

# CARACTERIZAÇÃO DE LIGA MAGNÉSIO-ZINCO-CÁLCIO OBTIDA POR FUSÃO INDUTIVA EM COBERTURA DE SAIS ALCALINOS \*

*Márcio Teodoro Fernandes<sup>1</sup>*

*José Adilson de Castro<sup>2</sup>*

*Anderson Vergílio de Queiroz<sup>3</sup>*

*Leonardo Martins da Silva<sup>4</sup>*

*Evaldo Diniz Dias<sup>5</sup>*

*Jorge Alberto de Medeiros Carvalho<sup>6</sup>*

*Mayara Lisboa Santos<sup>7</sup>*

*Priscila Sousa Nilo<sup>8</sup>*

## Resumo

Ligas à base de magnésio têm recebido atenção especial nos últimos anos para aplicação em materiais biomédicos, devido principalmente a resistência mecânica e a densidade que se assemelham aos tecidos ósseos, a biocompatibilidade e as características de bioabsorção que possuem. Entretanto, para aplicação como material biomédico, as ligas de magnésio necessitam superar desafios como o controle da biocorrosão aliados a suas características mecânicas. Neste campo, processos termomecânicos são utilizados para o mapeamento das variações das taxas de corrosão em função das microestruturas obtidas (propriedades mecânicas). Esse estudo teve como objetivo a fusão de uma liga Mg-Zn-Ca, que será utilizada como material de partida para investigação das variações das taxas de corrosão em fusão do tratamento termomecânico e também se abordou a caracterização da liga obtida no estado bruto de fusão e um posterior recozimento. A liga foi fundida em um forno de indução de alta potência (300 KW) em cadinho de carbetto de silício em cobertura de sais (cloretos e fluoretos de metais alcalinos) e resfriada ao ar, em seguida foi submetida a um recozimento a 400 °C durante 10 horas. A caracterização consistiu na medição de dureza (Vickers), classificação do tamanho de grão (ASTM), cálculo da fração volumétrica (Image J) e classificação da morfologia da segunda fase. As amostras apresentaram grãos equiaxiais com tamanho 4 e 5 ASTM, frações volumétrica de 5,22 e 1,04% de segunda fase, esferoidizada posicionada preferencialmente nos contornos dos grãos e dureza de 49,83 e 42,49 HV com fundida e recozida respectivamente. A adição de elementos de liga Mg e Zn proporcionou um acréscimo de dureza e surgimento de uma segunda fase que foram minimizadas com o tratamento de recozimento o que comprova a interação entre fração volumétrica da segunda fase, tamanho de grão e propriedades mecânicas.

**Palavras-chave:** Liga de magnésio, Adição de cálcio, adição de zinco, recozimento liga de magnésio, biocompatível..

## CHARACTERIZATION OF MAGNESIUM-ZINC ALLOY OBTAINED BY INDUCTIVE FUSION IN COVER OF ALKALINE SALTS

### Abstract

Magnesium based alloys have received special attention in recent years for use in biomedical materials, mainly due to the strength and density that resemble the bone tissue, biocompatibility and bioabsorption features its have. However , for use as a

biomedical material, magnesium alloys need to overcome challenges such as controlling bio corrosion combined with its mechanical characteristics . In this field , thermo-mechanical processes are used for mapping the changes in corrosion rates depending on the microstructures obtained ( mechanical properties ). This study aimed to fusion of a Mg- Zn-Ca alloy to be used as starting material for the investigation of changes in corrosion rates in fusion of thermomechanical treatment and also addressed the characterization of the alloy obtained in raw fusion and a subsequent annealing. The alloy was melted in a high-power induction furnace (300 kW) within the silicon carbide crucible in salt coverage (chlorides and fluorides of alkali metals) and cooled in air, and then was subjected to annealing at 400 ° C for 10 hours. The characterization was the hardness measurement (Vickers) , classification of grain size (ASTM ) , calculating the volume fraction (Image J) and the second phase morphology classification . Samples showed equiaxial grains of size 4 and 5 (ASTM), a phase volumetric fractions of 5.22 and 1.04 % , a second phase spheroidized and positioned preferably at the grain boundaries and hardness (HV) with 49.83 and 42.49 as cast and annealed respectively. The addition of Mg and Zn alloying elements provided an increase in hardness and the appearance of a second phase were minimized by annealing treatment which proves the interaction volume fraction of the second phase, grain size and mechanical properties.

**Keywords:** magnesium alloy , calcium addition , zinc addition , magnesium alloy annealing,biocompatible..

- 1 *Engenheiro Metalurgista, Doutorando em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Brasil.*
- 2 *Engenheiro Metalurgista, Ph.D, Professor Adjunto, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Brasil.*
- 3 *Doutorando em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Brasil.*
- 4 *Pós-Doutorando em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Brasil.*
- 5 *Engenheiro Mecânico, Mestrando em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Brasil.*
- 6 *Doutorando em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Brasil*
- 7 *Mestranda em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Brasil*
- 8 *Doutoranda em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, Brasil.*

## INTRODUÇÃO

Anualmente milhões de pessoas sofrem fraturas ósseas causadas por acidentes ou doenças, os tratamentos demandam a intervenção de materiais externos para que a recuperação completa seja alcançada. Esses biomateriais estão em demanda crescente, existindo uma maior necessidade de estudos que se dediquem a investigar os fenômenos que os originam. As ligas à base de magnésio, que são biocompatíveis, bioabsorvíveis e possuem características mecânicas similares ao tecido ósseo, tabela 1 [1]. A importância da utilização de um material que possa ser absorvido pelo organismo em um processo cirúrgico se sustenta pelo fato de que, após a recuperação de fraturas, faz-se necessária uma segunda intervenção cirúrgica que é extremamente inconveniente ao paciente, que já está passando por um tratamento desgastante e oneroso aos sistemas de saúde. E ainda, por vezes, os implantes permanentes podem causar inflamações ou até mesmo rejeição [2].

A fusão das ligas de magnésio exige cuidados especiais pois o magnésio possui uma grande afinidade química com o oxigênio, portanto deve-se executar a fusão com uma proteção da superfície do banho que poderá ser de argônio [3], SF<sub>6</sub> em mistura com CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> e ainda com uma cobertura em banho de sais [1], em forno com aquecimento por resistência elétrica [4] ou por indução [1]. Pode-se utilizar cadinhos de grafite, ferro fundido ou aço estrutural para fusão da liga, com o cuidado da completa remoção dos óxidos do cadinho de aço.

Ligas à base de magnésio como um novo tipo de material biomédico têm atraído cada vez mais atenção devido às suas vantagens únicas, como extremamente baixo módulo de Young, baixa densidade, boa ductilidade e resistência mecânica, excelente biocompatibilidade e biodegradabilidade [5] [6].

A literatura apresenta diversos sucessos em estudos de ligas a base de magnésio biocompatíveis. Os fenômenos que envolvem o comportamento dessas ligas relacionado a biocorrosão e bioabsorção foi abordado por Harpreet S. Brar et al. (2009), Witte F. et al (2009), L. B. Tong (2009), Petra Gunde (2010), Gabriela Danez (2011), e, recentemente, Ian Stone et al.(2013), J Li e Y. Huang (2014), Yu Lu (2014), Olga Kulyasova et al. (2014).

O presente trabalho integra um amplo estudo de execução da tese de doutorado, que objetiva a investigação das variações das propriedades biocorrosivas, de liga Mg-Zn, correlacionadas com as microestruturas obtidas através de tratamentos termomecânicos. Sendo assim, o objetivo desse trabalho é obter o material de partida a partir de lingotes metálicos comerciais e executar a caracterização com relação a microestrutura (microscopia óptica), e propriedade mecânica (dureza Vickers).

Os resultados obtidos nos processos de fusão serão utilizados para serem para variação da composição química da liga Mg-Zn-Ca, e a caracterização microestrutural será utilizada para correlacionar tamanho de grão, fração da segunda fase, morfologia, taxa de degradação, evolução de hidrogênio e propriedades mecânicas obtidas.

.

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1. Carga de Fusão

O Magnésio metálico foi recebido da empresa RIMA Industrial em lingote com 8 Kg de magnésio que foi fatiado no sentido longitudinal no laboratório da graduação da EEIMVR-UFF. Foi analisado e obteve-se a composição química com percentual de 99,83 de magnésio. Conforme tabela 1.

**Tabela 1** – Composição Química do Lingote de magnésio.

Elemento	Mg	Mn	Fe	Al	Cr	Pb
% Massa	98,8300	0,1303	0,0145	0,0051	0,0016	0,0001

O Zinco metálico foi cedido pela empresa FNF - FUNDIÇÃO DE NÃO FERROSOS em forma de lâminas. O fornecedor analisou a composição química, com espectrômetro manual NITON obteve um percentual de 99,50% de Zinco e 0,14 de Fe.

O Cálcio metálico foi recebido da empresa importadora TED Metais. Trata-se 406 g cálcio metálico, conforme figura 1. O fornecedor enviou o certificado da composição química apresentada na Tabela 2 com 98,85% de cálcio.

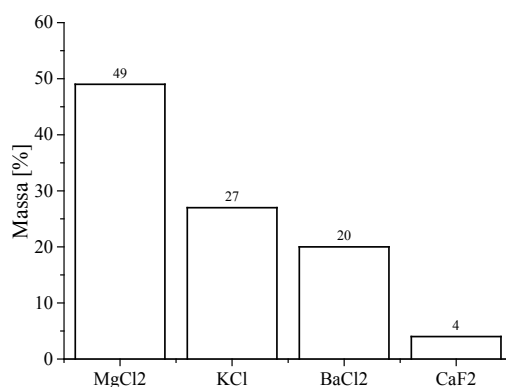


**Figura 1** – Cálcio metálico da empresa TED Metais, 406 gramas, AUTOR.

**Tabela 2** – Composição Química do Cálcio

Elemento	Ca	Mg	Mn	Cu	Fe	Si
% Massa	98,8500	0,3600	0,0240	0,01001	0,0060	0,0050

Para proteção do banho metálico utilizou uma mistura de sais alcalinos composta por  $MgCl_2$ ,  $KCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaF_2$ , seguindo as proporções em massa apresentadas na Figura 2.



**Figura 2** – Sais de proteção do banho metálico de magnésio, AUTOR.

Foi preparada uma carga metálica, com 321 g, composta por magnésio, zinco e cálcio objetivando-se uma liga MZ30 (3% de Mg e Ca menor que 1%) conforme Tabela 3. A carga metálica foi inserida em cadinho de carbetto de silício e coberta com uma carga salina, com 138 g, com finalidade de se obter uma proteção do banho metálico, Tabela 4 e Figura 3.

**Tabela 3 – Carga metálica para fusão da liga Mg-Zn-Ca, AUTOR.**

Elemento	Magnésio	Zinco	Cálcio
Massa [g]	308	9,8	3,2

**Tabela 4 - Carga salina para fusão da liga Mg-Zn-Ca, [7].**

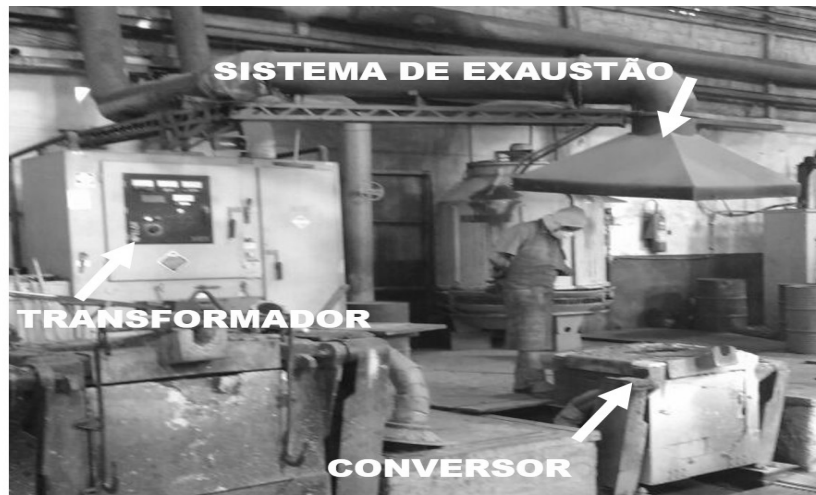
Sal	MgCl <sub>2</sub>	KCl	BaCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>
Massa [g]	68,6	37,8	28,0	5,6



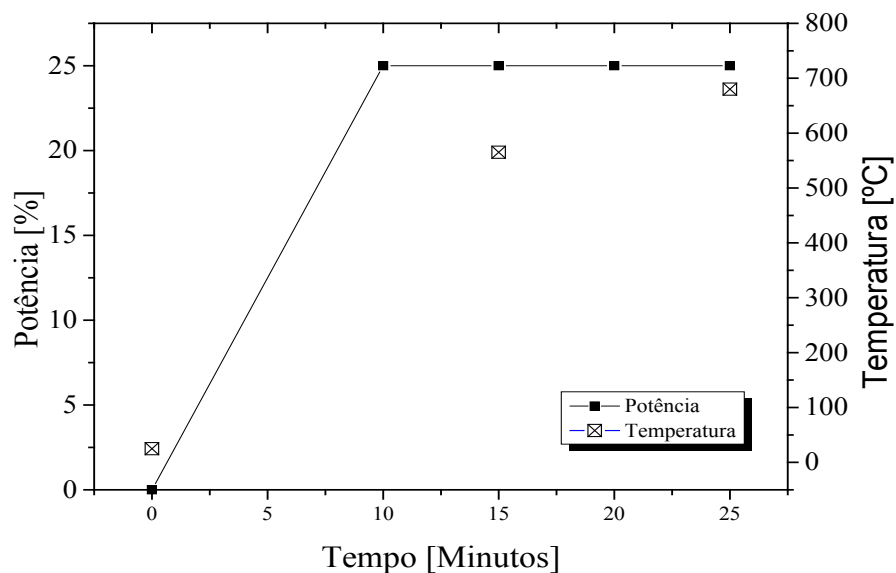
**Figura 3 – Carga metálica e salina em cadinho de carbetto de silício, AUTOR.**

## 2.2. Fusão e Obtenção da Amostra

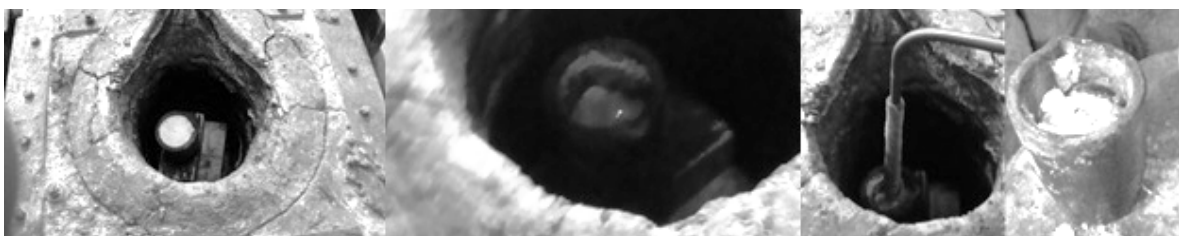
Após a preparação da carga, o cadinho foi levado ao forno de fusão a indução de modelo Pillar MK8 300KW, 1200 Hz, equipamento composto, basicamente, por conversor e transformador conforme Figura 4, na Empresa FNF - Fundação de Não Ferrosos, situada na cidade de Barra Mansa. O cadinho foi inserido no interior do forno e aplicada uma curva de potência de acordo com a Figura 5. Foram coletadas duas temperaturas a 15 minutos do início, 565 °C, e aos 25 minutos, 680 °C, quando se foi desligada a potência. O cadinho foi retirado do forno e o lingote resultante foi resfriado ao ar, conforme Figura 6.



**Figura 4** – Forno de fusão a indução de modelo Pillar MK8 300KW, FNF – Fundição de Não Ferrosos, AUTOR.

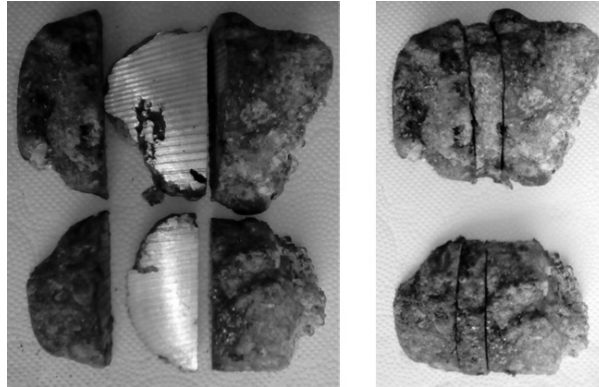


**Figura 5** – Curva de potência e temperatura em função do tempo na fusão, AUTOR.



**Figura 6** – Posicionamento, fusão, medição de temperatura e resfriamento ao ar da liga Mg-Zn-Ca na fusão, AUTOR.

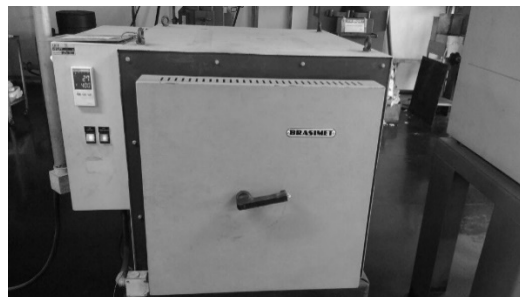
O lingote metálico foi retirado do cadinho e pesado. Trata-se de lingote com 287 g da Liga Mg-Zn-Ca, que foi fatiado no sentido longitudinal laboratório da graduação da EEIMVR-UFF, para execução das caracterizações, conforme Figura 7.



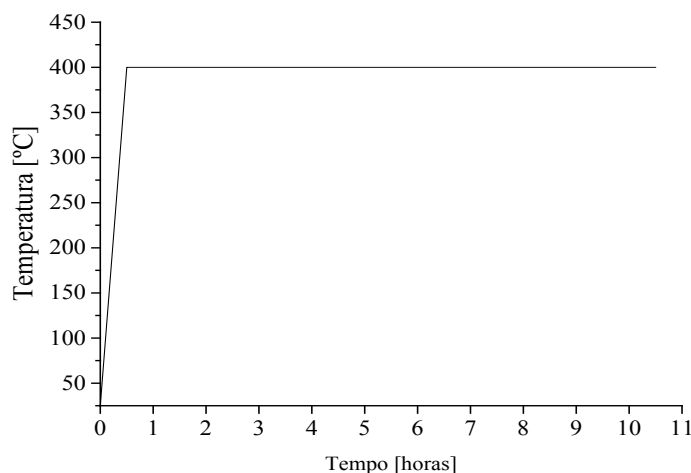
**Figura 7** – Amostra da liga Mg-Zn-Ca e detalhe do corte para caracterização metalográfica e de propriedades mecânicas, AUTOR.

### 2.3 Recozimento da Amostra

Após fusão uma amostra da parte central foi retirada para tratamento térmico de recozimento de 10 horas a temperatura de 400 °C, com objetivo de homogeneizar a microestrutura bruta de fusão. Foi utilizado o forno 11, BRASIMET MODELO R 250 5 - 5 kW, do laboratório de tratamento térmico da EEIMVR – UFF, Figura 8. A amostra foi depositada em um compartimento de aço envolvida em grafite, enfornada e seguiu a curva de tratamento segundo a Figura 9.



**Figura 8** - Forno 11, BRASIMET MODELO R 250 5 - 5 kW, do laboratório de tratamento térmico da EEIMVR – UFF, AUTOR.



**Figura 9** – Curva de tratamento térmico pós fusão em forno BRASIMET R 250 5, AUTOR.

## 2.4 Metalografia

Para lixamento da amostra foram utilizadas lixas de carbetto de silício (SiC), na preparação inicial da superfície em sequências #400, #800, #1200 e #2500, em lixadeiras semiautomáticas por via úmida. Foi adotado o procedimento de lavar a amostra em água corrente e girar a amostra, em 90° a cada troca de granulometria de lixa.

Politrizes rotativas semiautomáticas serão utilizadas para polimento através de pano de feltro e abrasivo polidor de pasta de diamante em granulometrias de 3 -7 e < que 1 µm. As amostras foram polidas em movimentos circulares contrários a direção de rotação do pano/etanol e lavadas a cada mudança de granulometria, com etanol. Após preparação as amostras foram submetidas ao ataque químico seguindo a Tabela 5.

**Tabela 5 – Ataques químicos para preparação metalográfica, adaptada [3].**

Liga – Processo de Obtenção	Reagente	Tempo de Imersão
Mg Puro	3% de ácido Nítrico + 97% de Etanol	~ 10 s
Mg-Zn-Ca - Fundida	3% de ácido Nítrico + 97% de Etanol	~ 20 s
Mg-Zn-Ca – Tratamento Térmico	3% de ácido Nítrico + 97% de Etanol	~30 s

## 2.5 Cálculo da Fração Volumétrica da Segunda Fase

As amostras foram fotografadas, com aumento de 50 vezes no microscópio NIKON LV150 após ataque químico no laboratório de metalografia da graduação da EEEMVR-UFF e foram processadas no programa denominado de Image J. Foram retidas 10 fotos para cada amostra e calculadas as frações volumétricas da segunda fase e com os resultados foram calculadas as médias, desvio padrão e o erro padrão para cada tratamento.

## 2.6 Medição do Tamanho de Grão ASTM

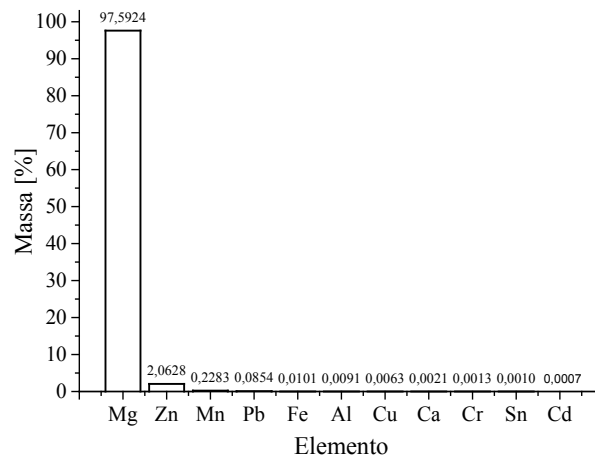
As amostras fotografadas foram submetidas a análise de medição de tamanho de grão segundo a norma ASTM E112, na metodologia de contagem. Os resultados foram interpretados e as granulometrias foram classificadas segundo o método.

# 3 Resultados e Discussão

## 3.1 Liga Obtida

A Figura 10 apresenta a composição química obtida como resultado da fusão por indução. A carga metálica foi formada com 1% de Ca e 3 % de Zn, como se pode observar a liga resultante apresentou 0,0021% de Ca e 2,06% de Zn.

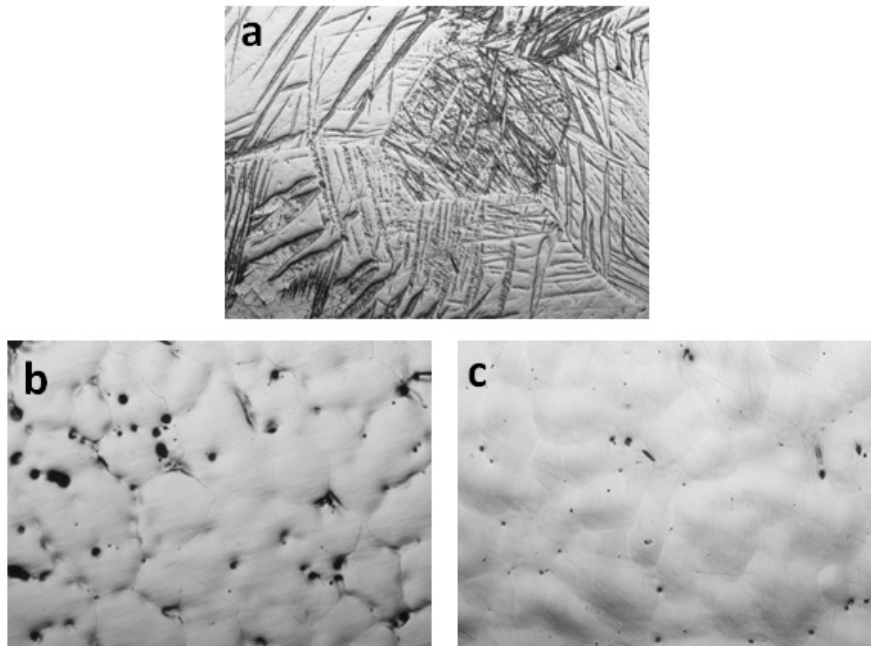




**Figura 10** – Composição química da liga obtida por fusão a indução, AUTOR.

### 3.2 Microestrutura do Lingote de Magnésio, Liga Fundida e Liga Recozida

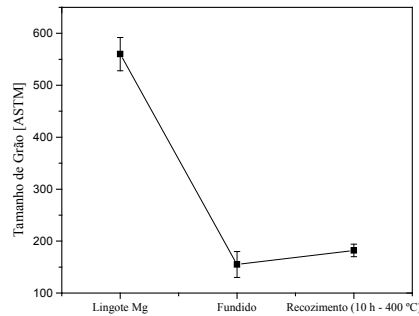
A Figura 11 apresenta a metalografia das amostras em aumento de 50 vezes nos estados como lingote de magnésio, da liga fundida e liga recozida. Como se pode observar na Figura 11 a) lingote de magnésio, apresenta uma fase única ( $\alpha$ -Mg) com tamanho de grão elevado, 560  $\mu\text{m}$ , na Figura 11 b) liga fundida apresenta duas fases uma matriz ( $\alpha$ -Mg) e uma segunda fase esferoidizada alojada preferencialmente no contorno de grão, com tamanho 168  $\mu\text{m}$ , na Figura 11 c) Liga Recozida apresenta duas fases uma matriz ( $\alpha$ -Mg) e uma segunda fase esferoidizada alojada preferencialmente também no contorno de grão, com tamanho 168  $\mu\text{m}$ .



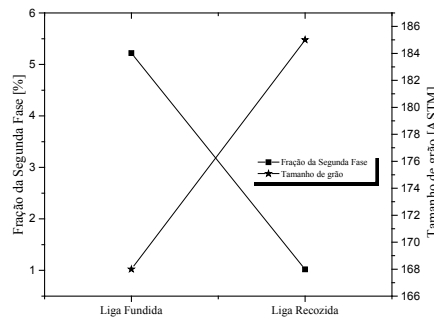
**Figura 11** – Microscopia óptica (50x) do lingote de magnésio (a), liga fundida (b) e liga recozida (c), AUTOR.

O tamanho de grão foi reduzido com adição de elementos de liga ao lingote de magnésio, comparado com a liga fundida e a liga recozida. Houve um aumento do tamanho de grão comparando-se a liga fundida com a liga recozida Figura 12, devido ao tratamento de recozimento.

Houve um aumento do tamanho de grão ASTM com o recozimento da liga fundida de 168 para 185  $\mu\text{m}$  e uma redução da fração volumétrica de  $5,22 \pm 0,73\%$  para  $1,04 \pm 0,08\%$  conforme figura 13, resultado do tratamento térmico que dissolveu a segunda fase.



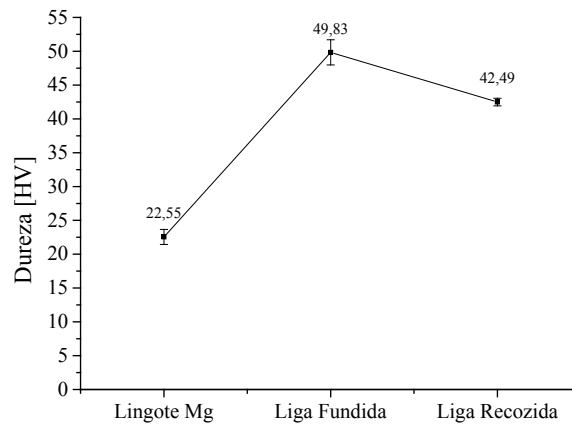
**Figura 12** - Tamanho de grão ASTM E112 do lingote de Mg, liga fundida e liga recozida, AUTOR.



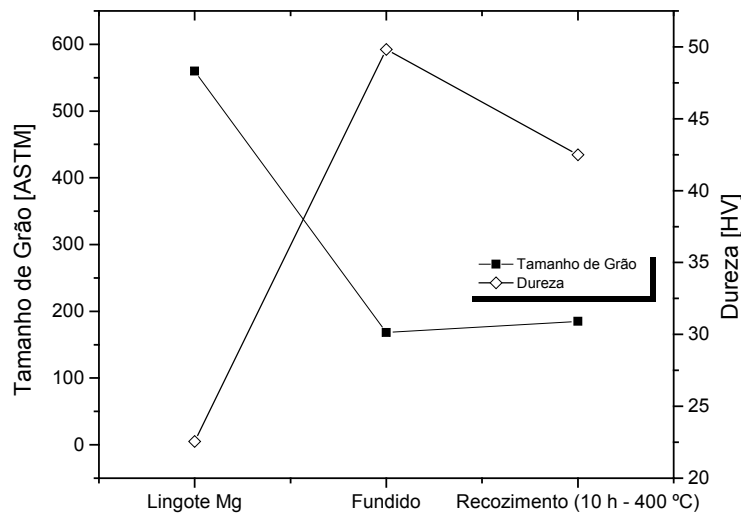
**Figura 13** – Fração da segunda fase e tamanho de grão em função do tratamento de recozimento submetido a liga fundida, AUTOR.

### 3.3 Dureza Vickers

Observa-se claramente, na Figura 14, o aumento da dureza do lingote de Mg,  $22,55 \pm 1,11$  HV, comparando o com a liga fundida,  $49,8355 \pm 1,86$  HV e a liga recozida  $42,49 \pm 0,56$  HV. E ainda uma queda da dureza comparando-se a liga fundida e a liga recozida. Pode-se observar também que com o decréscimo do tamanho de grão do tamanho existe acréscimo da dureza conforme Figura 15 e com acréscimo do tamanho de grão um decréscimo da dureza, confirmando o tamanho de grão como uma variável importante na definição das propriedades mecânicas.



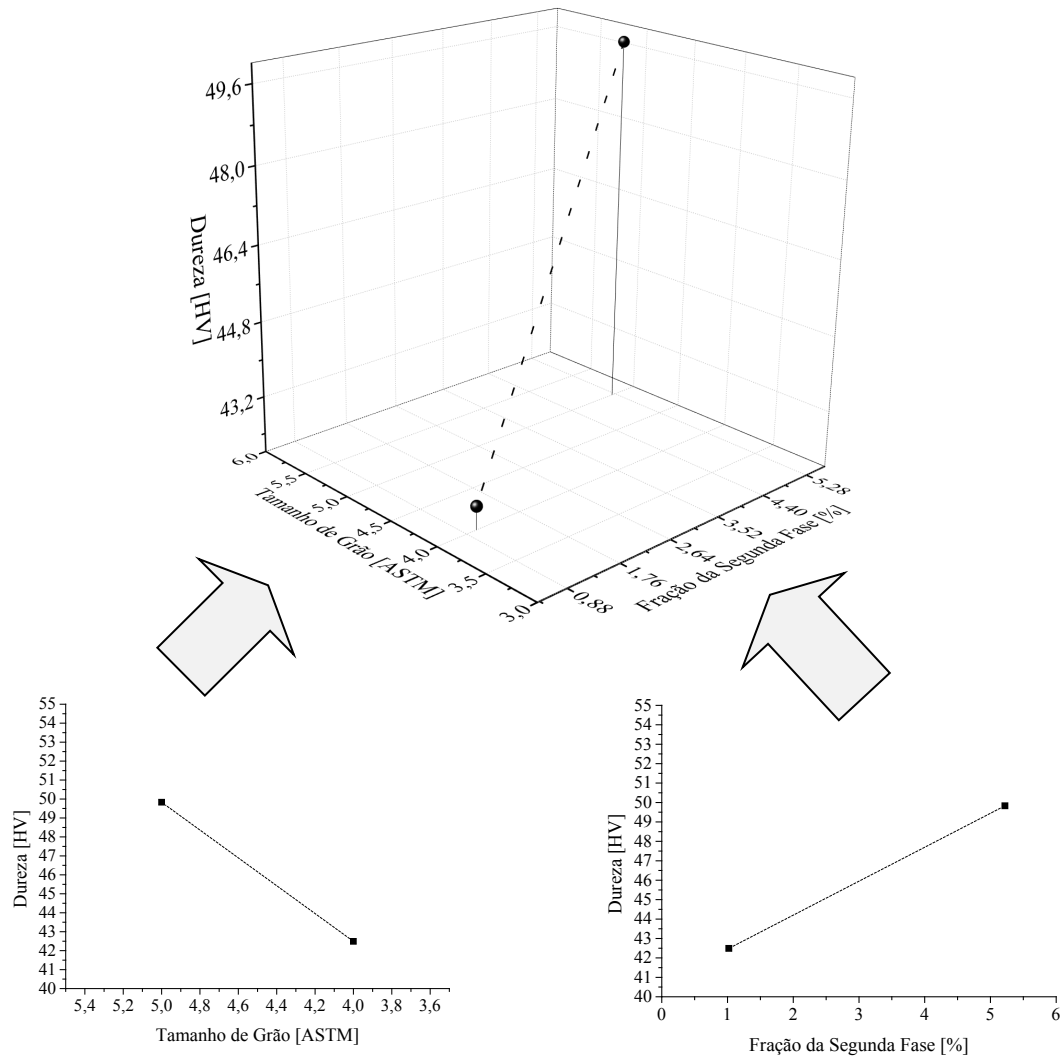
**Figura 14** – Dureza em Vickers em função do tratamento, AUTOR.



**Figura 15** – Dureza e tamanho de grão em função do tratamento de recozimento submetido a liga fundida, AUTOR.

### 3.4. Relação entre dureza, tamanho de grão e fração da segunda fase para liga obtida

As propriedades mecânicas (dureza Vickers) e as características metalográficas (tamanho de grão, e fração da segunda fase) se correlacionam entre si de acordo com a Figura 16. Um aumento no tamanho de grão tem como consequência uma redução da dureza e um aumento da fração da segunda fase resulta em um aumento da dureza.



**Figura 16** – Relação entre dureza, tamanho de grão e fração da segunda fase obtida para liga fundida, AUTOR.

#### 4 Conclusões

O processo de fusão por indução e proteção em sais alcalinos se mostrou eficiente para obtenção do material de partida. A absorção do zinco foi mais eficiente que a absorção do cálcio no banho metálico.

As matérias primas utilizadas na elaboração da liga foram de origem comercial e possuem um grau de impurezas significativas que foram absorvidas pelo produto final.

A fusão da liga a partir de um lingote comercial de magnésio deu origem a uma liga com tamanho de grão menor, com uma segunda fase esferoidizada e posicionada nos contornos de grãos que teve como consequência um aumento da dureza.

O recozimento por 10 horas a 400 °C da liga obtida acarretou em uma dissolução da segunda fase em quase 80%, em um aumento do tamanho de grão e uma redução da dureza.

## 5 Agradecimentos

A Universidade Federal Fluminense e ao PPGEM, pelo apoio e disponibilização dos laboratórios e dependências. A Companhia Siderúrgica Nacional, Rima, TED Importação de Metais, Fundação de Não Ferrosos e Capes CNPQ.

## 6 Referências

[1] Danez, G. P.; Tendência de formação de Fase Amorfa em Ligas a Base de Magnésio para Biomaterial Temporário, UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, 2011.

[2] B. Denkena and A. Lucas. Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials - adjusted surface and subsurface properties by machining processes. Cirp Annals - Manufacturing Technology, 2007.

[3] Yu Lu, Microstructure and Degradation Behaviour of Mg-Zn(-Ca) Alloys, Tese de Doutorado, School of Metallurgy and Materials University of Birmingham, 2014.

[4] R. Nowosielski, K. Cesarz and R. Babilas. Structure and corrosion properties of Mg70-xZn30Cax(x=0.4) alloys for biomedical applications. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing, Volume 58 Issue 1 May 2013.

[5] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C.J. Wirth, and H. Windhagen, In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. Biomaterials, 2005. 26(17): p. 3557-3563.

[6] X.N. Gu, W.R. Zhou, Y.F. Zheng, Y. Cheng, S.C. Wei, S.P. Zhong, T.F. Xi, and L.J. Chen, Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys-AZ91D and WE43 - in simulated body fluid. Acta Biomaterialia, 2010. 6(12): p. 4605-4613.

[7] ASM Handbook – Casting. 1992.