fase  $\beta'$ . Os resultados obtidos através de ensaio de tração para a liga estudada, em estado bruto de fusão, solubilizada (T4) e solubilizada e envelhecida (T6) são apresentados na Tabela 9, comprovando o aumento de resistência após tais tratamentos térmicos.

Figura 8 - Micrografia e padrão de difração evidenciando a existência da fase  $\beta'$  na liga Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr (% massa) após tratamento térmico de envelhecimento a 225°C por 24 h.



Fonte: Adaptado de Gao, Chen e Han (2009b).

Tabela 9 – Propriedades mecânicas da liga Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr (% massa) após diferentes etapas de processamento.

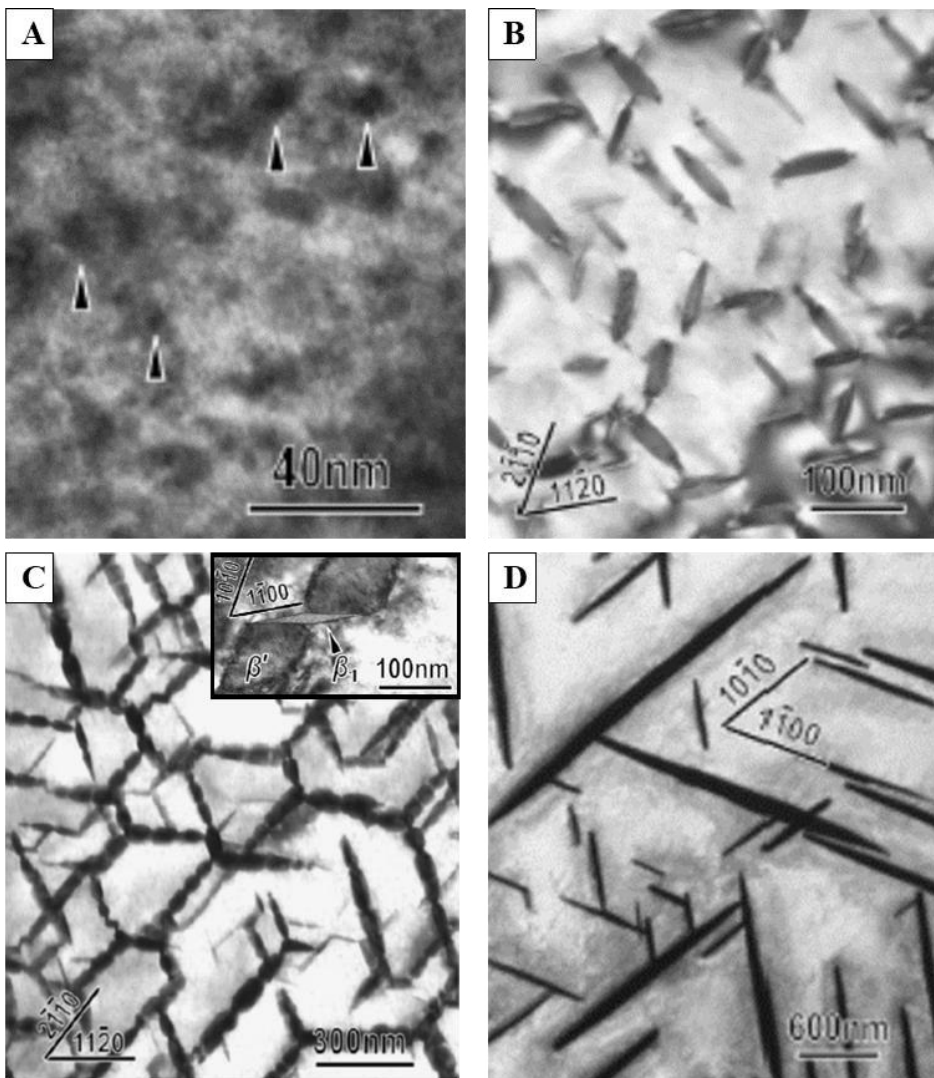
Liga (% massa)	Estado	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento à fratura (%)
Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr	Bruto de fusão	231	159	5,2
	T4	258	126	16,6
	T6	370	277	4,5

Fonte: Gao, Chen e Han (2009b).

Honma *et al.* (2005) estudaram a liga Mg-2,1Gd-0,6Y-0,2Zr (% atômica) buscando compreender a sequência de precipitações ocorridas em diferentes períodos do tratamento térmico de envelhecimento isotérmico a 200°C. A sequência de precipitações, foi descrita como: solução sólida supersaturada (S.S.S.S.)  $\rightarrow \beta''$  (D0<sub>19</sub>, Mg<sub>3</sub>X)  $\rightarrow \beta'$  (ocbc, Mg<sub>15</sub>X<sub>3</sub>)  $\rightarrow \beta$  (Mg<sub>5</sub>X), onde o X = Gd + Y, sendo as fases  $\beta''$  e  $\beta'$  metaestáveis e a  $\beta$ , estável. Posteriormente, He *et al.* (2006) desenvolveram estudo em torno da liga Mg-10Gd-3Y-0,4Zr (% massa) em tratamento térmico de envelhecimento isotérmico a 250°C. Os autores descreveram a ocorrência de precipitação na seguinte sequência: solução sólida supersaturada (S.S.S.S.)  $\rightarrow \beta''$  (D019)  $\rightarrow \beta'$  (obc)  $\rightarrow \beta_1$  (cfc)  $\rightarrow \beta$  (cfc), a qual já havia sido reportada para a liga WE54. He *et al.* (2006) explicam de forma clara essa sequência, como é detalhado a seguir. Nos primeiros estágios do envelhecimento, ocorre a formação da fase

$\beta''$  (Figura 9A), em forma esferoidal, que é responsável por um pequeno aumento de dureza. Em sequência, provocando adicional aumento de resistência antes do pico de envelhecimento, se forma a fase  $\beta'$  (Figura 9B), em forma de placas lenticulares convexas, cuja fração volumétrica aumenta com o passar do tempo de envelhecimento. No processo de envelhecimento excessivo, a fase  $\beta'$  se torna mais grosseira e a fase  $\beta_1$ , em forma de paralelepípedo, precipita (Figura 9C). Um envelhecimento mais prolongado resulta na formação da fase estável  $\beta$  em placas mais grosseiras (Figura 9D), a qual conduzirá a um decréscimo de dureza do material. A microestrutura correspondente a cada etapa citada pode ser verificada na Figura 9.

Figura 9 – Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de transmissão evidenciando a fase beta em seus diferentes estágios ao longo do tratamento térmico de envelhecimento. A)  $\beta''$ , indicada pelas setas (0,5 h de tratamento); B)  $\beta'$  (16 h de tratamento – pico de envelhecimento); C)  $\beta' + \beta_1$  (193 h de tratamento) e D)  $\beta$  (2400 h de tratamento).

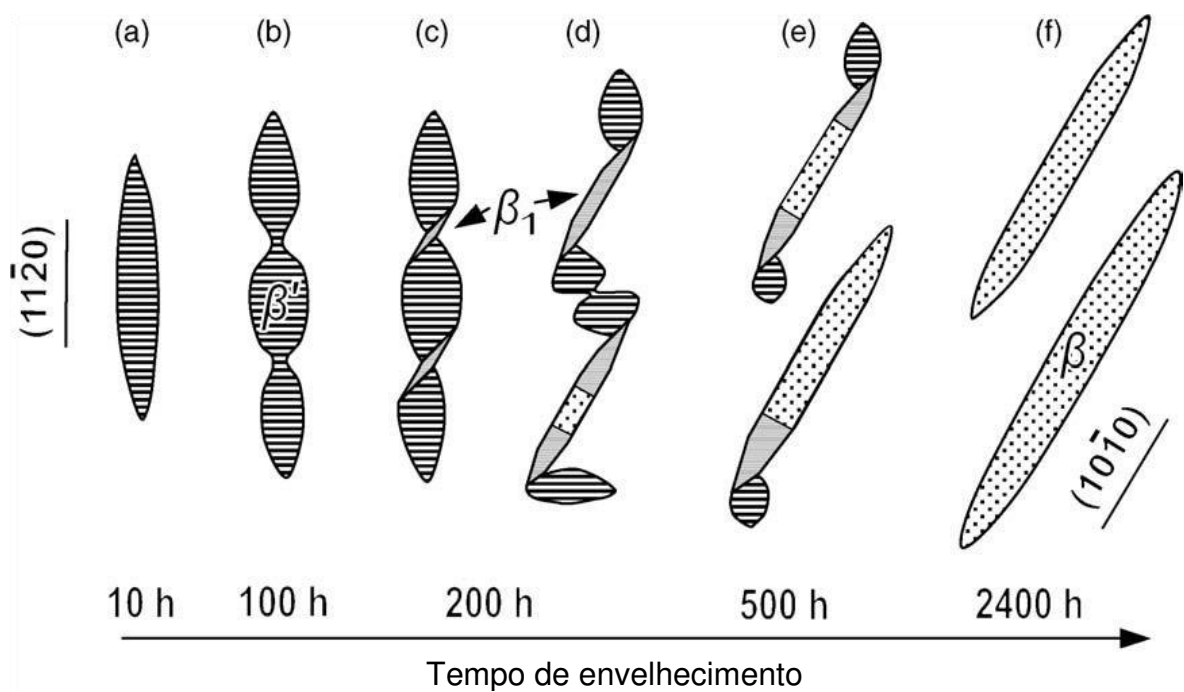


Fonte: Adaptado de He *et al.* (2006).



Gao *et al.* (2006) sintetizou a morfologia das fases beta verificadas após envelhecimento a 250°C da liga Mg–15Gd–0,5Zr (% massa) com o esquema apresentado na Figura 10. No primeiro estágio (a) é apresentada a morfologia da fase  $\beta'$  no pico de envelhecimento, que ocorreu em torno de 8 h de tratamento, apresentando-se em forma de placas grosseiras. Em sequência, ocorreu a formação de pescoços no precipitado enquanto ocorria seu crescimento (b). Nesses pescoços formados, ocorreu, em sequência, a nucleação da fase  $\beta_1$  (c), que cresceu em detrimento da fase  $\beta'$  (d). Por fim, os autores relatam que, em tempos mais longos de tratamento, a fase estável  $\beta$  se formou (e), em detrimento das anteriores. No último estágio do esquema, são apresentados precipitados da fase  $\beta$  já totalmente formados, o que se deu em tempos ainda mais longos de envelhecimento.

Figura 10 – Esquema da sequência de precipitação de fases durante o envelhecimento de liga Mg–10Gd–3Y–0,4Zr (% massa).



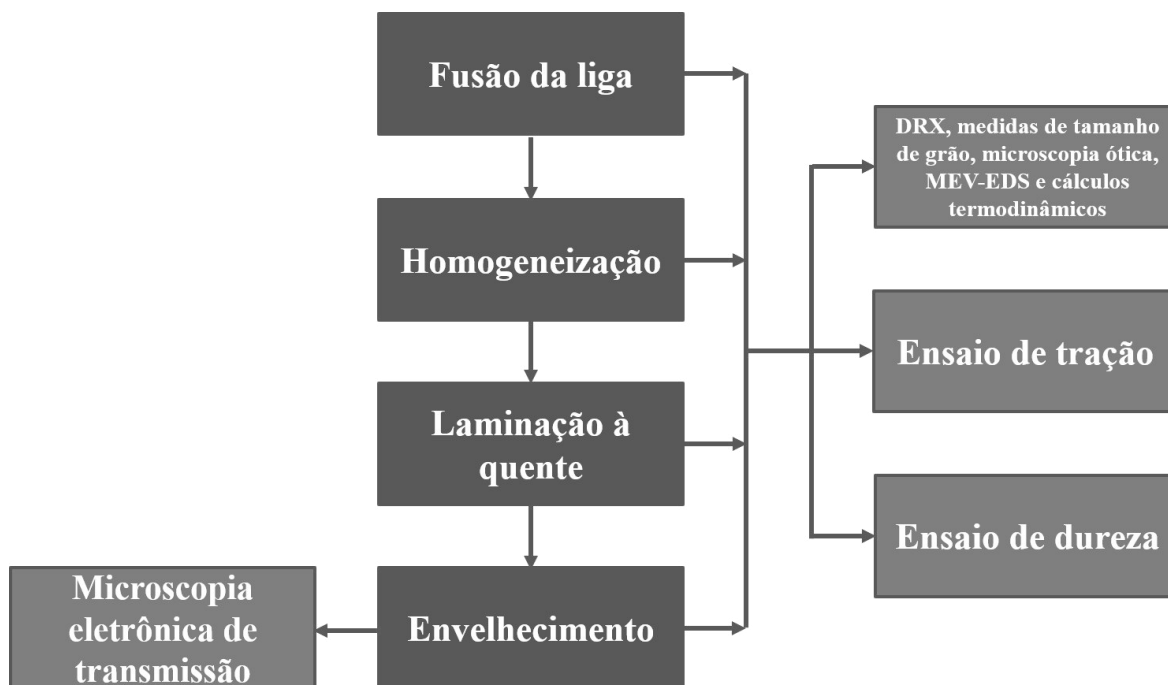
Fonte: Adaptado de Gao *et al.* (2006).

Anyanwu, Kamado e Kojima (2001a, 2001b) estudaram diversas ligas do sistema Mg-Gd-Y-Zr. Nos dois estudos, foi relatado que, após a laminação a quente a 500°C, com redução total de 80% da espessura inicial, todas as ligas apresentaram grãos mais refinados e finas precipitações, o que contribuiu para a melhoria de resistência das ligas. Essas ligas apresentaram notável aumento de dureza após envelhecimento, o que os autores atribuem à precipitação das fases  $\beta''$  e  $\beta'$ .

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma apresentado na Figura 11 ilustra as etapas experimentais do projeto.

Figura 11 - Fluxograma de etapas experimentais do projeto.



Fonte: A autora.

A seguir são descritas as atividades realizadas, detalhando as metodologias aplicadas. Com exceção da análise por meio de microscopia eletrônica de transmissão (executada no Laboratório de Caracterização de Estruturas – DEMa/UFSCar) e do corte dos corpos de prova de tração (executado por prestador de serviços externo), as demais etapas foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena.

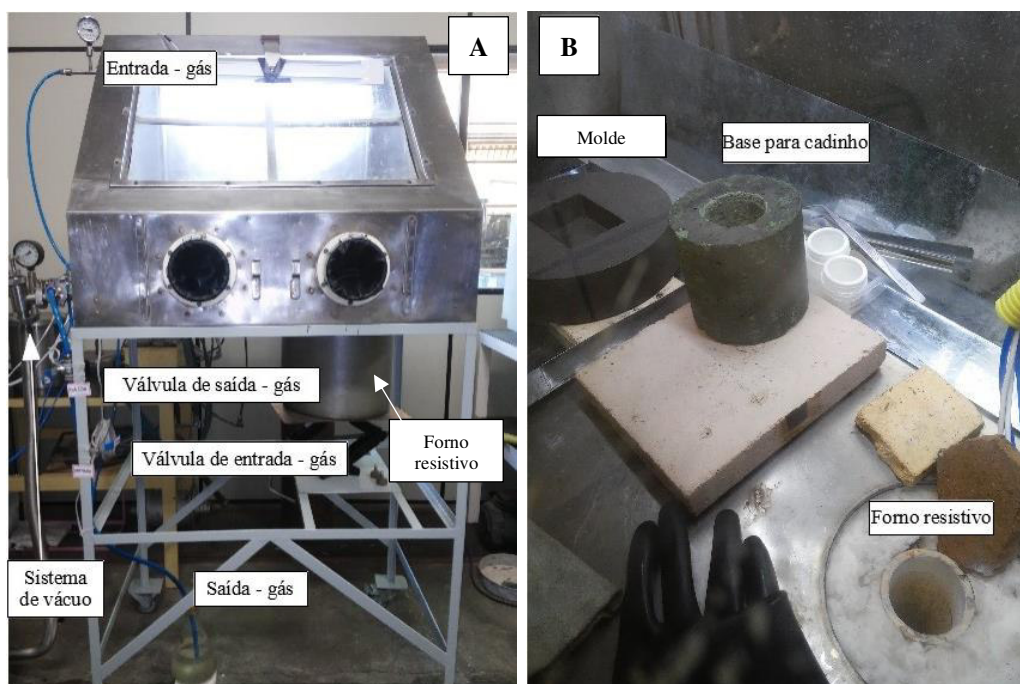
### 5.1 FUSÃO DA LIGA

A liga Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr (% massa) ou Mg-1,4Y-0,5Gd-0,2Zr (% atômica) foi produzida por meio da fusão de elementos de alta pureza, sendo o magnésio classificado com grau de pureza 99,97%, o zircônio com 99,9% e ítrio e gadolínio, com 99,9% de pureza,

segundo seus fabricantes. Visando garantir uma melhor homogeneização do lingote a ser fabricado, foi fundida em um forno a arco uma “liga mãe” (*master alloy*) a partir dos elementos de liga (ítrio, gadolínio e zircônio), já que estes possuem pontos de fusão muito superiores ao do magnésio. Os elementos foram pesados em balança analítica visando a composição adequada, a saber, 57,8Y-33,7Gd-8,4Zr (% massa). Após a realização de três purgas com argônio analítico 5.0 (pureza 99,995%), foram realizadas cinco fusões do material em atmosfera inerte de argônio, aplicando-se corrente de 300 A. A *master alloy* foi cortada em uma cortadora de precisão IsoMet High Speed Pro (marca Buehler) em fatias de 2 mm de espessura para ser posteriormente adicionada ao magnésio para a fusão da liga em estudo.

Para a fusão da liga, foi necessária a montagem de um sistema que permitisse que o processo se desse em atmosfera inerte, devido à grande reatividade do magnésio com o oxigênio, e, ao mesmo tempo, a mistura dos elementos em fusão, garantindo maior homogeneidade do material produzido. Desta forma, um forno resistivo foi acoplado a uma *glove box*, o que garantiu que a fusão fosse realizada sob condições adequadas. A Figura 12A apresenta o sistema montado para a fusão de ligas de magnésio, onde são descritas cada parte componente do sistema.

Figura 12 – Sistema utilizado para a fusão de ligas de magnésio. A) Sistema forno resistivo acoplado à *glove box*; B) forno resistivo e molde de grafite.



Fonte: A autora.

Inicialmente, com o forno (Figura 12B) em aquecimento, foram realizadas três purgas da *glove box* com argônio (pureza 99,8%). Em seguida, foram realizadas cinco purgas com argônio analítico 5.0 (pureza 99,995%), buscando-se a máxima eliminação do oxigênio presente no interior da *glove box*. Quando o forno atingiu temperatura de 800°C, o magnésio foi depositado num cadinho cilíndrico de aço inoxidável 304, de 40 mm de diâmetro e 150 mm de altura (Figura 13), o qual já se encontrava em aquecimento juntamente do forno. É válido ressaltar que a massa de magnésio foi previamente calculada e pesada em balança analítica em função da massa de *master alloy* a ser adicionada, tendo como limitação o volume do cadinho utilizado. Ao se completar a fusão do magnésio, foram adicionadas as fatias da *master alloy* composta pelos elementos de liga. Nesta etapa, iniciou-se a mistura manual da liga em estado líquido utilizando-se uma haste cilíndrica de, aproximadamente, 350 mm de comprimento, feita em aço inoxidável ferrítico, por tempo de aproximadamente 4 min. Em seguida, a temperatura do forno foi elevada em 50°C e o banho metálico foi mantido estático por aproximadamente 5 min. Mais uma vez foi realizada mistura da liga, que durou cerca de 4 min e, por fim, o cadinho foi retirado do forno e a liga foi depositada num molde de grafite (Figura 12B), à temperatura ambiente, de cavidade retangular de dimensões 80×60×25 mm. Todo o processo deu-se em fluxo contínuo de argônio analítico 5.0. O lingote foi mantido no molde até seu total resfriamento dentro da *glove box*, sob atmosfera de argônio.

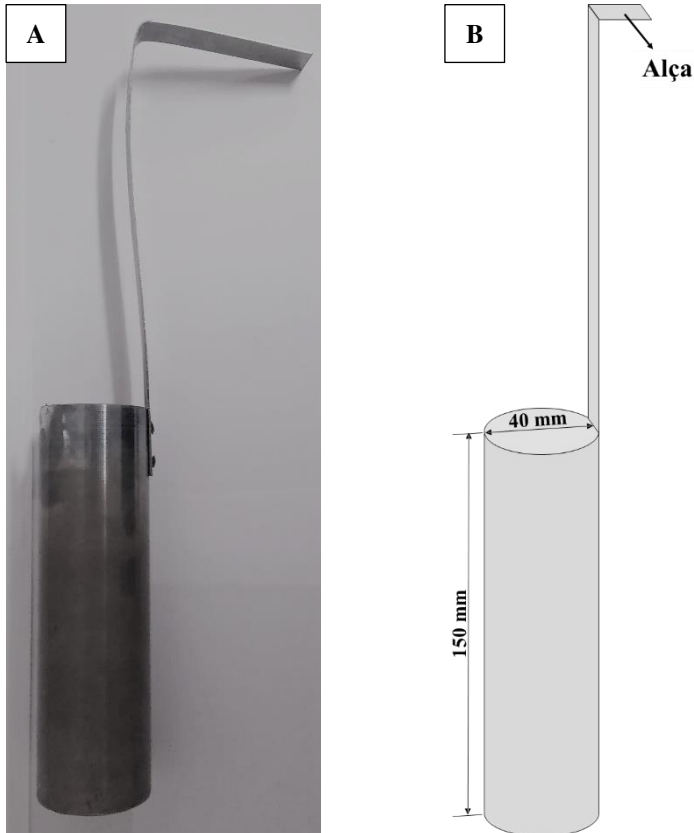
## 5.2 TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO

Realizou-se tratamento térmico de homogeneização da liga com a finalidade de se eliminar a segregação e estrutura dendrítica características do estado bruto de fusão. A temperatura de tratamento (525°C) foi definida com base na literatura (CHEN et al., 2018) e o tempo, definido a partir de testes previamente realizados em amostras da liga em estudo. Essas amostras foram homogeneizadas em quatro tempos distintos (a saber, 3 h, 12 h, 24 h e 36 h), sendo o tempo de 12 h definido como o mínimo necessário para a homogeneização da liga. Essa conclusão se deu por meio de análise microestrutural das amostras.

Com os parâmetros de tratamento estabelecidos, o lingote produzido foi depositado em um reator tubular de aço inoxidável, sob atmosfera inerte, e tratado em forno resistivo. O tratamento teve início após três purgas no reator com argônio analítico 5.0 e foi executado

à temperatura de 525°C por 12 h com fluxo de argônio. Após o tratamento térmico, o lingote foi resfriado ao ar.

Figura 13 – Cadinho cilíndrico de aço inoxidável: A) utilizado na fusão da liga; B) seu desenho esquemático.



Fonte: A autora.

### 5.3 LAMINAÇÃO A QUENTE

Após ser homogeneizado, o lingote foi usinado para aplainamento até dimensões 53×62×17 mm e laminado a quente. O processo foi realizado em um laminador duo reversível Fenn, com abertura ajustada a cada passe para efetuar reduções de 2%, 4%, 6%, 8% ou 10% na espessura do material. O percentual de redução foi aumentado gradativamente ao longo dos diferentes passes de laminação, de forma a se evitar a ocorrência de trincas, proporcionando menores reduções percentuais em estágios que o lingote possuía maiores espessuras. O lingote foi depositado em um forno mufla EDG 7000 entre os passes de laminação para seu aquecimento a 500°C, sendo a temperatura definida com base na

literatura (ANYANWU; KAMADO; KOJIMA, 2001a; LI; ZHANG, 2011; XIAO et al., 2015). O tempo de permanência no forno foi de 15 min, antes do primeiro passe, e de 5 min, entre os passes de laminação. Ao todo, foram executados 49 passes de laminação. Ao final dessa etapa de processamento, obteve-se chapa de dimensões 79×270×3 mm, resultando em redução da espessura de, aproximadamente, 82%.

#### 5.4 TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO

Amostras do material homogeneizado e laminado a quente foram submetidas a envelhecimento a 200°C, temperatura definida com base na literatura (ANYANWU; KAMADO; KOJIMA, 2001a; CHEN et al., 2018), por diferentes períodos (1 h, 3 h, 10 h, 30 h, 60 h, 100 h, 150 h, 200 h, 250 h, 300 h, 350 h). O objetivo era realizar o levantamento da curva de envelhecimento do material e se ter dados suficientes para a escolha do tempo mais adequado para o envelhecimento dos corpos de prova para ensaio de tração.

Os tratamentos foram realizados em um forno mufla EDG 7000, estando as amostras encapsuladas em tubos de quartzo sob atmosfera de argônio. As cápsulas foram resfriadas em água a temperatura ambiente. Após a definição do tempo adequado para envelhecimento da liga (ou seja, o tempo que resultou em maior dureza da liga), os corpos de prova de tração foram encapsulados e tratados sob as mesmas condições.

#### 5.5 ANÁLISE QUÍMICA, DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X E ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

A determinação de composição química foi realizada por meio de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). As análises via EDS foram realizadas em um equipamento Hitachi TM3000. Após embutimento, as amostras foram submetidas à preparação metalográfica, sendo lixadas (lixas de carbeto de silício – granulometrias 800, 1200, 2400, 4000) e polidas em pasta de diamante (1 µm); por fim, as amostras foram submetidas a ultrassom em álcool isopropílico, por tempo de 5 min.

A difratometria de raios-X (DRX) foi realizada em um equipamento Panalytical Empyrean, aplicando-se radiação Mo K $\alpha$ , varredura de 10° a 60° e passo angular de 0,02 °/s. A superfície de análise foi lixada, conforme descrito anteriormente, antes da realização da análise.

Análises microestruturais via microscopia ótica e eletrônica de varredura (modo de elétrons retroespalhados – MEV/BSE) foram realizadas em equipamentos Leica DM IRM e Hitachi TM3000, respectivamente, analisando-se as amostras embutidas em resina epóxi de cura à frio (amostras bruta de fusão e homogênea) ou baquelite (amostras laminada e envelhecidas), após a preparação metalográfica por meio de lixamento e polimento, já descrita. Para revelação dos contornos de grão, foi utilizado um reagente químico composto por 6 ml de ácido acético, 6 g de ácido pícrico, 10 ml de água, 100 ml de etanol, sendo a superfície a ser analisada imersa na solução por 5 s.

Após o tratamento térmico de envelhecimento, amostras do material foram submetidas a análises por meio de microscopia eletrônica de transmissão. As amostras cortadas foram lixadas até que se atingisse a espessura de 150  $\mu$ m e, em seguida, estampadas para a obtenção de discos de 3 mm de diâmetro. O polimento para afinamento final foi realizado em um sistema de polimento iônico de precisão (PIPS) Gatan modelo 691. Para as análises, foram utilizados microscópios FEI Tecnai 52 S-TWIN e FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20, ambos operando em voltagem de 200 kV.

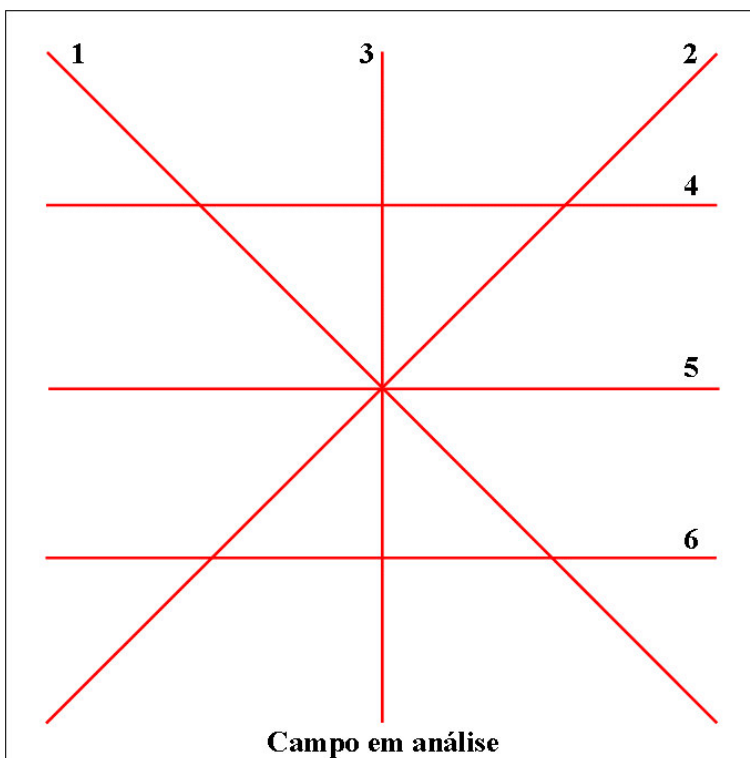
## 5.6 ENSAIO DE DUREZA VICKERS

Os ensaios de dureza Vickers foram realizados em um equipamento Buehler Micrometer 2004, aplicando-se carga de 100 gf e tempo de endentação de 15 s. A dureza foi estabelecida a partir da média aritmética dos resultados de dureza obtidos em 30 endentações, feitas em pontos aleatórios das amostras após preparação metalográfica por meio de lixamento e polimento, conforme já descrito.

## 5.7 MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO

A determinação do tamanho médio dos grãos do material nas diferentes etapas de processamento foi realizada seguindo a metodologia ASTM E112, conforme o método dos interceptos lineares de Heyn. Para isso, foram utilizadas imagens de três campos distintos com ampliação de 100x e, com o auxílio do software de processamento de imagens, ImageJ, foram traçadas retas e realizada a contagem do número de interseções dos grãos às mesmas. As diferentes direções das seis retas traçadas são apresentadas, esquematicamente, na Figura 14.

Figura 14 – Direções das retas traçadas para aplicação do método de interceptos lineares de Heyn, conforme ASTM E112.



Fonte: A autora.

## 5.8 ENSAIO DE TRAÇÃO

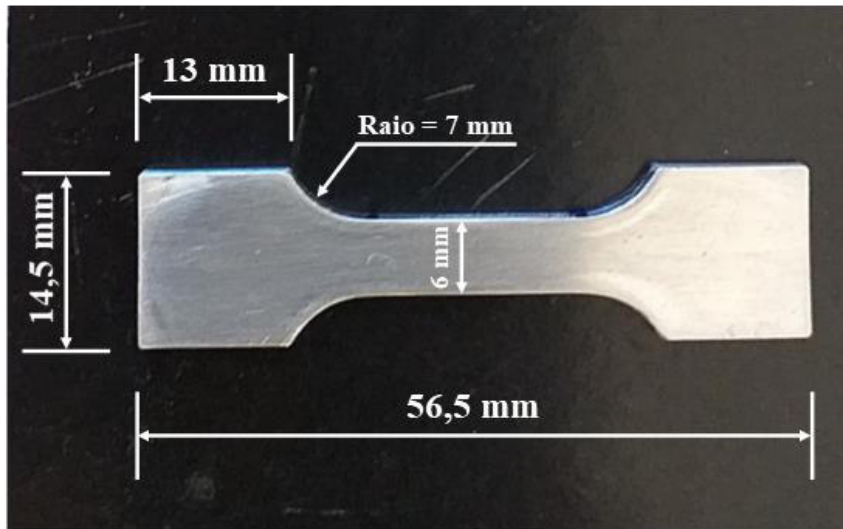
Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos/eletromecânicos EMIC/Instron DL10000. Foram ensaiados corpos de prova da



liga em todos os estados, sendo os ensaios realizados em triplicatas sob velocidade de 1,5 mm/min.

Na Figura 15 são apresentadas as dimensões de um dos corpos de prova ensaiados. Essas dimensões foram padronizadas para todos os corpos de prova, que possuíam espessura de 2,5 mm.

Figura 15 – Corpo de prova utilizado nos ensaios de tração.



Fonte: A autora.

## 5.9 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS

Para a discussão de resultados, cálculos termodinâmicos foram realizados por meio do software Thermo-Calc. Os cálculos foram realizados a partir de uma base de dados extrapolada a partir dos dados termodinâmicos dos sistemas Mg-Y-Gd (GUO; DU; LI, 2007), Mg-Zr (ARROYAVE; SHIN; LIU, 2005), Gd-Zr (BO et al., 2014) e Y-Zr (HE; LIU, 2009). As simulações incluíram cinco fases: líquido, (Mg) e (Zr), tratadas como solução substitucional, e  $Mg_5Gd$  e  $Mg_{24}Y_5$ , descritas por meio do modelo de fases estequiométricas.

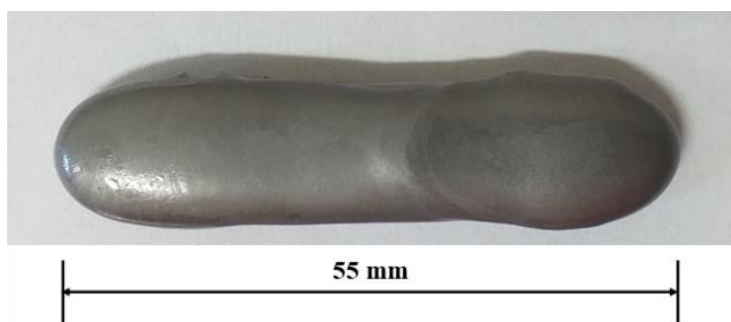
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de caracterização microestrutural e mecânica da liga em estudo no estado bruto de fusão, bem como, nos diferentes estados de processamento termomecânico a que foi submetida.

### 6.1 A LIGA EM ESTADO BRUTO DE FUSÃO

Na Figura 16 é apresentado o lingote da *master alloy* produzida por meio da fusão em forno a arco dos elementos puros ítrio, gadolínio e zircônio. Após o processo de fusão, verificou-se a perda de 0,336% da massa inicialmente pesada. Entretanto, é possível verificar que essa perda de massa não afetou significativamente a composição real da *master alloy*, quando comparada à composição teórica, como se vê na Tabela 10.

Figura 16 – Lingote da *master alloy* dos elementos Y, Gd e Zr.



Fonte: A autora.

Tabela 10 – Composição (% massa) teórica e real, obtida via EDS, da *master alloy* dos elementos Y, Gd e Zr.

Composição	Y $\pm \sigma$ (% massa)	Gd $\pm \sigma$ (% massa)	Zr $\pm \sigma$ (% massa)
Teórica	57,8	33,7	8,4
Real	55,9 $\pm$ 1,2	34,3 $\pm$ 1,0	9,7 $\pm$ 0,4

Fonte: A autora.

O lingote da liga Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr (% massa) produzido a partir da fusão do magnésio puro e *master alloy* é apresentado na Figura 17, com dimensões 77×56×20 mm e massa 153 g.

Figura 17 - Lingote da liga Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr (% massa). A) Superfície lateral do lingote; B) superfície inferior do lingote (solidificada em contato com o molde).



Fonte: A autora.

Na Tabela 11 são apresentadas as composições, obtidas por meio de EDS, das regiões superior (superfície exposta à atmosfera), central e inferior (superfície em contato com o molde) do lingote produzido, conforme regiões indicadas na Figura 17A. Da análise dos resultados apresentados na Tabela 11, conclui-se que o lingote apresentou homogeneidade de composição ao longo da direção citada. Por fim, a composição média da liga é também apresentada na Tabela 11, sendo muito próxima da composição teórica proposta.

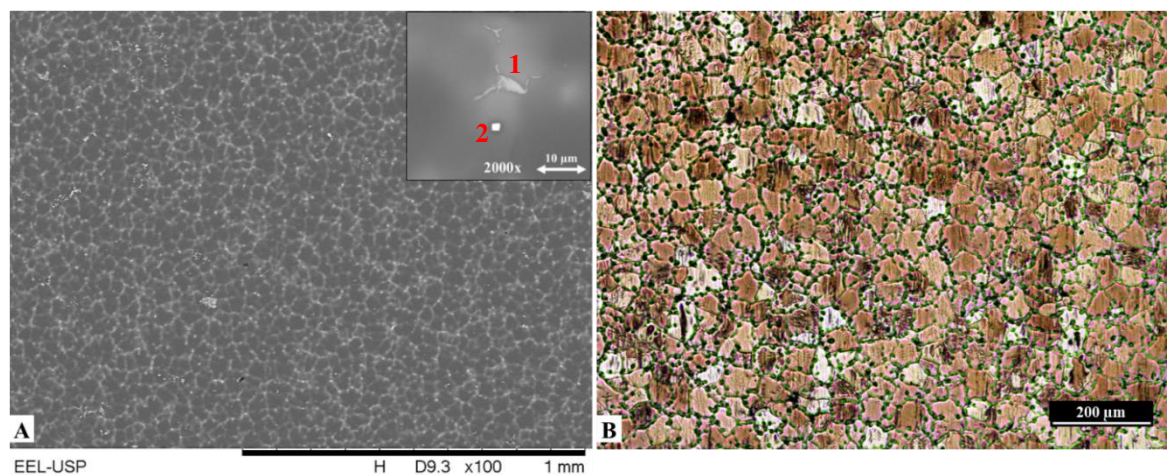
Tabela 11 – Composição química (% massa) obtida via EDS das regiões superior, central e inferior da amostra da liga Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr em estado bruto de fusão e composição média.

Região	Mg $\pm \sigma$ (% massa)	Y $\pm \sigma$ (% massa)	Gd $\pm \sigma$ (% massa)	Zr $\pm \sigma$ (% massa)
Região Superior	92,7 $\pm$ 0,6	4,2 $\pm$ 0,2	2,7 $\pm$ 0,3	0,4 $\pm$ 0,2
Região Central	92,4 $\pm$ 0,4	4,3 $\pm$ 0,2	2,7 $\pm$ 0,4	0,6 $\pm$ 0,2
Região Inferior	91,8 $\pm$ 0,2	4,7 $\pm$ 0,2	2,8 $\pm$ 0,2	0,8 $\pm$ 0,3
Média	92,3 $\pm$ 0,6	4,4 $\pm$ 0,3	2,7 $\pm$ 0,3	0,6 $\pm$ 0,3

Fonte: A autora.

Na Figura 18, são apresentadas, lado a lado, micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (A) e ótica (B) da liga em estado bruto de fusão.

Figura 18 – Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (A) e microscopia ótica (B) da liga em estado bruto de fusão. Ampliação: 100x.

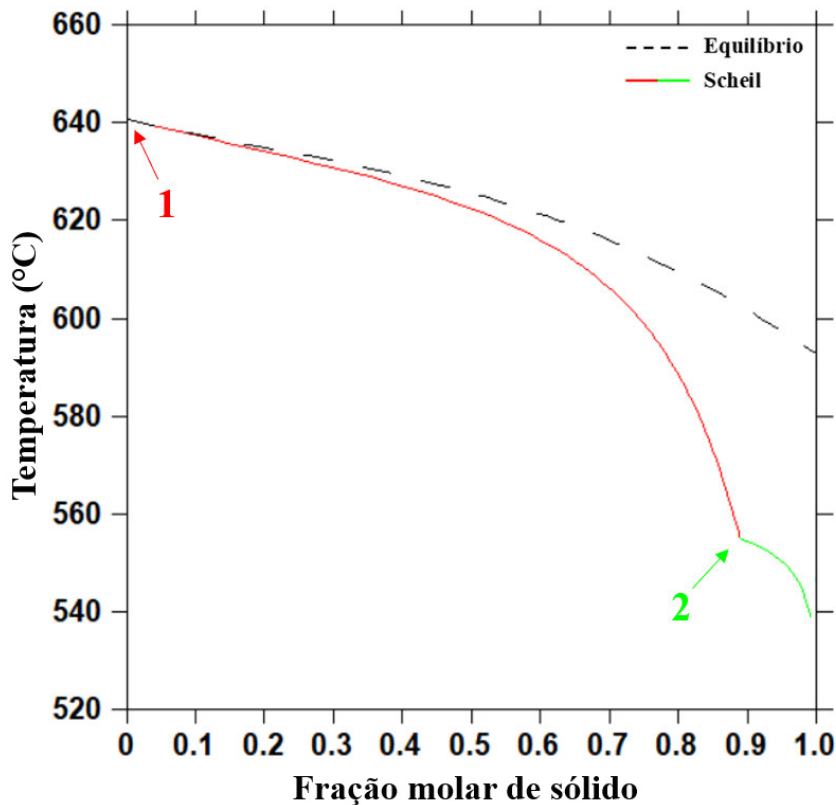


Fonte: A autora.

Verificou-se, por meio de EDS, que a região mais escura na Figura 18A trata-se de solução sólida rica em magnésio (teores superiores a 99,0% atômico de Mg) e as regiões claras, de mais elevados teores de elementos ítrio e gadolínio, tratando-se de regiões em que houve segregação de tais elementos. No estado bruto de fusão, a liga apresentou estrutura dendrítica, com segregação contida nas regiões interdendríticas.

Por meio do software Thermo-Calc, simulou-se a solidificação da liga. Na Figura 19 é apresentado diagrama que relaciona a fração de líquido e a temperatura, considerando solidificação em equilíbrio (linha tracejada) e solidificação fora do equilíbrio (linha contínua) conforme modelo de Scheil.

Figura 19 – Simulação da solidificação da liga em estudo. O número 1 indica o início da solidificação de (Mg) e 2, o início da precipitação de (Mg) +  $Mg_{24}(Gd,Y)_5$ .



Fonte: A autora.

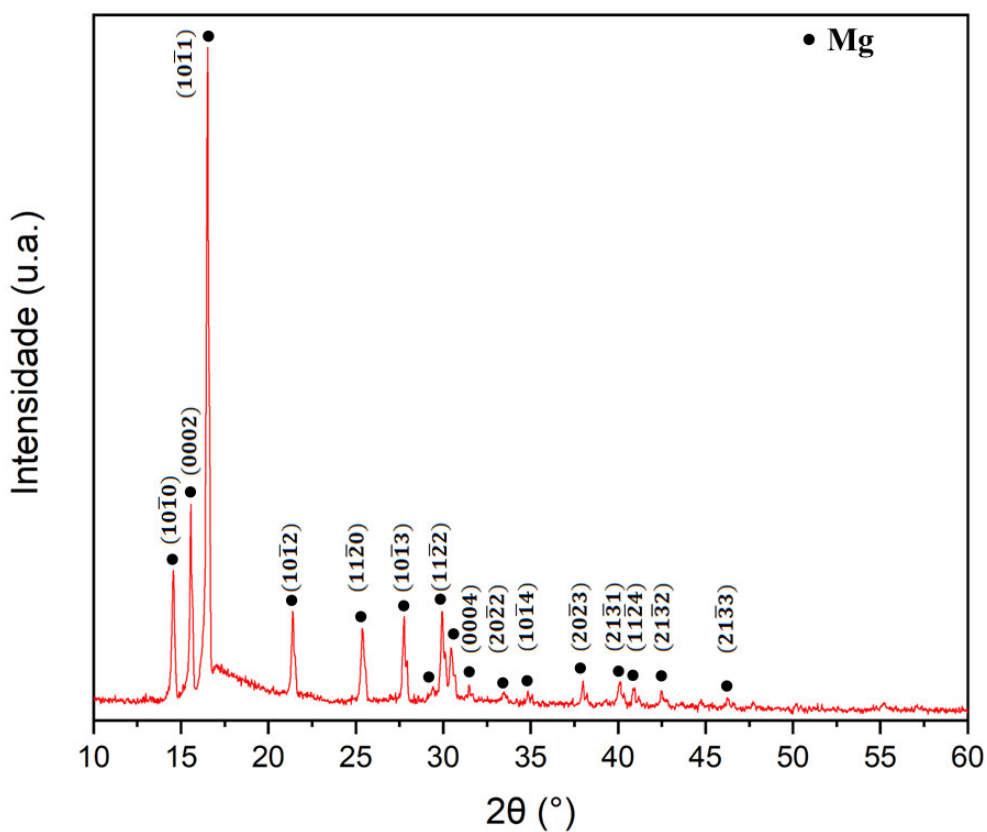
Com base na Figura 19, é possível sugerir que a solidificação da liga se deu a partir da formação de uma fase primária (solução sólida de magnésio com baixa concentração de soluto – região mais escura na Figura 18A), a qual assumiu a forma de dendritas. O início da formação dessa fase é indicado pela seta 1 na Figura 19, ocorrendo em torno de 640°C.

Segundo o diagrama, a solidificação seguiu com o resfriamento fazendo com que a liga se apresentasse em estado bifásico (líquido + (Mg)), até que em torno de 555°C (seta 2, no diagrama), tem início, também, a formação do microconstituente eutético  $Mg_{24}(Gd,Y)_5$ . A partir daí a liga apresentaria três fases (líquido + (Mg) +  $Mg_{24}(Gd,Y)_5$ ). Acredita-se que tal precipitação tenha se dado nas regiões interdendríticas (região de coloração mais clara Figura 18A). Na Figura 18A, é mostrada uma ampliação da região de segregação, sendo possível verificar a existência de algumas precipitações, enumeradas por 1 e 2. Conforme se vê na Figura 19, a solidificação em equilíbrio não prevê a formação de fases secundárias, enquanto fora do equilíbrio (modelo de Scheil), é prevista a precipitação da fase eutética  $Mg_{24}(Gd,Y)_5$ . Como foi identificada a presença de segunda fase, verifica-se que a

solidificação ocorrida na liga se aproximou mais da condição de Scheil que do equilíbrio. O diagrama apresentado na Figura 19 sugere, ainda, que a solidificação tenha se completado em temperatura em torno de 540°C. É importante salientar que não é descartada a possibilidade de ocorrência de outros eventos de solidificação.

Com relação à identificação dos precipitados no estado bruto de fusão, por meio de DRX, devido à baixa fração das segundas fases, foram identificados apenas picos correspondentes à matriz rica em magnésio, conforme se vê na Figura 20.

Figura 20 - Difratoograma da liga em estado bruto de fusão.



Fonte: A autora.

A obtenção por meio de EDS da composição de precipitados da liga no estado bruto de fusão, assim como de precipitados em todos os demais estados da liga, não se mostrou viável. Devido às pequenas dimensões dos precipitados, menores que o campo de análise de EDS, parte da matriz (rica em magnésio) que os circundava também era, inevitavelmente, incluída na análise. Com isso, os resultados de composição dos finos precipitados obtidos via EDS não foram considerados confiáveis, não sendo possível sua identificação por meio dessa técnica. Entretanto, em termos de morfologia, comparando-se os precipitados 1 e 2, apresentados em ampliação na Figura 18A, com os precipitados da liga estudada por Gao,

Chen e Han (2009b), verifica-se grande semelhança. Os autores identificaram as fases como  $Mg_{24}(Gd,Y)_5$  e  $Mg_5(Gd,Y)$ , que se assemelham, respectivamente, a 1 e 2 na Figura 18A.

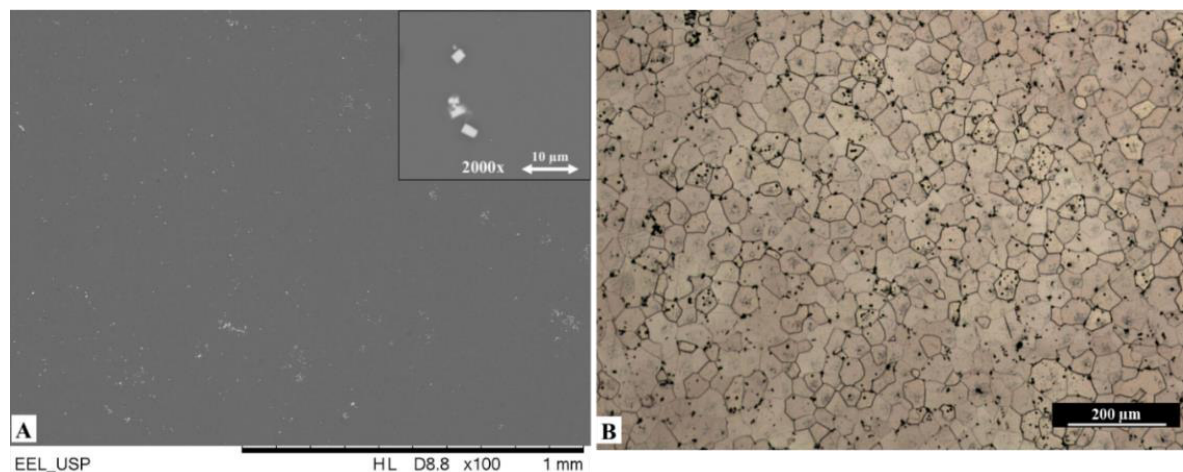
## 6.2 A LIGA APÓS PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO

Apresenta-se e discute-se, a seguir, resultados da liga nos estados homogeneizado, laminado a quente e envelhecido, sendo os resultados divididos em caracterização microestrutural e mecânica.

### 6.2.1 Caracterização microestrutural

Na Figura 21 são apresentadas micrografias da liga homogeneizada, obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (A) e microscopia ótica (B).

Figura 21 – Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (A) e microscopia ótica (B) da liga homogeneizada. Ampliação: 100x.



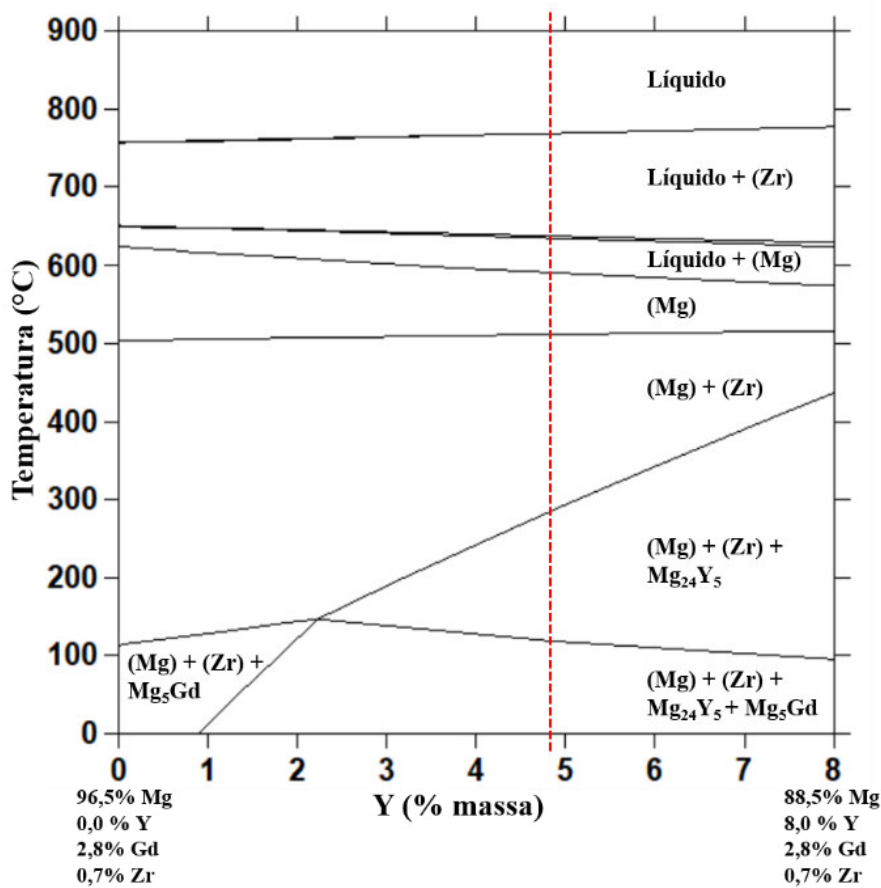
Fonte: A autora.

Na condição homogeneizada (Figura 21A e B), verifica-se que o tratamento realizado por 12 h foi eficaz na eliminação da segregação proveniente do processo de solidificação. Nesse estado, o material apresentou grãos equiaxiais de tamanho médio  $36,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$ , consistindo em matriz de solução sólida de magnésio e finos precipitados dispersos ao longo

da matriz (pontos claros na Figura 21A). Assim, apesar do alto limite de solubilidade dos elementos ítrio e gadolínio no magnésio na temperatura em que o tratamento foi executado (ver Figura 2 e Figura 3), verificou-se que não ocorreu a dissolução total dessa segunda fase. Na ampliação da Figura 21A é possível observar a morfologia dessas finas precipitações, se tratando, predominantemente, dos precipitados em formato cuboide.

Na Figura 22 é apresentada seção vertical do diagrama quaternário Mg-Gd-Y-Zr em 2,8% massa de gadolínio e na Figura 23, diagrama da fração de fases da liga versus temperatura calculado para a composição da liga em estudo.

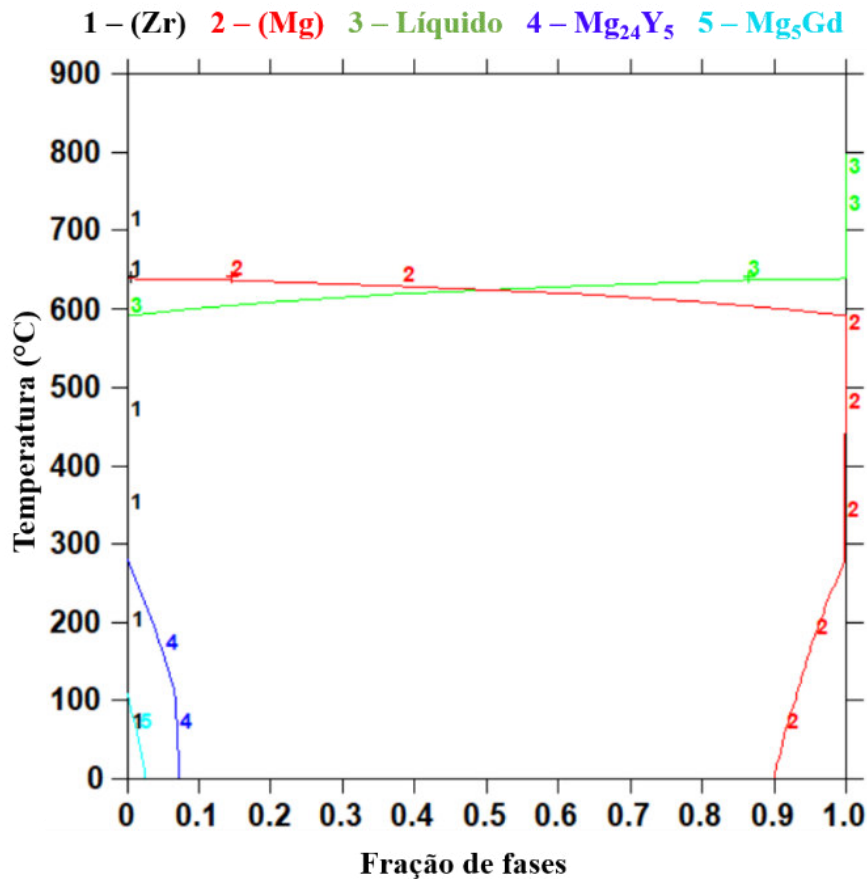
Figura 22 – Seção vertical do sistema Mg-Gd-Y-Zr em 2,8% massa de Gd (a linha tracejada indica a composição da liga em estudo).



Fonte: A autora.



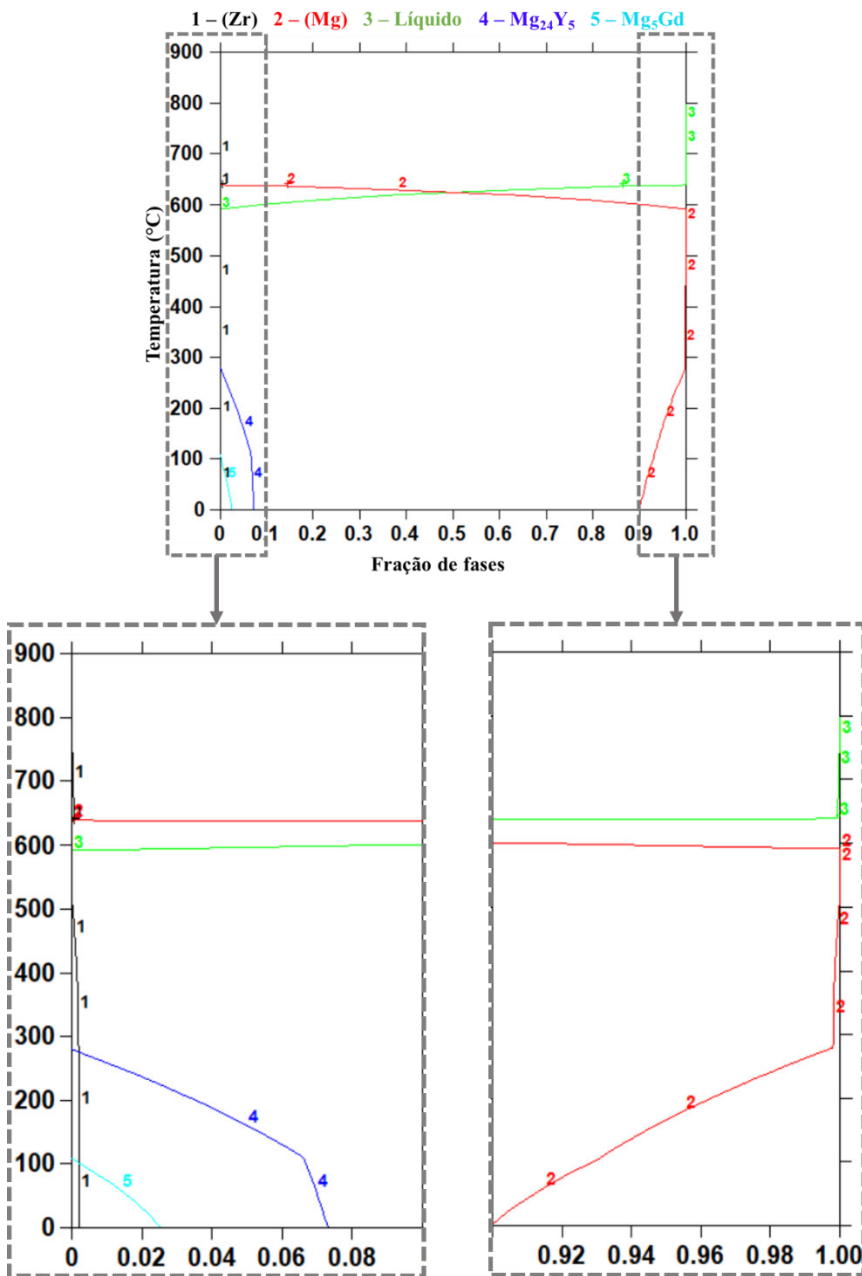
Figura 23 - Diagrama da fração de fases versus temperatura para a liga em estudo.



Fonte: A autora.

Os diagramas da Figura 22 e Figura 23 apontam que, à temperatura do tratamento térmico de homogeneização (525°C), a liga é monofásica em solução sólida de magnésio. Com o resfriamento, em torno de 500°C inicia-se a precipitação de solução sólida de zircônio. O diagrama da Figura 23 sugere que essa fase se precipite em quantidades ínfimas. A Figura 24 apresenta esse mesmo diagrama fazendo ampliação das regiões de baixa e alta fração de fases, sendo possível verificar quão baixa é a fração da solução sólida de zircônio precipitada (indicada pelo número 1). Em temperaturas inferiores, em torno de 280°C, inicia-se a precipitação da fase Mg<sub>24</sub>(Gd,Y)<sub>5</sub> e, em torno de 100°C, da fase Mg<sub>5</sub>(Gd,Y).

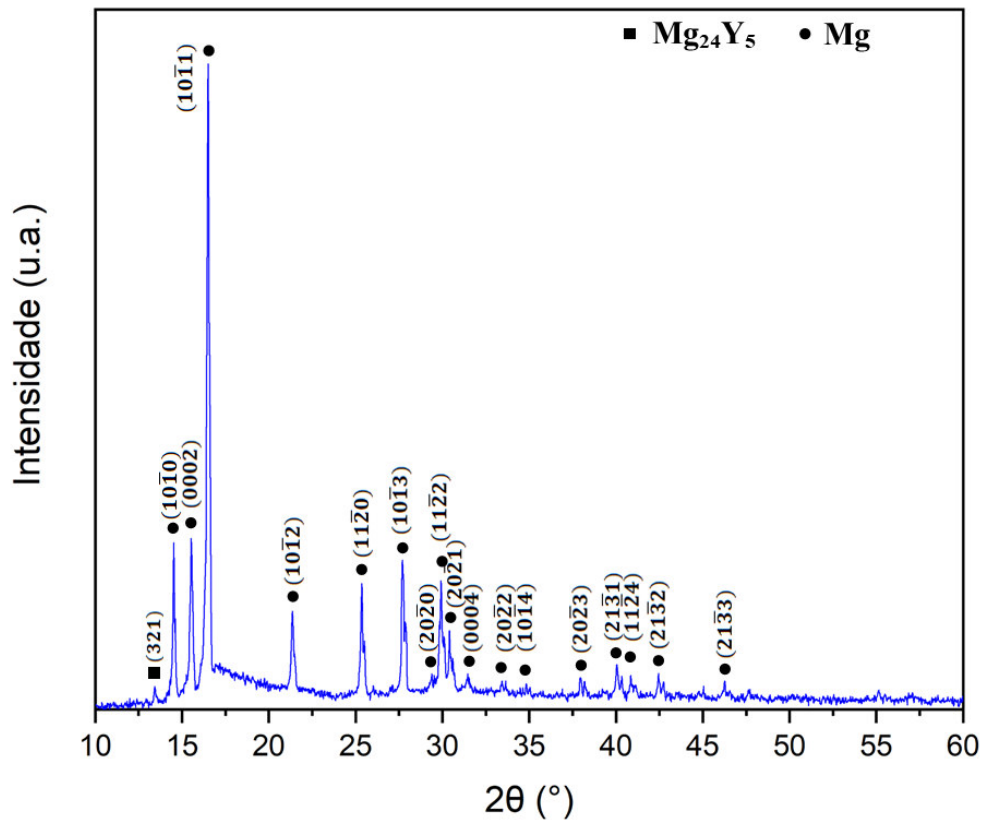
Figura 24 - Regiões de baixa e alta fração de fases do diagrama da Figura 22Figura 23 em ampliação.



Fonte: A autora.

A fase  $Mg_{24}(Gd,Y)_5$  foi identificada por meio de difratometria de raios-x, além da fase solução sólida de magnésio, correspondente à matriz, conforme se vê na Figura 25. Mais uma vez, é possível que outras fases presentes não sejam apontadas pela técnica, devido a sua baixa fração. É importante ressaltar que a modelagem termodinâmica computacional serve apenas como uma previsão, já que o resfriamento possivelmente se deu fora do equilíbrio. Assim sendo, não é descartada a possibilidade de formação de outras fases não previstas em condições de equilíbrio.

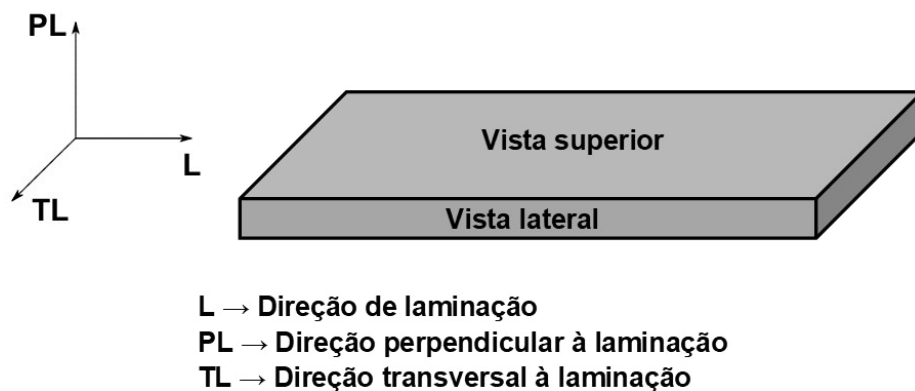
Figura 25 - Difratoograma da liga homogeneizada.



Fonte: A autora.

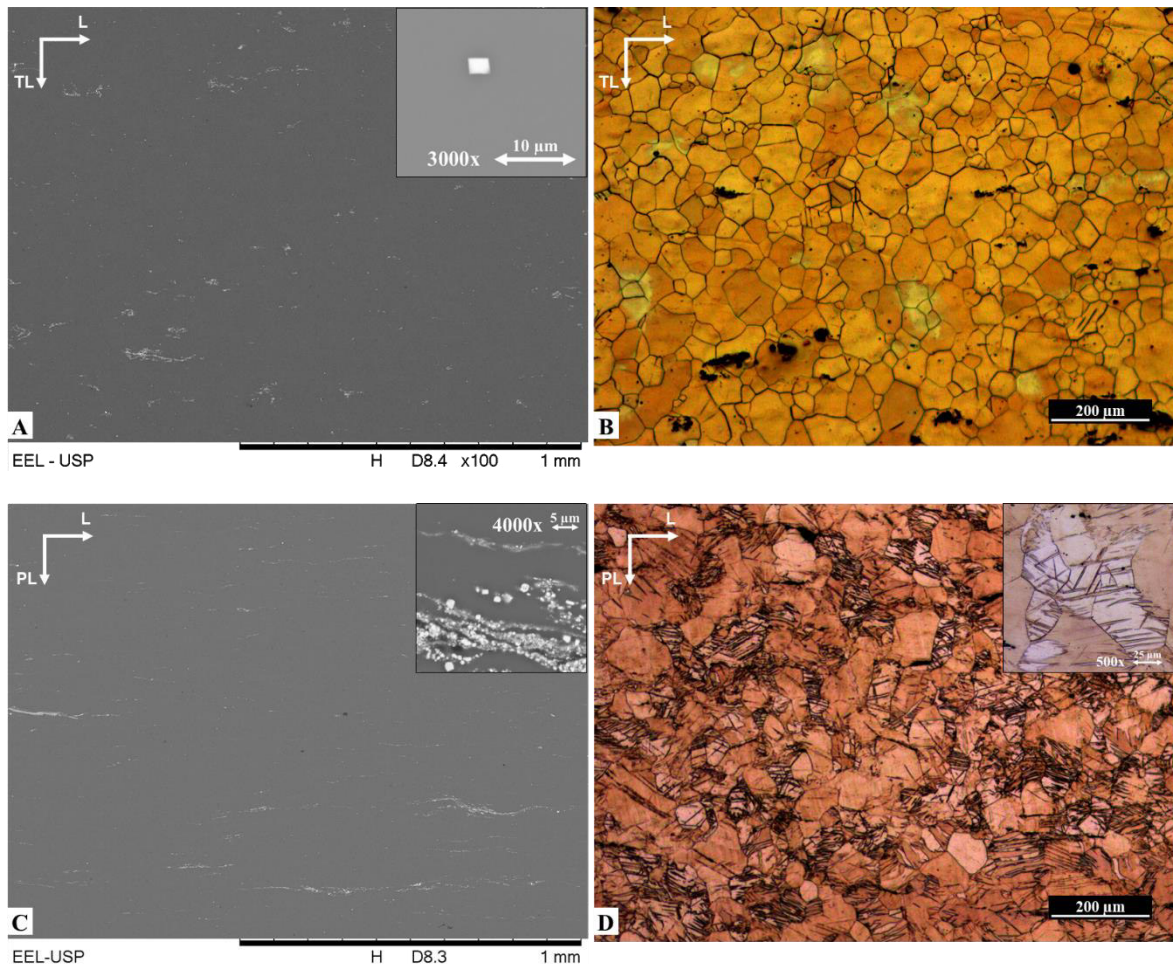
A seguir, são apresentados resultados para a liga após laminação a quente. Para uma melhor compreensão das vistas a serem analisadas, a chapa laminada a quente é ilustrada na Figura 26. Na Figura 27 são apresentadas micrografias da liga após laminação a quente sob a vista superior da chapa (A e B) e laminada a quente sob a vista lateral da chapa (C e D).

Figura 26 – Ilustração da chapa laminada a quente, de dimensões 79×270×3 mm, com indicação da direção de laminação e vistas superior e lateral.



Fonte: A autora.

Figura 27 - Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (à esquerda) e microscopia ótica (à direita) da liga laminada a quente: A e B) sob a vista superior da chapa; C e D) sob a vista lateral da chapa. Ampliação: 100x.



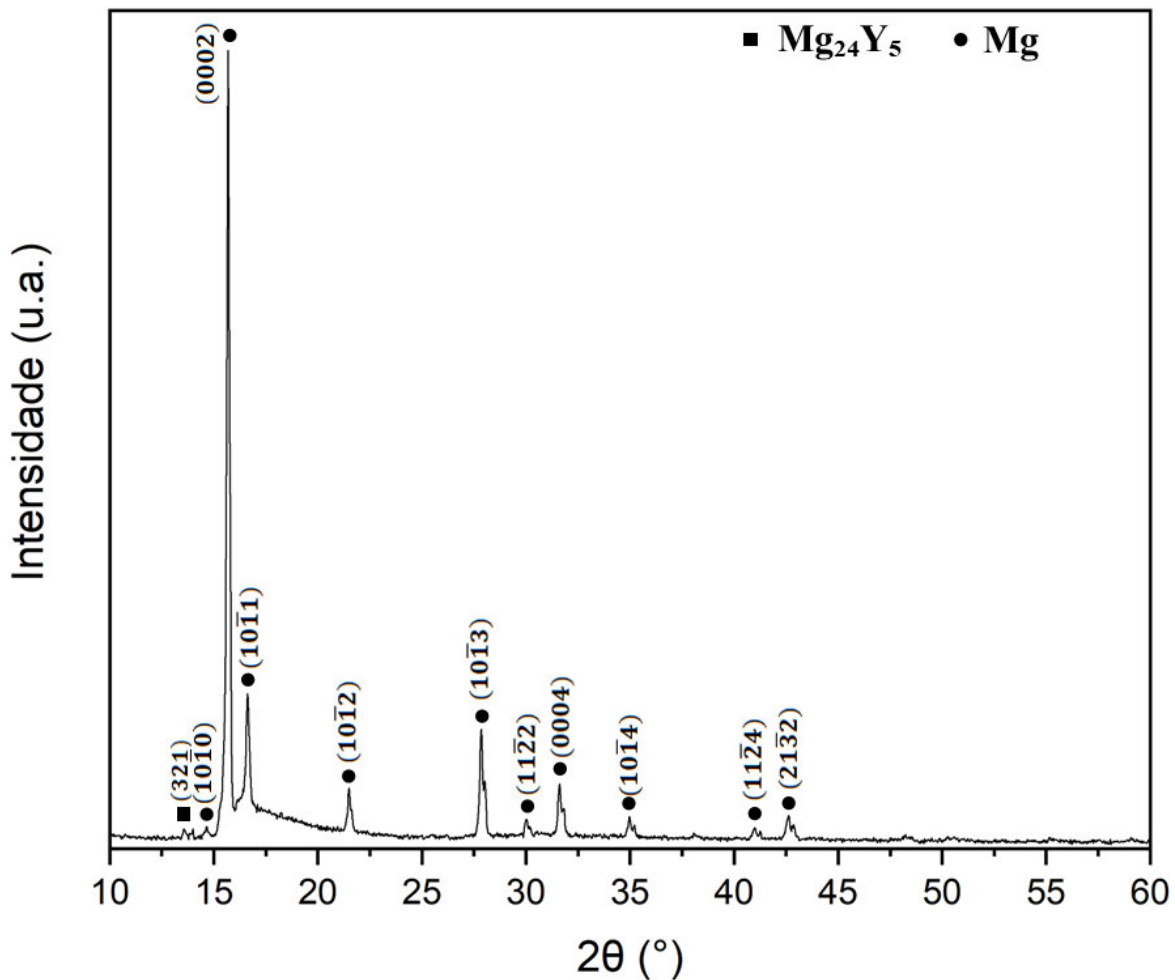
Fonte: A autora.

Com relação ao estado laminado a quente, a liga apresentou tamanho médio dos grãos  $39,8 \pm 1,1 \mu\text{m}$ , sendo sutilmente maior que no estado homogeneizado. Esse resultado difere do que foi constatado por Anyanwu, Kamado e Kojima (2001a) e Chen *et al.* (2014), em que, após a laminação a quente, o material apresentou considerável redução no tamanho de grão. Em ambos os estudos, os autores atribuem o refinamento de grão à ocorrência de recristalização dinâmica durante a laminação a quente. Na vista superior da chapa (Figura 27A e Figura 27B), verifica-se matriz de solução sólida de magnésio com estrutura de grãos poligonais, contendo variados tamanhos de grãos. Pela variação de tamanhos de grãos, é possível sugerir a ocorrência de recristalização parcial durante o processo de laminação a quente, mas não é possível constatar a ocorrência de recristalização dinâmica, já que o material não experimentou refinamento de grão expressivo após o processamento por laminação a quente. Nesse caso, é importante considerar alguns pontos a respeito do

procedimento de laminação executado. Primeiramente, é preciso lembrar que a liga foi submetida a uma elevada quantidade de passes de laminação (49 passes), sendo sucessivamente aquecida a 500°C entre tais passes. Além disso, o percentual de redução de espessura a cada passe de laminação foi baixo, visando prevenir a ocorrência de defeitos como trincas. Desta forma, tais fatos possivelmente inviabilizaram a ocorrência do fenômeno de recristalização dinâmica, que é comumente verificado em outros trabalhos para ligas do mesmo sistema.

Ainda analisando a microestrutura da vista superior da chapa laminada a quente, constata-se a existência de grande quantidade de finos precipitados (pontos claros na Figura 27A) ao longo da matriz, alguns em formato cuboide. De forma geral, os precipitados apresentaram orientação no sentido de laminação, conforme mostra claramente a Figura 27C. Acredita-se que tais precipitados sejam, em sua maioria, provenientes de precipitação em etapas anteriores à laminação, não sendo descartada, no entanto, a possibilidade da ocorrência de precipitação ao longo do processo de laminação a quente, conforme prevê a literatura. Chen *et al.* (2014) verificaram a ocorrência de precipitação dinâmica ao longo da laminação a quente da liga Mg–8Gd–3Y–0,4Zr (% massa), afirmando que, com o aumento do número de passes, a densidade de precipitados aumentou. Os autores identificaram os precipitados, que possuíam forma cuboide e tamanhos entre 0,5 e 1,0  $\mu\text{m}$ , como  $\text{Mg}_5(\text{Gd},\text{Y})$ . Por meio de difratometria de raios-x realizada na vista superior da chapa, além da matriz rica em magnésio, apenas a presença da fase  $\text{Mg}_{24}(\text{Gd},\text{Y})_5$  foi constatada, conforme se vê na Figura 28. Além disso, é possível verificar o reforço da difração associada ao plano (0002) (plano basal) após a laminação a quente, indicando a existência de textura basal nessa superfície, típica para ligas a base de magnésio após deformação (CHEN et al., 2014).

Figura 28 - Difratoograma da liga laminada a quente (vista superior da chapa laminada).

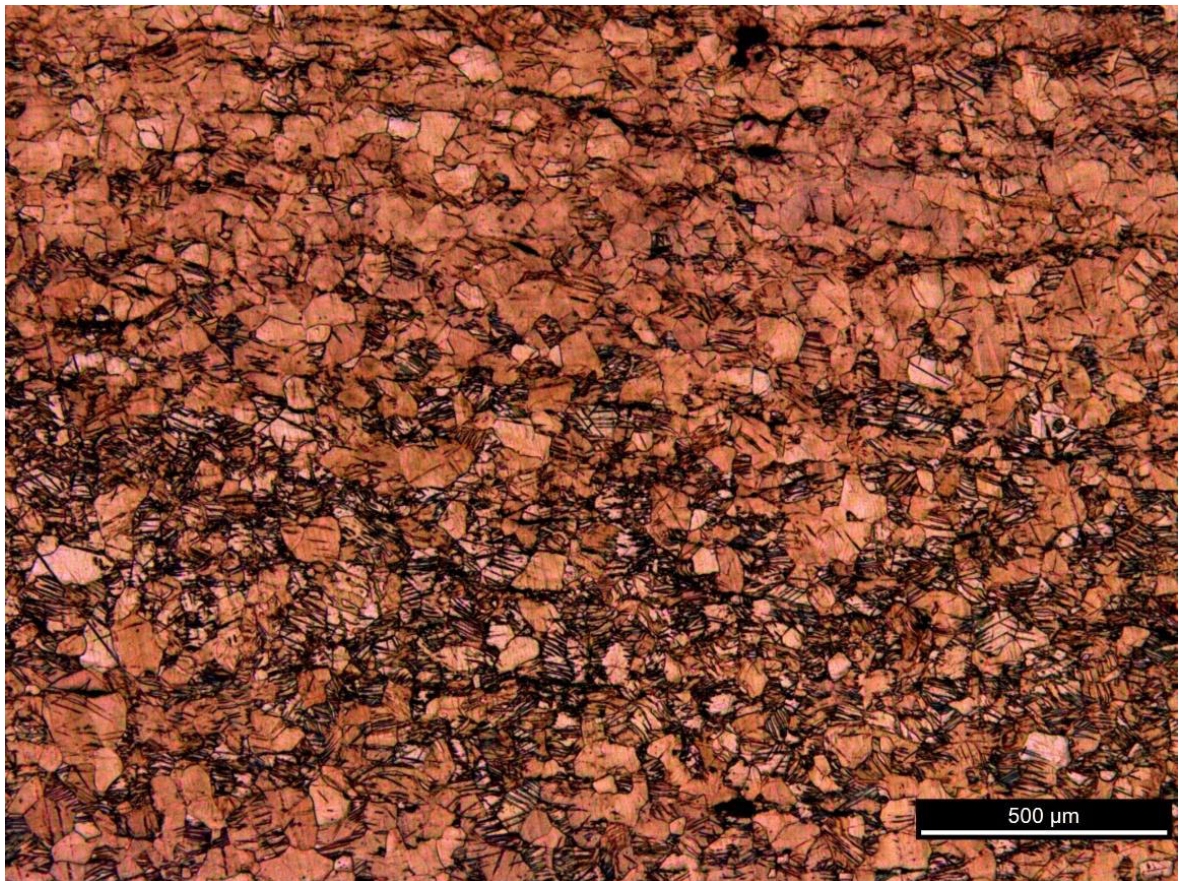


Fonte : A autora.

Na micrografia apresentada na Figura 27D, verifica-se a existência de grande quantidade de maclas provenientes do processo de deformação. Nesta figura, um dos grãos é apresentado em ampliação, expondo o aspecto das maclas. A formação de maclas é um fenômeno recorrente em ligas de magnésio, especialmente quando deformadas a baixas temperaturas, pois a tensão de cisalhamento crítica efetiva é menor que a tensão necessária para o deslizamento dos planos não basais. Assim, as maclas surgem quando o material sofre compressão, sob elevadas cargas, numa orientação desfavorável para a deformação por deslizamento (FATEMI; ALIYARI; MIRESMAEILI, 2019). Apesar da laminação ter sido executada após aquecimento do material a alta temperatura ( $500^\circ\text{C}$ ), não se elimina a possibilidade de perda de temperatura do material ao entrar em contato com os cilindros de laminação, quando foi submetido a elevada deformação total. Comparando-se as micrografias B e C da Figura 27, é possível notar a presença de maclas somente na vista lateral da chapa laminada. Entretanto, ao ser observada micrografia da vista lateral por meio

de microscopia ótica em menor ampliação, conforme é apresentada na Figura 29, verifica-se, que as maclas estavam contidas, em maior densidade, na porção central da chapa, o que justifica seu não aparecimento na Figura 27B. Até a conclusão deste trabalho, não foram encontrados resultados semelhantes na literatura (concentração das maclas em maior densidade no centro da chapa laminada a quente), não sendo possível, até o momento, uma total compreensão desse fenômeno.

Figura 29 - Micrografia obtida via microscopia ótica da vista lateral da chapa laminada a quente. Ampliação: 50x.



Fonte: A autora.

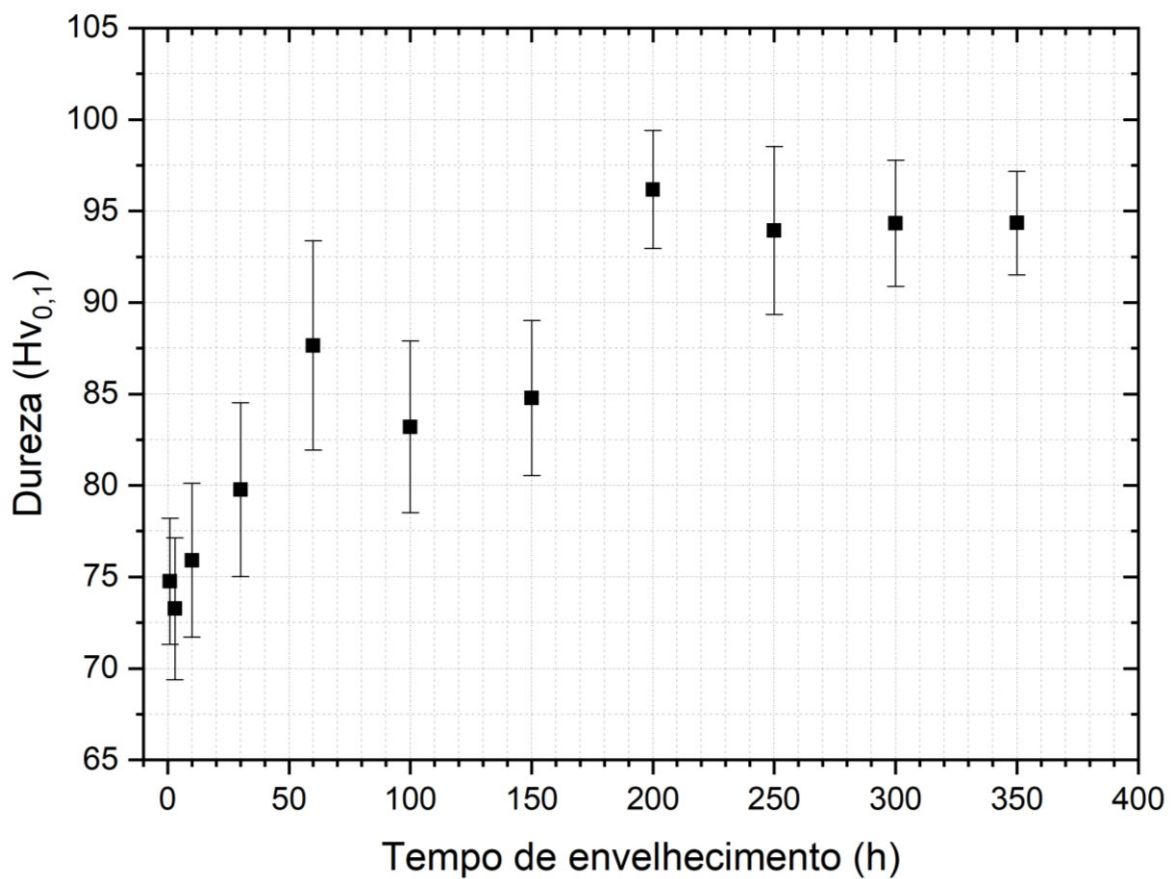
Após a obtenção da chapa laminada, a fim de se determinar o tempo adequado de tratamento, levantou-se a curva de envelhecimento da liga a temperatura de 200°C, cujos dados são apresentados na Tabela 12, e a curva, na Figura 30.

Tabela 12 – Dados da curva de envelhecimento. Tempo de tratamento da liga e dureza resultante.

Tempo de envelhecimento (h)	Dureza $\pm \sigma$ (HV <sub>0,1</sub> )
1	74,8 $\pm$ 3,4
3	73,3 $\pm$ 3,9
10	75,9 $\pm$ 4,2
30	79,8 $\pm$ 4,8
60	87,7 $\pm$ 5,7
100	83,2 $\pm$ 4,7
150	84,8 $\pm$ 4,2
200	96,2 $\pm$ 3,2
250	93,9 $\pm$ 4,6
300	94,3 $\pm$ 3,4
350	94,3 $\pm$ 2,8

Fonte: A autora.

Figura 30 – Curva de envelhecimento a 200°C.

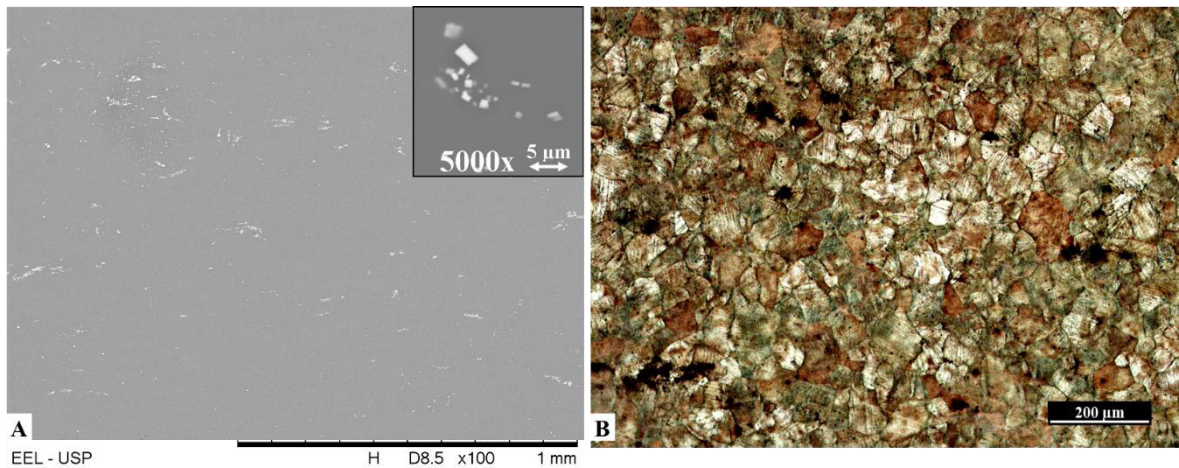


Fonte: A autora.



Verificou-se, então, que com 200 h de tratamento, ocorreu o pico de envelhecimento do material, com considerável aumento de dureza, sendo este tempo considerado o mais adequado para o envelhecimento do material na temperatura escolhida para o tratamento térmico. Na Figura 31 são apresentadas micrografias da liga no estágio de pico de envelhecimento a 200°C.

Figura 31 - Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (A) e microscopia ótica (B) da liga envelhecida a 200°C por 200 h. Ampliação: 100x.

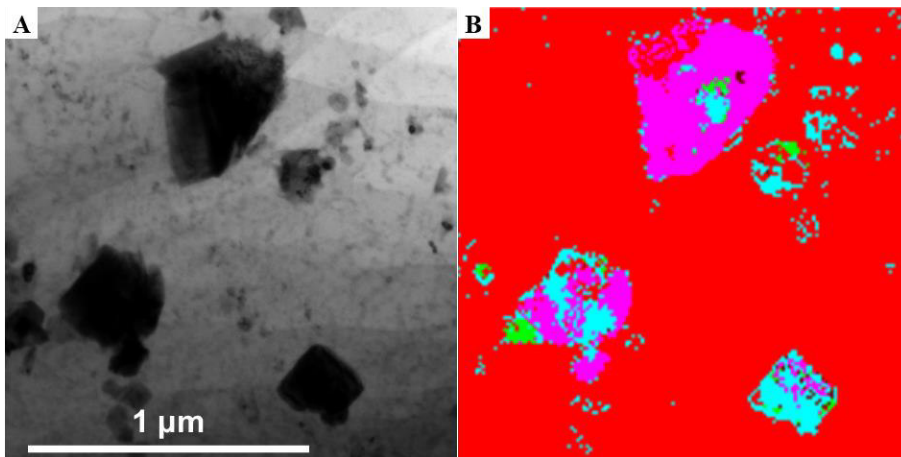


Fonte: A autora.

Após tratamento térmico de envelhecimento, verificou-se a existência de finos precipitados, de morfologia predominantemente cuboide (em cor clara), dispersos pela matriz de solução sólida de magnésio, cujo tamanho médio dos grãos calculado foi de  $31,4 \pm 1,5 \mu\text{m}$ , sendo o menor tamanho de grão obtido em todos os estados.

Na Figura 32 é apresentado resultado da identificação de precipitados obtido em mapeamento no microscópio eletrônico de transmissão por meio do sistema ASTAR para a liga no estado do pico de envelhecimento. Por meio desta ferramenta, a região em análise (Figura 32A) é dividida numa malha de pontos, de tamanho previamente definido, e, a partir daí, é identificado o padrão de difração em cada ponto da malha. Cada um dos padrões obtidos é comparado com padrões de possíveis fases do sistema, que são indicados previamente pelo usuário, e sua indexação é realizada com base no padrão que mais se aproximou. Assim, o resultado é um mapeamento da região em análise apontando as prováveis fases presentes, como é apresentado na Figura 32B. O resultado é indicado por meio de cores, sendo a região rosa correspondente à fase  $\text{Mg}_3\text{Gd}$ , a região em azul, correspondente à fase  $\text{Mg}_{24}\text{Y}_5$ , região em verde, à fase  $\text{MgY}$  e em vermelho, à fase  $\text{Mg}$ .

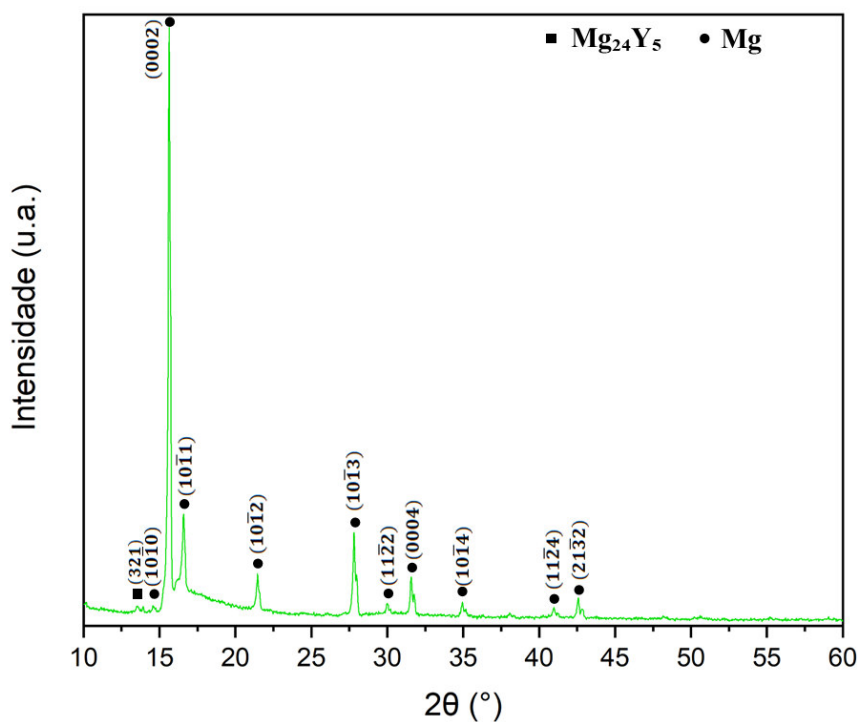
Figura 32 - Resultado obtido por meio do sistema ASTAR no MET (liga no pico de envelhecimento). A) Região analisada (imagem em campo claro). B) Resultado indicando, por meio das cores, a qual fase se refere cada região. Legenda: rosa –  $Mg_3Gd$ ; azul –  $Mg_{24}Y_5$ ; verde –  $MgY$ ; vermelho –  $Mg$ .



Fonte: A autora.

A presença da fase  $Mg_3(Gd,Y)$  confirma a hipótese da formação de fases não previstas para a liga em condições de equilíbrio, ainda que em baixa fração. Mais uma vez, por meio de difratometria de raios-x, a única fase identificada na liga, agora no estado de pico de envelhecimento, foi a  $Mg_{24}(Gd,Y)_5$ , além da matriz de  $Mg$ . O difratograma é apresentado na Figura 33.

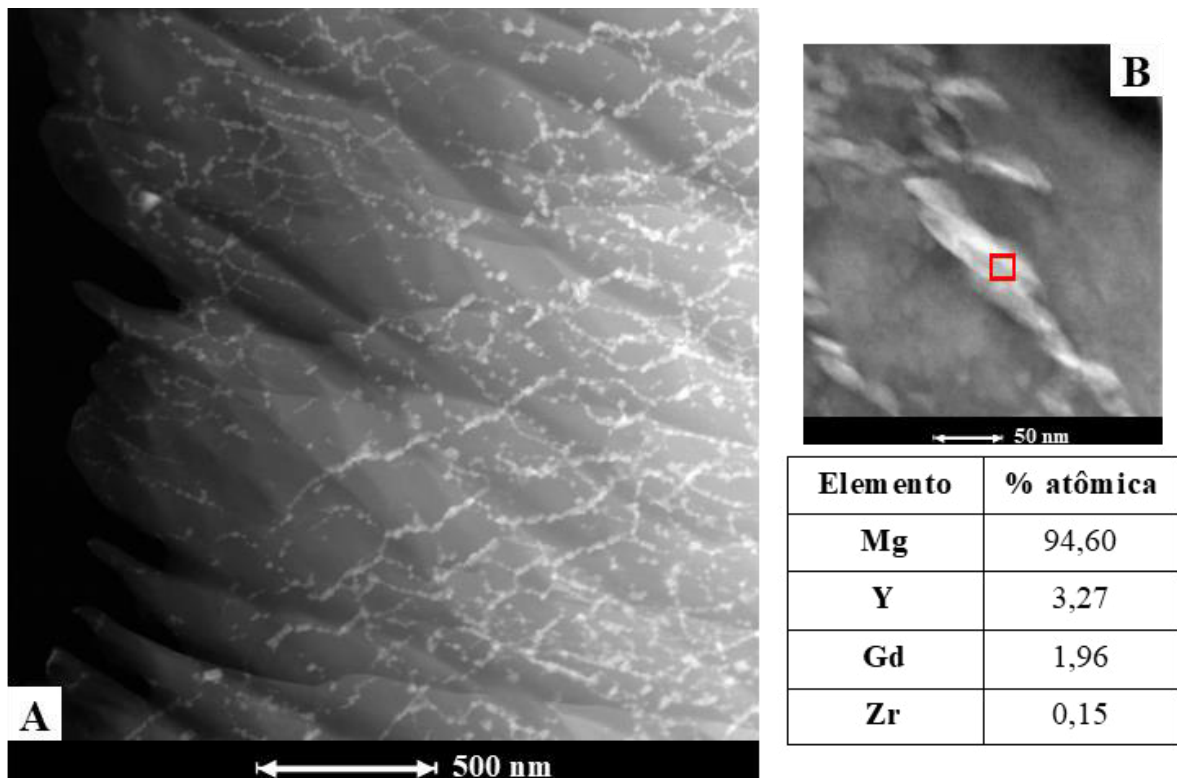
Figura 33 - Difratograma da liga no estado de pico de envelhecimento.



Fonte: A autora.

Na Figura 34A é apresentada micrografia obtida em campo escuro via sistema de microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM) na qual é possível verificar matriz contendo longas cadeias de finos precipitados de tamanho nanométrico, formando redes ao longo de toda a amostra analisada. Na Figura 34B é mostrada uma dessas cadeias em ampliação, permitindo a visualização do formato de placas lenticulares dos precipitados. A composição de porção de umas dessas placas, obtida via STEM, é também apresentada na Figura 34B. Neste caso, assim como no EDS, o resultado de composição pode ter forte influência da matriz que circunda o precipitado por este possuir pequena dimensão.

Figura 34 – Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de transmissão (campo escuro). A) Matriz contendo longas cadeias de precipitados de tamanho nanométrico; B) Precipitado nanométrico em ampliação e resultado de composição do precipitado obtida via STEM.

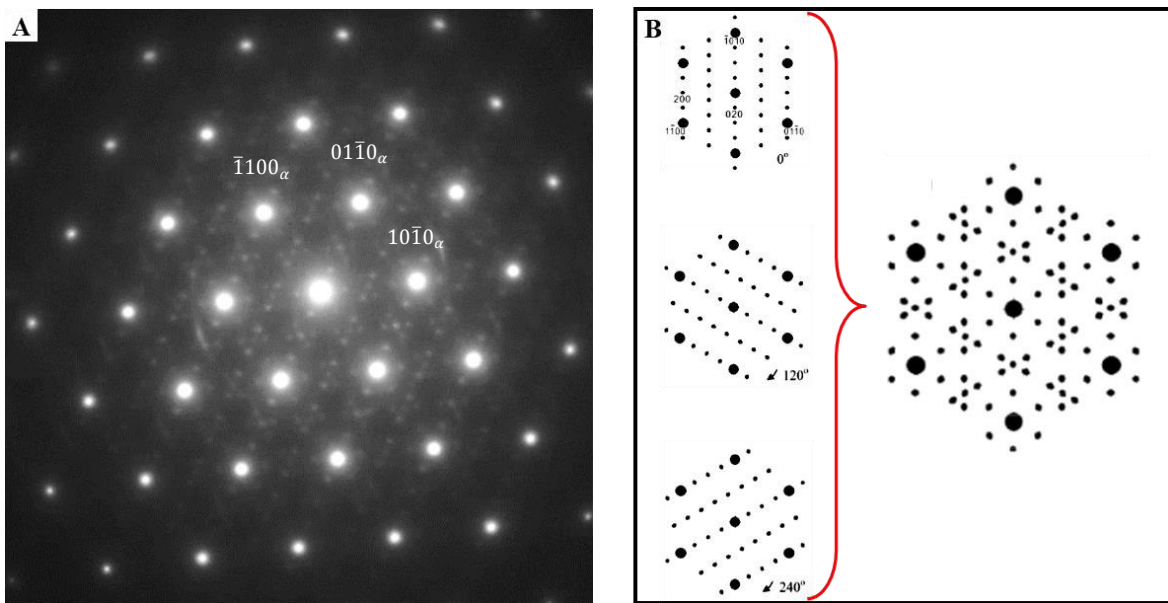


Fonte: A autora.

Ainda tratando da liga no estado do pico de envelhecimento, na Figura 35A, é apresentado o padrão de difração de porção da matriz contendo as cadeias de precipitados, como mostrado na figura anterior, orientado sob o eixo de zona  $[0001]_{\alpha}$ . Tomando por base resultados da literatura, o resultado indica, além da matriz de Mg, a existência da fase  $\beta'$ , por meio dos spots extra localizados a  $\frac{1}{4}(01\bar{1}0)_{\alpha}$ ,  $\frac{1}{2}(01\bar{1}0)_{\alpha}$  e  $\frac{3}{4}(01\bar{1}0)_{\alpha}$ , ou seja, com três variantes em torno do eixo de zona  $[0001]_{\alpha}$ . Segundo Gao *et al.* (2006), conforme

apresentado na Figura 35B, que esquematiza o padrão de difração no eixo de zona  $[0001]_{\alpha}$  para a matriz e fase  $\beta'$  superpostos, tal padrão é resultante da combinação dos padrões de três modos de orientação simétrica da fase  $\beta'$  na zona  $[0001]_{\alpha}$ , com angulações entre si de  $120^{\circ}$  e  $240^{\circ}$ .

Figura 35 – A) Padrão de difração para uma porção da matriz de Mg contendo cadeias de precipitados orientado sob o eixo de zona  $[0001]_{\alpha}$ . B) Padrão de difração esquemático para a matriz de Mg e fase metaestável  $\beta'$  superpostos, mostrando que o último padrão é resultado da combinação dos padrões contendo fase  $\beta'$  em três diferentes angulações entre si.

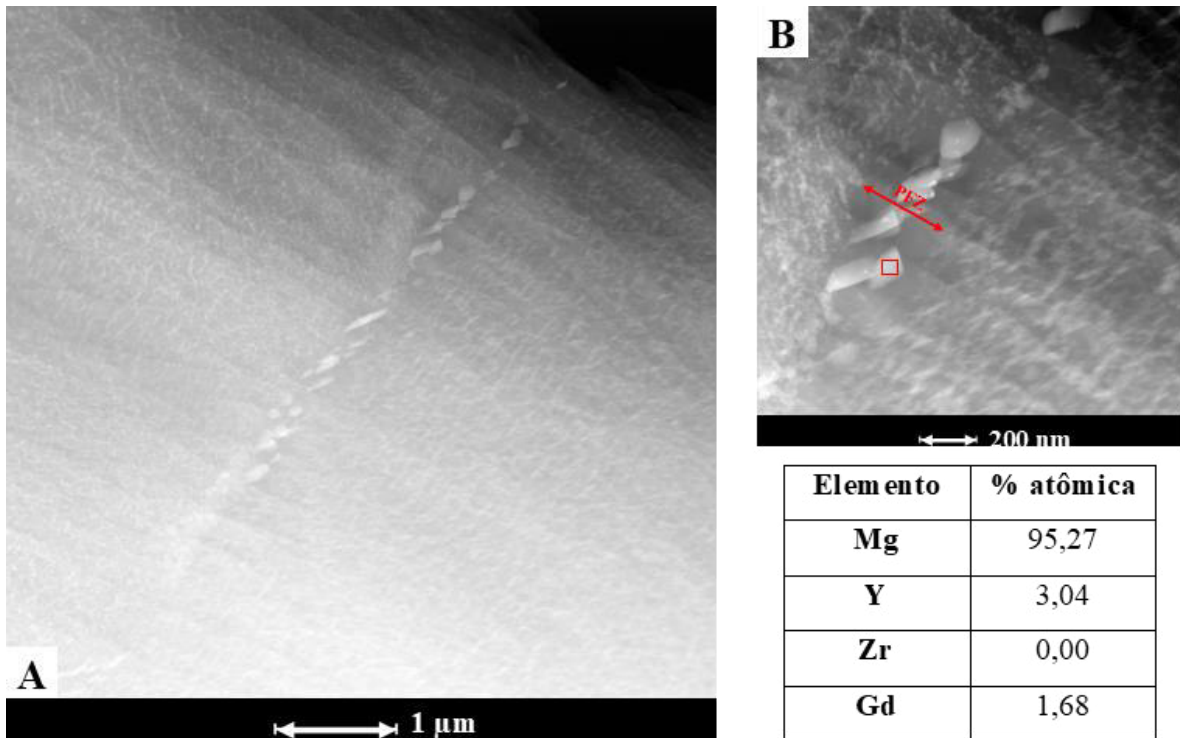


Fonte: A) A autora. B) Adaptado de Gao *et al.* (2006).

Na Figura 36, a seguir, nota-se uma série de precipitados alinhados em um contorno de grão na liga no estado do pico de envelhecimento. A composição de um dos precipitados é apresentada junto à Figura 36, a qual mostra-se muito semelhante à composição das cadeias de precipitados nanométricos apresentadas na Figura 34.

Acredita-se que a região em torno do contorno de grão, mostrada em ampliação na Figura 36B, possa se tratar de uma zona livre de precipitados (*Precipitate Free Zone*, ou PFZ), já que a região ao redor da banda de precipitados parece ser livre das cadeias de precipitados nanométricos (indicada pela seta na Figura 36B). Pelo fato de o contorno de grão tratar-se de um sítio preferencial para a nucleação, acredita-se que possa ter ocorrido uma depleção de solutos em torno do contorno, favorecendo a precipitação e crescimento da banda precipitados de tamanhos maiores ao longo do contorno de grão e a formação da PFZ em torno da região.

Figura 36 – Precipitados alinhados em um contorno de grão na liga envelhecida por 200 h. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.



Fonte: A autora.

## 6.2.2 Propriedades mecânicas

São apresentados na Tabela 13 resultados de dureza, limite de escoamento, limite de resistência e alongamento à fratura da liga em todos os estados. A tensão no limite de escoamento foi estabelecida a partir do traço, a 0,02% de alongamento, de uma linha paralela à região elástica das curvas.

Ao analisar os dados apresentados na Tabela 13, é possível verificar que, de forma geral, com a rota de processamento executada, a liga teve suas propriedades mecânicas otimizadas. Além disso, no estado de pico de envelhecimento (liga envelhecida a 200°C por 200 h), não foi observado efeito considerável da textura sobre as propriedades mecânicas do material, já que os resultados de limite de resistência e alongamento à fratura são semelhantes para corpos de prova ensaiados tanto na direção de laminação quanto a 45° da direção de laminação.

Tabela 13 – Propriedades mecânicas da liga em diferentes condições.

Condição	Dureza $\pm \sigma$ (HV <sub>0,1</sub> )	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento à fratura (%)
Bruta de fusão	67,0 $\pm$ 4,0	160	199	9
Homogeneizada	63,5 $\pm$ 4,0	110	161	7
Laminada a quente (tensão na direção de laminação)	77,0 $\pm$ 3,5	208	244	8
Envelhecida 200°C – 200 h (tensão na direção de laminação)	96,2 $\pm$ 3,2	210	272	8
Envelhecida 200°C – 200 h (tensão a 45° da direção de laminação)		245	287	9

Fonte: A autora.

Com relação à variação da dureza, obteve-se considerável elevação após a execução das etapas de laminação a quente e, especialmente, tratamento térmico de envelhecimento. Além disso, o mesmo pode ser verificado para o limite de escoamento e limite de resistência da liga. No caso da liga laminada a quente, supõe-se que a formação de maclas de deformação e a recristalização (ainda que parcial) ocorrida tenham contribuído para tal resultado. Já no estado final de processamento (liga no estado de pico de envelhecimento), a melhoria de propriedades mecânicas (aumento de dureza, limite de escoamento e limite de resistência) pode ser atribuída à formação da fase metaestável  $\beta'$ , que tem sido apontada como a principal responsável pelo aumento de limite de escoamento e de resistência em ligas do sistema Mg-Y-Gd-Zr envelhecidas ((ANYANWU; KAMADO; KOJIMA, 2001b, 2001a; GAO; CHEN; HAN, 2009b; CHEN et al., 2014).

Comparando-se os resultados de propriedades mecânicas da liga em estudo com resultados descritos na literatura, observa-se que, com relação a propriedades mecânicas, a liga objeto de estudo após a execução da rota de processamento termomecânico proposta, apresentou resultados semelhantes às ligas da série WE apresentadas na Tabela 1, especialmente se comparada à liga comercial. Em comparação com os resultados obtidos por Nodooshan *et al.* (2014), verifica-se que os resultados do presente estudo, em termos de

dureza, limite de escoamento e limite de resistência, se equiparam às duas ligas de menor teor de elementos terras raras propostas pelos autores (ver Tabela 8). Supõe-se que uma forma de otimizar, ainda mais, as propriedades da liga objeto de estudo seria efetuar a adição de maiores teores de elementos terras raras. Entretanto, tendo em vista que o foco do presente estudo consistia no desenvolvimento de uma liga potencial para aplicações biomédicas, tal ação é dificultada. Isso porque os níveis aceitáveis de elementos terras raras no organismo humano não são ainda bem estabelecidos, necessitando-se de mais estudos acerca da biocompatibilidade desses elementos.

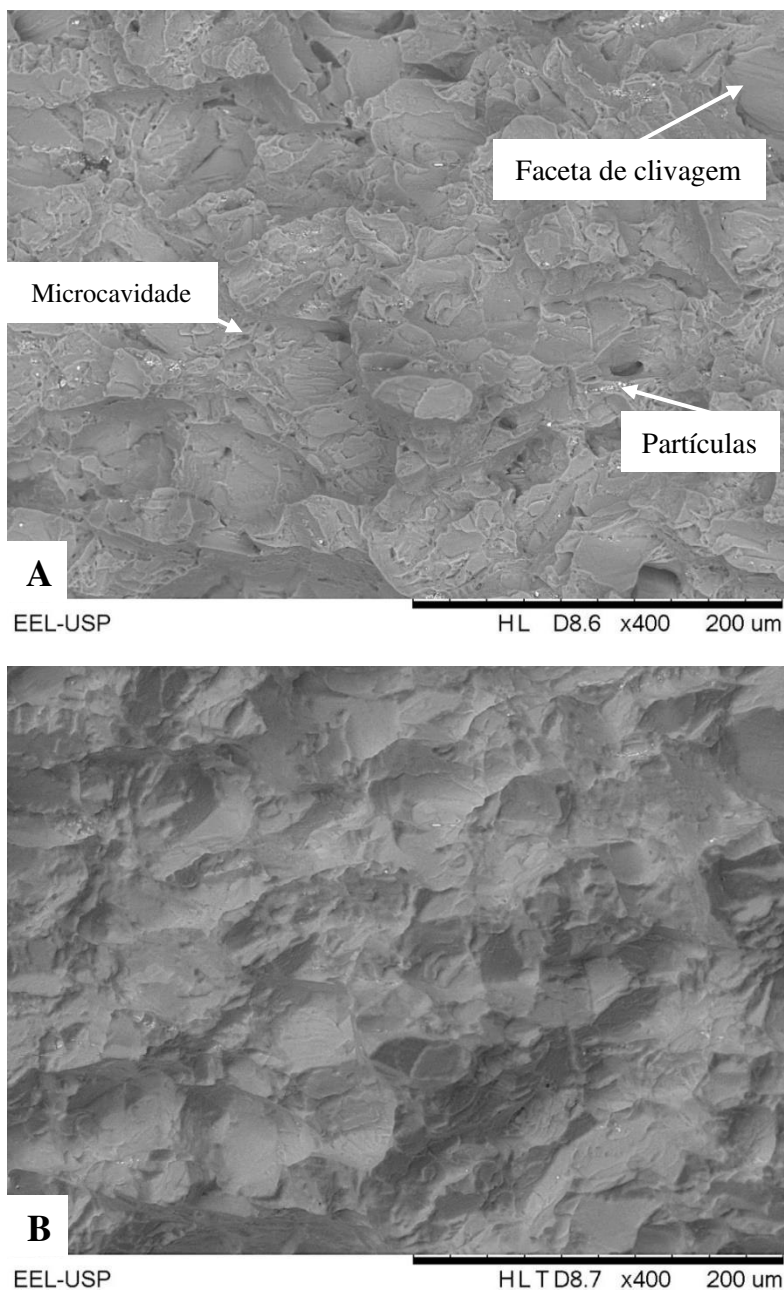
Em comparação com os resultados obtidos por Gao, Chen e Han (2009b), apresentados na Tabela 9, que avaliaram os efeitos do processamento térmico na liga Mg-8,57Gd-3,72Y-0,54Zr (% massa), verifica-se, mais uma vez, resultados inferiores de propriedades mecânicas obtidos por meio do presente estudo, mesmo a liga apresentada pelos autores não sendo submetida a processamento mecânico. Novamente, é importante destacar a possível influência da diferença de composição entre as ligas, já que a liga Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr (% massa) possui teor inferior de elementos terras raras. Além disso, observou-se, que a liga objeto deste estudo não apresentou considerável redução de alongamento à fratura ao longo das etapas de processamento, diferentemente do resultado obtido por Gao, Chen e Han (2009b), em que a liga experimental considerável redução desta propriedade em seu estado final de processamento. Essa manutenção do alongamento à fratura, apesar do aumento de resistência, é um resultado muito interessante para aplicações biomédicas, já que para determinados fins, é desejado alongamento superior a 10% (DING, 2016).

Nas Figuras 37 e 38 são apresentadas micrografias da região central da superfície de fratura da liga envelhecida, na condição de pico de envelhecimento, obtida via microscopia eletrônica de transmissão. As superfícies de fratura visualizadas nas micrografias da Figura 37 referem-se a um corpo de prova ensaiado na direção de laminação e na Figura 38, a um corpo ensaiado a 45° da direção de laminação.

Em ambos os casos, o aspecto da superfície de fratura foi semelhante, apresentando facetas de clivagem e microcavidades (*dimples*). As facetas de clivagem indicam a ocorrência de fratura transgranular por meio de planos cristalográficos específicos (planos de clivagem) e caracterizam fratura frágil do material. O aspecto facetado fica evidente na Figura 37B e Figura 38B, que apresentam a topografia das superfícies de fratura. As microcavidades, por sua vez, são resultantes da nucleação e coalescimento de vazios. Sua coexistência com as facetas de clivagem dão indícios de que a fratura da liga na condição de

pico de envelhecimento se deu envolvendo dois micromecanismos de fratura, em modo de quase-clivagem, independentemente da direção de laminação prévia do material. Nas superfícies de fratura de ambos os corpos de prova, verificou-se, ainda, a presença de finas partículas (em coloração clara na Figura 37A e Figura 38A), possivelmente, tratando-se dos finos precipitados dispersos na matriz de solução sólida de magnésio existentes nesta condição.

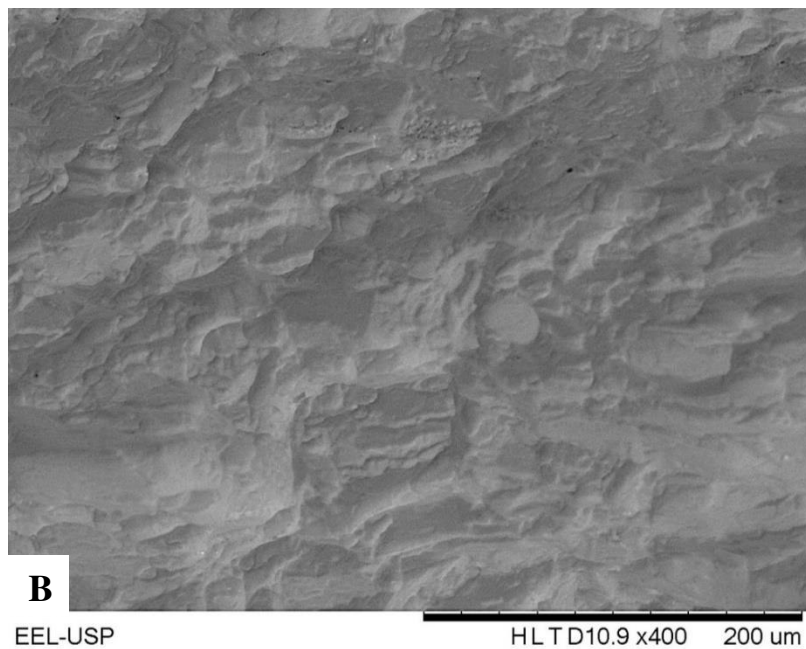
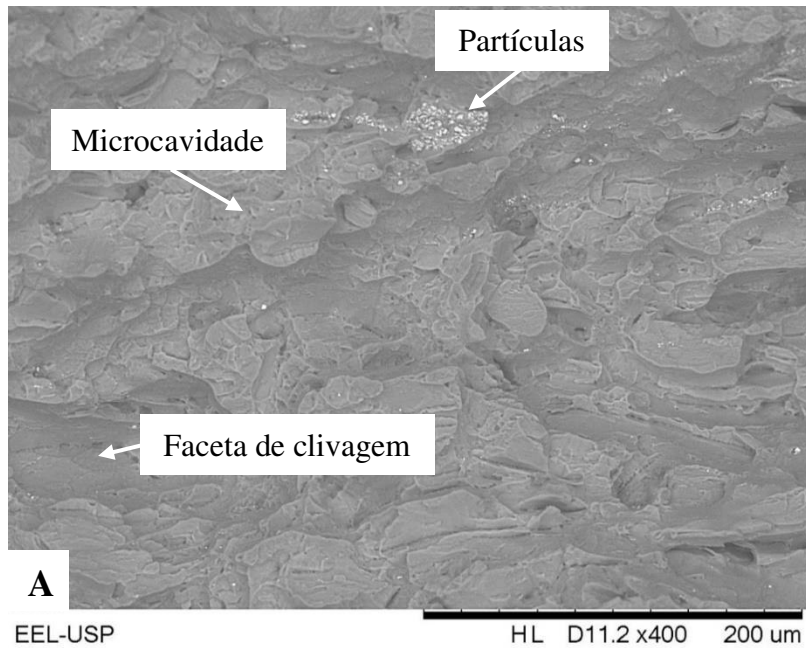
Figura 37 - Superfície de fratura de corpos de prova de ensaio de tração da liga envelhecida a 200°C por 200 h. Ensaio realizado na direção de laminação; ambas representam a mesma região, sendo obtidas via: A) modo de informação composicional e B) modo de informação topográfica.



Fonte: A autora.



Figura 38 - Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de corpos de prova de ensaio de tração da liga envelhecida a 200°C por 200 h. Ensaio realizado a 45° da direção de laminação; ambas representam a mesma região, sendo: A) obtida via modo de informação composicional e B) obtida via modo de informação topográfica.



Fonte: A autora.

## 7 CONCLUSÕES

Por meio do estudo realizado em torno da liga Mg-4,8Y-2,8Gd-0,7Zr (% massa):

- a) foram definidas como condições adequadas para o tratamento térmico de homogeneização a temperatura de 525°C por tempo de 12 h;
- b) foram definidas como condições adequadas para o tratamento térmico de envelhecimento a temperatura de 200°C por tempo de 200 h, atingindo o pico de envelhecimento;
- c) verificou-se a formação de finos precipitados, predominantemente em formato cuboide, nas diversas etapas de processamento, sendo que, na condição final, além destes, verificou-se a existência de fase metaestável  $\beta'$ ;
- d) após a determinação de propriedades mecânicas fundamentais da liga, a partir de ensaios de tração e dureza, verificou-se considerável melhoria de propriedades mecânicas na condição final de processamento, atribuída, principalmente, à precipitação de fase metaestável  $\beta'$ ;
- e) em termos de propriedades mecânicas, concluiu-se que a liga no estado final de processamento, de dureza 96,2 HV<sub>0,1</sub>, limite de escoamento 245 MPa, limite de resistência 287 MPa e alongamento à fratura 9%, apresentou valores de propriedades mecânicas semelhantes à liga comercial Magnezix<sup>®</sup> e ligas da série WE apresentadas na literatura.

## REFERÊNCIAS

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, Nov. 2016.

ANYANWU, I. A.; KAMADO, S.; KOJIMA, Y. Aging characteristics and high temperature tensile properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys. **Materials Transactions**, v. 42, n. 7, p. 1206–1211, 2001a.

ANYANWU, I. A.; KAMADO, S.; KOJIMA, Y. Creep properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys. **Material Transactions**, 2001b.

BIOTRONIK. **Magmaris - Scaffold coronário de magnésio reabsorvível de eluição de sirolimus**. Disponível em: <https://www.biotronik.com/pt-pt/products/coronary/magmaris>. Acesso em: 02 fev. 2019.

CHANG, J. *et al.* Investigation of the corrosion for Mg-xGd-3Y-0.4Zr (x = 6, 8, 10, 12 wt%) alloys in a peak-aged condition. **Corrosion Science**, v. 50, n. 1, p. 166–177, 2008.

CHEN, Z. Bin *et al.* Effect of rolling passes on the microstructures and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zr alloy sheets. **Materials Science and Engineering A**, v. 618, p. 232–237, 2014a.

CHEN, J. *et al.* Mechanical properties of magnesium alloys for medical application : a review. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 87, p. 68–79, Sept. 2018.

CHEN, Y. *et al.* Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 11, p. 4561–4573, Nov. 2014b.

DING, Y.; WEN, C.; HODGSON, P.; LI, Y. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 25, 2015.

DING, W. Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation biomaterials. **Regenerative Biomaterials**, v. 3, n. 2, p. 79–86, 2016.

FATEMI, S. M.; ALIYARI, S.; MIRE SMAEILI, S. M. Dynamic precipitation and dynamic recrystallization during hot deformation of a solutionized WE43 magnesium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 762, June 2019.

GAO, L.; CHEN, R. S.; HAN, E. H. Solid solution strengthening behaviors in binary Mg-Y single phase alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1–2, p. 234–240, 2009a.

GAO, L.; CHEN, R. S.; HAN, E. H. Microstructure and strengthening mechanisms of a cast Mg-1.48Gd-1.13Y-0.16Zr (at.%) alloy. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 16, p. 4443–4454, 2009b.

GAO, L.; CHEN, R. S.; HAN, E. H. Fracture behavior of high strength Mg-Gd-Y-Zr magnesium alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 20, n. 7, p. 1217–1221, 2010.

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.

GODAVITARNE, C. *et al.* Biodegradable materials. **Orthopaedics and Trauma**, v. 31, n. 5, p. 316–320, 2017.

GU, X. *et al.* In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. **Biomaterials**, v. 30, n. 4, p. 484–498, Feb. 2009.

GU, X. N. *et al.* Magnesium based degradable biomaterials: A review. **Frontiers of Materials Science**, v. 8, n. 3, p. 200–218, 2014.

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**, v. 31, n. 1, p. 75–88, Mar. 2007.

GUPTA, U. C.; GUPTA, S. C. Sources and deficiency diseases of mineral nutrients in human health and nutrition: A review. **Pedosphere**, v. 24, p. 13–38, 2014.

HE, S. M. *et al.* Precipitation in a Mg-10Gd-3Y-0.4Zr (wt.%) alloy during isothermal ageing at 250°C. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 421, n. 1–2, p. 309–313, 2006.

HIRANO, S.; SUZUKI, K. T. Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds. **Environmental Health Perspectives**, v. 104, p. 85–95, 1996. Suppl. 1.

HONMA, T. *et al.* Chemistry of nanoscale precipitates in Mg-2.1Gd-0.6Y-0.2Zr (at.%) alloy investigated by the atom probe technique. **Materials Science and Engineering A**, v. 395, n. 1–2, p. 301–306, 2005.

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, 2009.

INMETRO. **Barreiras técnicas às exportações.** Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/barreirastecnicas/Exigencias/ue/odontologicoUE.asp>. Acesso em: 04 maio 2019.

KAMRANI, S.; FLECK, C. Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review. **BioMetals**, v. 32, n. 2, p. 185–193, 2019.

LEE, Y. C.; DAHLE, A. K.; STJOHN, D. H. The role of solute in grain refinement of magnesium. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 31, n. 11, p. 2895–2906, 2000.

LI, L.; ZHANG, X. Hot compression deformation behavior and processing parameters of a cast Mg-Gd-Y-Zr alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 3, p. 1396–1401, 2011.

LI, N.; ZHENG, Y. Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 6, p. 489–502, June 2013.

NAGELS, J.; STOKDIJK, M.; ROZING, P. M. Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty. **Journal of Shoulder and Elbow Surgery**, v. 12, n. 1, p. 35–39, 2003.

NANOMAG. **Craniomaxillofacial Applications for Bioabsorbable Magnesium.** Disponível em: <https://www.nanomag.us/applications.html>. Acesso em: 10 jun. 2020.

- NIINOMI, M. Recent metallic materials for biomedical applications. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 3, p. 477–486, 2002.
- NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 11, p. 3888–3903, Nov. 2012.
- NODOOSHAN, H. R. J. *et al.* Effect of Gd content on microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys under peak-aged condition. **Materials Science and Engineering A**, v. 615, p. 79–86, 2014.
- RADHA, R.; SREEKANTH, D. Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 5, n. 3, p. 286–312, 2017.
- REZWAN, K. *et al.* Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 27, n. 18, p. 3413–3431, 2006.
- SEITZ, J. M.; LUCAS, A.; KIRSCHNER, M. Magnesium-based compression screws: a novelty in the clinical use of implants. **JOM**, v. 68, n. 4, p. 1177–1182, 2016.
- SHEIKH, Z. *et al.* Biodegradable materials for bone repair and tissue engineering applications. **Materials**, v. 8, n. 9, p. 5744–5794, 2015.
- SOCJUSZ-PODOSEK, M.; LITYŃSKA, L. Effect of yttrium on structure and mechanical properties of Mg alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 2, p. 472–475, 2003.
- SONG, G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys. **Advanced Engineering Materials**, v. 7, n. 7, p. 563–586, 2005.
- SONG, G.; STJOHN, D. The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behaviour of magnesium-rare earth alloy MEZ. **Journal of Light Metals**, v. 2, n. 1, p. 1–16, 2002.
- STAIGER, M. P. *et al.* Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. **Biomaterials**, v. 27, n. 9, p. 1728–1734, 2006.
- STJOHN, D. H. *et al.* Grain refinement of magnesium alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36, n. 7, p. 1669–1679, 14 July 2005.
- SU, Z.; LIU, C.; WAN, Y. Microstructures and mechanical properties of high performance Mg–4Y–2.4Nd–0.2Zn–0.4Zr alloy. **Materials and Design**, v. 45, p. 466–472, 2013.
- SYNTELLIX. **The New Standard of Implants!** Disponível em: [https://www.syntellix.de/fileadmin/Downloads/Portfolio/180626\\_003\\_SYN\\_Implantatbroschuere\\_EN\\_WEB.pdf](https://www.syntellix.de/fileadmin/Downloads/Portfolio/180626_003_SYN_Implantatbroschuere_EN_WEB.pdf). Acesso em: 02 fev. 2019.
- SYNTELLIX. **Innovation & Quality.** Disponível em: <https://www.syntellix.de/en/company/made-in-germany/research-development.html>. Acesso em: 02 fev. 2019.
- TAN, L. *et al.* Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 6, p. 503–513, June 2013.
- VILABOIA, N. *et al.* In vitro biocompatibility of an ultrafine grained zirconium. **Biomaterials**, v. 28, n. 30, p. 4343–4354, 2007.

VORMANN, J. Magnesium: nutrition and metabolism. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 24, p. 27–37, 2003.

WILLIAMS, D. F. Definitions in Biomaterials. *In*: CONSENSUS CONFERENCE OF THE EUROPEAN SOCIETY FOR BIOMATERIALS, Chester, England. **Anais...** Chester, England: Elsevier, 1987.

WILLIAMS, D. F. **The Williams Dictionary of Biomaterials**. *s.l.*: Liverpool University Press, 1999.

WITTE, F. Reprint of: The history of biodegradable magnesium implants: A review. **Acta Biomaterialia**, v. 23, n. 5, p. S28–S40, 2015.

XIAO, H. C. *et al.* Hot deformation and dynamic recrystallization behaviors of Mg–Gd–Y–Zr alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 628, p. 311–318, Mar. 2015.

XU, X. *et al.* Effect of Nd on microstructure and mechanical properties of as-extruded Mg–Y–Zr–Nd alloy. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, n. 11, p. 926–934, 2017.

YANG, Y. *et al.* Annealing behavior of a cast Mg–Gd–Y–Zr alloy with necklace fine grains developed under hot deformation. **Materials Science and Engineering A**, v. 688, n. Sept. 2016, p. 280–288, 2017.

YANG, Z. *et al.* Review on Research and Development of Magnesium Alloys. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 21, n. 5, p. 313–328, 2008.

ZARANDI, F.; YUE, S. Magnesium sheet; challenges and opportunities. *In*: CZERWINSKI, F. (Ed.). **Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties**. *s.l.*: InTech, 2011.

ZHANG, F. *et al.* Precipitation processes during the peak-aged and over-aged stages in an Mg–Gd–Y–Zr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 788, p. 541–548, 2019.

ZHANG, J. *et al.* Recent developments in high-strength Mg–RE-based alloys: Focusing on Mg–Gd and Mg–Y systems. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 6, n. 3, p. 277–291, 2018.

ZHANG, X. *et al.* Corrosion behavior of Mg – Y alloy in NaCl aqueous solution. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 2, p. 169–174, 2012.

ZHENG, J. X. *et al.* Precipitation in Mg–Gd–Y–Zr Alloy: Atomic-scale insights into structures and transformations. **Materials Characterization**, v. 117, p. 76–83, 2016.

ZHENG, Y. **Magnesium alloys as degradable biomaterials**. Boca Raton: CRC Press, 2016.

ZHENG, Y. F.; GU, X. N.; WITTE, F. Biodegradable metals. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 77, p. 1–34, Mar. 2014.

ZIVIĆ, F. *et al.* The potential of magnesium alloys as bioabsorbable / biodegradable implants for biomedical applications. **Tribology in Industry**, v. 36, n. 1, p. 67–73, 2014.