

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TENDÊNCIA DE FORMAÇÃO DE FASE AMORFA EM LIGAS A BASE DE
MAGNÉSIO PARA BIOMATERIAL TEMPORÁRIO**

Gabriela Pancev Danez

São Carlos

2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TENDÊNCIA DE FORMAÇÃO DE FASE AMORFA EM LIGAS A BASE DE
MAGNÉSIO PARA BIOMATERIAL TEMPORÁRIO**

Gabriela Pancev Danez

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial a obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Walter José Botta Filho

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

D179td

Danez, Gabriela Pancev.

Tendência de formação de fase amorfa em ligas a base de magnésio para biomaterial temporário / Gabriela Pancev Danez. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

87 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Engenharia de materiais. 2. Materiais amorfos. 3. Solidificação rápida. 4. Ligas de magnésio. 5. Biomateriais. I. Título.

CDD: 620.11 (20ª)

DEDICATÓRIA

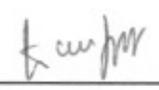
Aos meus pais, Teresinha e Antonio, e irmãs, Juliana e Tamara. Tudo o que conquistei foi porque sempre tive o apoio da minha família.

VITAE DO CANDIDATO

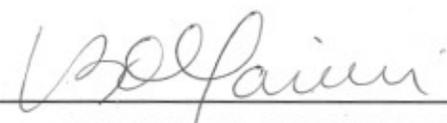
Engenheira de Materiais pela UFSCar (2009)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GABRIELA PANCEV DANEZ APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 24 DE OUTUBRO DE 2011.

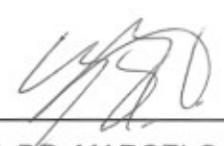
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. WALTER JOSÉ BOTTA FILHO
ORIENTADOR
UFSCar / DEMa



PROF. DR. CLAUDEMIRO BOLFARINI
UFSCar/DEMa



PROF. DR. MARCELO FALCÃO DE OLIVEIRA
EESC/USP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Walter José Botta Filho pelo incentivo, oportunidade e orientação.

Ao PPG-CEM, DEMa e UFSCar por proporcionarem a nós, alunos, ensino e pesquisa de qualidade. Em especial aos profs. Claudemiro Bolfarini e Tomaz Toshimi Ishikawa.

A CNPq pelo suporte financeiro durante o mestrado.

Ao LabNano, LabSolidificação, LabHidrogênio e todos que formam esses laboratórios, em especial: Luis César, Samuel, Candinho, Larissa, Regina, Ana Karla, Gisele e Alexandre. Aos alunos de iniciação científica: Guilherme e André.

Ao LCE e seus componentes, especialmente: Prof. Alberto, Helena, Diego, Vítor e Manuel.

Aos amigos de São Carlos: Ana Martha, Bruna, Silvia, Bruno e Geocris.

Muito obrigada a todos esses que tornaram possível a realização desse mestrado e fizeram essa época muito especial.

RESUMO

As ligas a base de magnésio têm recebido atenção especial para aplicação em materiais biomédicos, isso se deve as suas propriedades, como: resistência mecânica adequada, biocompatibilidade e biocorrosão. No entanto, a corrosão dessas ligas é acompanhada de uma intensa liberação de hidrogênio que é indesejável para a classe de materiais biomédicos. Zberg et al. mostraram uma significativa diminuição da liberação de hidrogênio em ligas vítreas de Mg-Zn-Ca devido ao aumento no teor de zinco sem a formação de fases intermetálicas indesejáveis. Essas ligas mostraram um grande potencial de serem aplicadas em implantes biocorrosivos. Nesse contexto, o estudo da tendência de formação de fase amorfa (TFA) em ligas do sistema Mg-Zn-Ca ricas em magnésio torna-se interessante. Esse mestrado focou-se no estudo da TFA, utilizando uma combinação de dois critérios: da mínima instabilidade topológica (λ_{min}) e da diferença de eletronegatividade média (Δe). Amostras em formato de cunha foram fabricadas por resfriamento rápido em molde de cobre e fitas foram elaboradas pela técnica de *melt-spinning*. A microestrutura, natureza amorfa, propriedades térmicas e composição química foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Os melhores resultados, quanto a amorfização, foram das ligas com teor de cálcio de até 6%at., além disso, as amostras elaboradas experimentaram elevada oxidação e mudança de composição.

EVALUATION OF THE GLASS FORMING ABILITY IN Mg-Zn-Ca ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATION

ABSTRACT

Mg alloys have attracted attention as potential implant material because of their good mechanical properties, biocompatibility and biodegradation properties. However corrosion of these alloys causes intense release of hydrogen gas which is not desirable for biomedical applications. Zberg et. al. reported a significant reduction in hydrogen evolution in Mg-Zn-Ca glassy alloys due the increase of Zn without the formation of undesirable intermetallic phases. These glassy alloys showed great potential for deployment in a new generation of biodegradable implants. In this context the evaluation of the glass forming ability (GFA) of Mg-Zn-Ca alloys, in the Mg-rich composition corner is relevant. In the present work we studied Mg-rich compositions in the Mg-Zn-Ca system based on the topological instability criterion (λ_{\min}) combined with the average electronegativity difference (Δe) among the elements in the alloy. Bulk samples were produced by rapid cooling in a copper mold and ribbons were produced by melt-spinning technique. The microstructure, amorphous nature, thermal properties and chemical composition of samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and electron dispersive spectroscopy (EDS). Best results were observed in alloys with Ca content limited to 6 at%. Furthermore, the samples were subjected to oxidation and high change in composition.

PUBLICAÇÕES

ALIAGA, L.C.R., DANEZ, G.P., KIMINAMI, C.S.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J. Topological instability and glass forming ability of Al-Ni-Sm alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 2011

DANEZ, G.P. et al. Ligas amorfas de magnésio utilizadas em implantes consumíveis. **ANAIS DO 10º CBECIMAT**, 2010

DANEZ, G.P. et al. Efeito das Terras Raras Y, Gd e Sm na Tendência a Formação de Amorfo e na Cristalização Térmica em Ligas a Base de Alumínio. **ANAIS DO 10º CBECIMAT**, 2010

DANEZ, G.P. et al. Cristalização de Ligas Amorfas a Base do Sistema Al-Ni-Sm. **ANAIS DO 10º CBECIMAT**, 2010

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
2.1 Materiais para aplicação biomédica.....	03
2.1.1 Materiais metálicos para utilização como implantes.....	05
2.1.1.1 Aço inoxidável.....	05
2.1.1.2 Ligas de cobalto.....	06
2.1.1.3 Ligas de titânio.....	07
2.1.1.4 Ligas de magnésio.....	08
2.2 Metais amorfos e tendência de formação de amorfo.....	10
2.2.1 Critério da instabilidade topológica	13
2.2.2 Critério da diferença média de eletronegatividade.....	15
2.2.3 Tendência de formação de amorfo em ligas a base de Mg.....	17
2.2.4 Tendência de formação de amorfo no sistema Mg-Zn-Ca.....	17
2.3 Propriedades de ligas amorfas de Mg-Zn-Ca.....	21
2.3.1 Propriedades mecânicas.....	21
2.3.2 Propriedades corrosivas.....	23
2.4 Processamento de ligas a base de magnésio.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Elaboração do mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$	29
3.2 Seleção das composições.....	32

3.3	Processamento.....	34
3.3.1	Elaboração de amostras de grande volume.....	34
3.3.2	Elaboração de amostras no formato de fita.....	38
3.4	Caracterizações.....	39
3.4.1	Difração de raios X (DRX).....	39
3.4.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	40
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
3.4.4	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1	Mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$	43
4.2	Formação de amorfo em amostras de grande volume.....	44
4.3	Formação de amorfo em amostras em formato de fita.....	71
4.4	Eficiência dos processamentos utilizados.....	74
5	CONCLUSÕES.....	77
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
	APÊNDICE A.....	87

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Classificação dos materiais para utilização biomédica.....	04
Tabela 2.2 Composição do aço 316L.....	06
Tabela 2.3 Propriedades do aço inox 316L.....	06
Tabela 2.4 Propriedades mecânicas de ligas a base de cobalto.....	07
Tabela 2.5 Propriedades mecânicas do titânio e de suas ligas.....	08
Tabela 2.6 Resumo das informações colhidas na literatura sobre amorfização de sistemas a base de magnésio e do sistema Mg-Zn-Ca....	20
Tabela 2.7 Informações colhidas na literatura sobre o processamento de ligas a base de magnésio.....	28
Tabela 3.1 Informações obtidas na literatura para a elaboração do mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$	31
Tabela 4.1 Temperaturas em que ocorreram os eventos térmicos das amostra em formato de fita.....	73
Tabela 4.2 Dados referentes as amostras elaboradas pelos processos I, II e III.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Módulo de elasticidade de materiais comumente utilizados em implantes.....	09
Figura 2.2 Variação do volume específico com a temperatura para um típico cristal e um vidro	11
Figura 2.3 Curva de tensão deformação da liga Mg-4,0Zn-0,5Ca (em peso).....	22
Figura 2.4 (a) Curva tensão-deformação sob compressão para as ligas Mg ₆₈ Zn ₂₈ Ca ₄ e Mg ₈₀ Zn ₁₅ Ca ₅ com diâmetros de 2 e 3 mm respectivamente. (b) Resistência a fratura das ligas Mg _{72-x} Zn ₂₈ Ca _x (x=0-6) com diâmetros de 2 e 3mm.....	22
Figura 2.5 Evolução de gás hidrogênio versus porcentagem de zinco na liga.....	25
Figura 3.1 Arquivos txt utilizados para elaboração do mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$	30
Figura 3.2 Composições das amostras fabricadas nas regiões de elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$ e indicação dessas no mapa.....	32
Figura.3.3 Indicação das composições das amostras fabricadas no mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$	33
Figura 3.4 Indicação no mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$ das composições fabricadas com teor de cálcio de 5% atômico.....	34
Figura 3.5 Fluxogramas dos processos utilizados para fabricação de amostra em forma de cunha.....	35
Figura 3.6 (a) Forno centrífuga Titancast 700 VAC, (b) câmara do forno centrífuga formada pelo conjunto molde + cadinho, (c) desenho do molde utilizado e (d, e) fotos de cunhas produzidas no forno centrífuga.....	36
Figura 3.7 Tubo utilizado na fabricação da pré-liga pelo segundo processo.....	37
Figura 3.8 (a) Elaboração da pré-liga no terceiro processo e (b) etapas da fusão.....	38

Figura 4.1 Mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$ para o sistema Mg-Zn-Ca com destaque a região rica em magnésio.....	43
Figura 4.2 (a) Difratoograma (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$ produzida pelo processo II.....	44
Figura 4.3 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$ produzida pelo processo I.....	45
Figura 4.4 Micrografias de MEV obtidas da amostra de composição nominal $Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$ produzida pelo processo I em aumentos de (a) 500x, (b) 2000x e (c) 4000x.....	46
Figura 4.5 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra e composição nominal $Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$ produzida pelo processo III.....	47
Figura 4.6 Microscrografia de MEV realizada na amostra de composição nominal $Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$ produzida pelo processo III em aumentos de (a) 500x, (b,d) 2000x e (c,e) 4000x.	48
Figura 4.7 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ produzida pelo processo III.....	50
Figura 4.8 Micrografias de MEV obtidas na amostra de composição $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ produzida pelo processo III em aumentos de (a) 500x, (b) 2000x e (c) 4000x.....	51
Figura 4.9 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{51}Zn_{35}Ca_{14}$ produzida pelo processo III.....	52
Figura 4.10 Micrografias de MEV realizadas ao longo da cunha de composição nominal $Mg_{51}Zn_{35}Ca_{14}$ elaborada pelo processo III em aumento de 500x	53
Figura 4.11 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{62}Zn_{35}Ca_3$ produzida pelo processo I.....	55
Figura 4.12 Micrografias de MEV realizadas na amostra de composição nominal $Mg_{62}Zn_{35}Ca_3$ com aumento de 2500x nas regiões de (a) topo e (b) base.....	55

Figura 4.13 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{57,4}Zn_{36,8}Ca_{5,8}$ produzida pelo processo I.....	56
Figura 4.14 Micrografias de MEV da amostra de composição nominal $Mg_{57,4}Zn_{36,8}Ca_{5,8}$ produzida pelo processo I em aumentos de (a) 500x, (b) 2000x e (c) 10000x.....	57
Figura 4.15 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ fabricada pelo processo II.....	58
Figura 4.16 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ produzida pelo processo I.....	59
Figura 4.17 (a) Difratoograma realizado no topo da cunha e (b) termograma de temperaturas elevadas da amostra de composição nominal $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ elaborada pelo processo I.....	60
Figura 4.18 Micrografias de MEV realizadas ao longo da amostra de composição $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ produzida pelo processo I com aumentos de (a) (b) (c) 500x (d) 100x (e) 4000x.....	61
Figura 4.19 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ produzida pelo processo III.....	62
Figura 4.20 (a) Difratoograma realizado no topo da cunha e (b) termograma em temperaturas elevadas na amostra de composição nominal $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ elaborada pelo processo III.....	63
Figura 4.21 Micrografias de MEV realizadas ao longo da amostra de composição $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ produzida pelo processo III com aumentos de (a) 500x (b) 1500x (c) 10000x.....	64
Figura 4.22 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{75}Zn_{20}Ca_5$ produzida pelo Processo I.....	65
Figura 4.23 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$ produzida pelo Processo I.....	66

Figura 4.24 Micrografias de MEV em aumento de 2000x na extensão da amostra de composição nominal $Mg_{59}Zn_{35}Ca_5$ elaborada pelo processo I.....	67
Figura 4.25 Micrografias de MEV do topo da amostra de composição $Mg_{59}Zn_{35}Ca_5$ elaborada pelo processo I em aumentos de (a) 500x e (b) 4000x.....	68
Figura 4.26 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$ produzida pelo Processo III.....	69
Figura 4.27 Micrografias de MEV realizadas ao longo da amostra e composição nominal $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$ obtida pelo processo III com aumento de 2000x.....	70
Figura 4.28 (a) Difratoograma do topo da cunha e (b) termograma de temperaturas mais elevadas da cunha de composição nominal $Mg_{54}Zn_{36}Ca_5$ obtida pelo processo III.....	70
Figura 4.29 Indicação das composições das amostras elaboradas no formato de fita.....	71
Figura 4.30 Difratoogramas das fitas de composição nominal (a) $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$, (b) $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$, (c) $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ e (d) $Mg_{55}Zn_{31}Ca_{14}$	72
Figura 4.31 Termogramas das fitas de composição nominal (a) $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$, (b) $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$, (c) $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ e (d) $Mg_{51}Zn_{35}Ca_{14}$	73

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

(aq) - aquoso

BSE – “*Backscattered electrons*” (Elétrons retroespalhados)

cfc – cúbico de face centrada

DRX – difração de raios-X

DSC – “*Diferential Scanning Calorimetry*” (Calorimetria Diferencial de Varredura)

E – módulo de elasticidade ou de Young

ECAP – “Equal Angular Channel Pressing”

EDS – “*Energy of Dispersive Spectroscopy*” (Espectroscopia por Dispersão de Energia)

FEG – “*Field Emission Gun*” (Canhão de emissão de campo)

(g) - gasoso

HRB – Dureza Rockwell B

JCPDS – “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*”

K α – radiação da camada eletrônica K e subcamada α

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MS – “*melt spinning*” (fundição em fluxo planar)

Pa - pascal

R_c – taxa de resfriamento mínima requerida para amorfização completa do metal ou liga (Ks⁻¹)

R_{sol} – raio do soluto

R_{solv} – raio do solvente

V_m – volume molar

T – temperatura (K ou oC)

T_g – temperatura de transição vítrea (K ou oC)

T_L e T_{liquidus} – temperatura *liquidus*

T_{rg} – temperatura de transição vítrea reduzida

TR – terra-rara

T_{solidus} – temperatura *solidus*

T_x – temperatura de início da cristalização

ε - deformação

λ - critério da instabilidade topológica

λ_{\min} – critério da instabilidade topológica mínima

ΔE – critério da diferença média de eletronegatividade

σ_f – tensão de fratura (MPa)

1 INTRODUÇÃO

Não é recente a busca por materiais que substituam tecidos humanos lesionados ou fraturados, sendo que muitos estudos tiveram como foco principal a busca de materiais que não reagissem com o ambiente hospedeiro de forma a não causar inflamações ou qualquer doença devido à presença de um corpo estranho.

Também se destaca na comunidade científica o estudo de ligas metálicas com estrutura amorfa que quando comparadas a suas equivalentes cristalinas apresentam propriedades diferenciadas.

Neste trabalho, estudamos ligas metálicas amorfas ricas em magnésio com adições de zinco e cálcio que em trabalhos publicados na literatura se mostraram biocompatíveis, biorreativas e com propriedades mecânicas adequadas. Propõem-se o uso dessas ligas para fabricação de placas e parafusos, que servirão de apoio para fixação de ossos fraturados e ao longo do tempo de permanência no corpo se desintegrarão, fornecendo elementos vitais para a regeneração do tecido ósseo.

A importância de desenvolver um material biocorrosivo se baseia no fato de que grande quantidade dos implantes após a consolidação do osso devam ser retirados, onerando custos ao sistema de saúde e impondo ao paciente a necessidade de realizar um segundo procedimento cirúrgico. Muitas vezes tais implantes não são retirados e podem provocar inflamações e rejeição.

O elemento magnésio possui baixa densidade, elevada resistência específica, além de ser um elemento essencial no organismo e majoritário, assim como o cálcio. A adição de zinco, elemento essencial e minoritário no organismo, se justifica pela modificação nas propriedades de corrosão das ligas de magnésio, diminuindo a taxa de corrosão e evitando a formação de bolsões de gás devido à liberação de H_2 .

A exploração no estado amorfo é justificada pelas propriedades superiores devido a sua estrutura atômica que se assemelha a de um líquido. Além dos baixos valores de módulo elástico, comparável ao módulo do osso humano.

O estudo da tendência de formação de fase amorfa é justificado pelo fato de que a obtenção de estrutura amorfa só ocorre sob condições específicas como resfriamento suficientemente rápido para suprimir a difusão e o ordenamento atômico de longo alcance. Devido à necessidade do superresfriamento, a obtenção de amorfo muitas vezes se restringe a peças com dimensões muito pequenas que favoreçam a retirada de calor.

Esse trabalho tem o objetivo de prever à tendência a formação de fase amorfa(TFA) de diferentes composições mesmo antes de sua fabricação. Para isso foi utilizada uma combinação de dois critérios desenvolvidos pelo grupo de materiais metálicos amorfos da UFSCar,: da instabilidade topológica (λ_{\min}) e da diferença de eletronegatividade média (Δe).

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Nesse tópico será feita uma revisão na literatura sobre os principais temas de interesse para elaboração dessa dissertação. Em primeiro lugar serão abordados os biomateriais: serão expostas as propriedades, vantagens e desvantagens das principais ligas metálicas comerciais utilizadas em implantes (aço inox, ligas de cobalto e ligas de titânio) e das ligas metálicas amorfas a base de magnésio, que foram o foco dessa dissertação. Depois será feita uma exposição sobre metais no estado amorfo, suas características, propriedades e os critérios de previsão para formação de amorfo, com destaque para o critério da instabilidade topológica λ e da diferença de eletronegatividade média ΔE . Por fim, serão exploradas as ligas a base de magnésio no estado amorfo, especialmente as com adições de zinco e cálcio; falaremos sobre o processamento, as propriedades mecânicas e de corrosão e a tendência de formação de fase (TFA) dessas ligas.

2.1 Materiais para aplicação biomédica

Biomaterial pode ser definido como um material que substitua uma parte do corpo humano ou uma função exercida por este de modo seguro, eficiente e econômico. São exemplos de biomateriais: fios de suturas, cateteres, placas, implantes etc [1].

O sucesso dependerá da qualidade do material e do processo de fabricação, sendo de vital importância o desenvolvimento de materiais de alto desempenho, que interajam de forma harmoniosa com o corpo hospedeiro não causando efeitos tóxicos, alérgicos, inflamatórios ou cancerígenos e de processos eficazes que garantam homogeneidade das peças produzidas [2]. Dentre as diversas propriedades esperadas para um implante é possível citar: elevada resistência ao desgaste, adequada resistência mecânica, módulo elástico similar ao do osso, elevada resistência à corrosão, biocompatibilidade e capacidade de promover a osseointegração [3].

A classificação dos biomateriais é ligada à classificação tradicional dos materiais em poliméricos, metálicos, cerâmicos e compósitos. A tabela 2.1 mostra essa classificação e algumas características inerentes a cada classe.

Tabela 2.1 Classificação dos materiais para utilização biomédica [2]

Materiais	Vantagens	Desvantagens	Exemplos
Polímeros (nylon, silicone, poliéster etc)	Resiliente Fácil de fabricar	Não resistente Deforma com o tempo Pode degradar	Suturas, vasos sanguíneos
Metais (Ti e suas ligas, ligas de Co-Cr, aço inox, Au, Pt etc)	Resistente Tenaz Dútil	Pode corroer Difícil de fabricar Denso	Placas e parafusos para ossos, substituição da raiz dentária
Cerâmicas (óxido de alumínio, hidroxiapatita etc)	Muito compatível Inerte Resistente em compressão	Frágil Não resiliente Difícil de fabricar	Dentes, femoral, quadril, recobrimentos de dentes, implantes ortopédicos
Compósitos	Resistente "Feito sob medida"	Difícil de fabricar	Substituição das articulações, válvulas do coração

Relatos sobre os primeiros materiais metálicos no ramo biomédico remetem a egípcios e fenícios, que utilizavam fios de ouro em tratamento dentário. Na Grécia, materiais metálicos foram utilizados pela primeira vez em procedimentos ortopédicos e Hipócrates (o pai da Medicina) utilizou em 460 A.C. fios de ouro para o tratamento de fraturas [2].

. A utilização de metais puros (como ouro) para implantes não permitia a obtenção de propriedades mecânicas elevadas, resistência adequada à corrosão, nem eficácia na osseointegração, além do fato de que os fios não permitiam uma fixação perfeita. Somente em 1900 que começaram a ser utilizadas placas para substituir ossos fraturados [1,2].

Inicialmente, foi utilizado aço carbono, que não possuía resistência suficiente à corrosão e provocava efeitos adversos ao corpo hospedeiro. Nos

anos 30, começou a ser utilizado aço inox, o primeiro material metálico com sucesso no campo cirúrgico, seguido de ligas a base de cobalto e ligas a base de titânio.

Hoje, ligas metálicas são utilizadas como materiais biomédicos devido à excelente condutividade elétrica e térmica aliadas a uma elevada resistência mecânica. Mas ainda há dúvidas quanto à utilização de materiais metálicos devido à possibilidade de um produto de corrosão tóxico, alta rigidez quando comparados ao osso causando perda óssea, elevada densidade, possibilidade de fratura por fadiga, afinidade inadequada com células e tecidos e blindagem de raios-X que dificulta execução de exames [1,2].

2.1.1 Materiais metálicos para utilização em implantes

2.1.1.1 Aço Inoxidável

Foi a primeira liga metálica eficientemente utilizada no campo cirúrgico, é um material com alta resistência à corrosão devido à formação de um óxido protetor na superfície.

O primeiro aço inox utilizado foi o 302, seguido do 316 e 316L, nos quais o molibdênio aumenta a resistência à corrosão em solução salina. Como elementos de liga fundamentais podem ser citados o cromo e o níquel, sendo o último estabilizador da austenita. Nesses aços o endurecimento é obtido por deformação plástica e não por tratamento térmico. A tabela 2.2 mostra a composição química de um aço inox 316 e a tabela 2.3 mostra as propriedades no estado recozido e trabalhado a frio.

O níquel é um elemento que causa reações alérgicas em considerável parte da população, de forma que o estudo de um aço inox livre desse elemento é interessante. Apesar da inferioridade de propriedades quando comparado a ligas de titânio e cobalto o uso de aço inox em implantes é bastante difundido devido à facilidade de fabricação, biocompatibilidade e ótima resistência [3]. Porém, é necessário cautela, visto que em algumas situações

específicas pode ocorrer corrosão com produto possivelmente alérgico [3] sendo essa classe indicada apenas para aplicações temporárias [1,2].

Tabela 2.2 Composição do aço 316L [1].

Elemento	Composição (%)
Carbono	0,03 máx.
Manganês	2,00 máx.
Fósforo	0,03 máx.
Enxofre	0,03 máx.
Silício	0,75 máx.
Cromo	17,00 – 20,00
Níquel	12,00 – 14,00
Molibdênio	2,00 – 4,00

Tabela 2.3 Propriedades do aço inox 316L [1]

Condição	Limite de resistência (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento mínimo (%)	Dureza Rockwell
Recozido	485	172	40	95HRB
Trabalhado a frio	860	690	12	-

2.1.1.2 Ligas de Cobalto

Há dois tipos de ligas de cobalto, ambas com teores consideráveis de cromo: as fundidas de CoCrMo e as trabalhadas de CoNiCrMo [1].

O cobalto e cromo formam solução sólida, o níquel é adicionado para aumentar a trabalhabilidade, o molibdênio para refinar os grãos melhorando a resistência mecânica e o cromo para melhorar a resistência à corrosão e endurecer por solução sólida [1,2].

Essas ligas possuem elevada resistência à corrosão em ambiente salino e sob tensão, sendo que o trabalho a frio pode aumentar a resistência

mecânica. Também apresentam elevada resistência à fadiga, sendo indicadas para aplicações que requeiram longo tempo de serviço; as suas propriedades são expostas na tabela 2.4. Uma desvantagem da utilização dessas ligas como implante é associada ao produto de uma possível corrosão conter cobalto particulado que é tóxico às células humanas [1].

Tabela 2.4 Propriedades mecânicas de ligas a base de cobalto [2].

Propriedade	CoCrMo fundida	CoNiCrMo trabalhada	
		Recozida	Trabalhada a frio e envelhecida
Limite de resistência a tração (MPa)	655	793 – 1000	1793 mín.
Limite de escoamento (MPa)	450	240 – 655	1585
Alongamento (%)	8	50,0	8,0
Redução na área (%)	8	65,0	35,0

2.1.1.3 Ligas de Titânio

São promissoras no campo de materiais biomédicos devido à combinação de propriedades como: baixa densidade, elevada resistência mecânica, alta resistência específica, ótima resistência à corrosão, biocompatibilidade e baixo módulo elástico (quando comparada a aço inox e ligas de cobalto) [3]. O titânio pode ser utilizado puro ou na forma de ligas, sendo que duas formas alotrópicas podem ser encontradas (α e β). É necessário cuidado especial quanto à utilização de vanádio para estabilizar a fase β por ser tóxico, o que vem causando sua troca por outros estabilizantes como nióbio e ferro [4]. A tabela 2.5 mostra as propriedades mecânicas de quatro classes de titânio e duas ligas.

Tabela 2.5 Propriedades mecânicas do titânio e de suas ligas [1].

Propriedade	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4	Ti ₆ Al ₄ V	Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr
Limite de resistência a tração (MPa)	240	345	450	550	860	1030
Limite de escoamento (MPa)	170	275	380	485	795	900
Alongamento (%)	24	20	18	15	10	15
Redução de área (%)	30	30	30	35	35	45

2.1.1.4 Ligas de Magnésio

Ligas a base de magnésio têm merecido atenção especial devido a propriedades como: baixa densidade [5], elevada resistência mecânica e dureza, excelente estabilidade dimensional, alta capacidade de amortecimento, elevada reciclabilidade [6], biocompatibilidade e biocorrosão [7]. Essas características as tornam adequadas para aplicações em diversos setores, como automotivo, aeroespacial, elétrico e biomédico. Os únicos inconvenientes são: a baixa resistência à corrosão e o caráter possivelmente frágil, devido à natureza dos alcalino-terrosos e à estrutura hexagonal compacta [8]. Além da liberação de gás hidrogênio durante o processo de corrosão em ambiente salino [7], que é um grande inconveniente para aplicação em implantes, por formar bolhas que se alojam no tecido formado.

Para o uso em implantes essas ligas se mostram promissoras por apresentarem **baixa densidade** (1,74-2,00 g/cm³), **baixo módulo elástico** (entre 41 a 45 GPa) quando comparadas ao aços inox, ligas de cobalto e de titânio, como mostra a figura 2.1, e **resistência a compressão** satisfatória por se assemelhar a do osso. Também apresentam elevada **biocompatibilidade**, são **biodegradáveis** e relativamente **baratas**. Além disso, já foi relatado pela literatura que sua corrosão é acompanhada da formação de uma película de fosfato de cálcio sobre o osso que favorece a osteossíntese, sendo que o produto de corrosão é um óxido solúvel, não tóxico e excretável pela urina [9].

Finalizando, o **magnésio** é um elemento **essencial** ao corpo humano, sendo o quarto cátion mais abundante, principalmente no tecido ósseo [10,11].

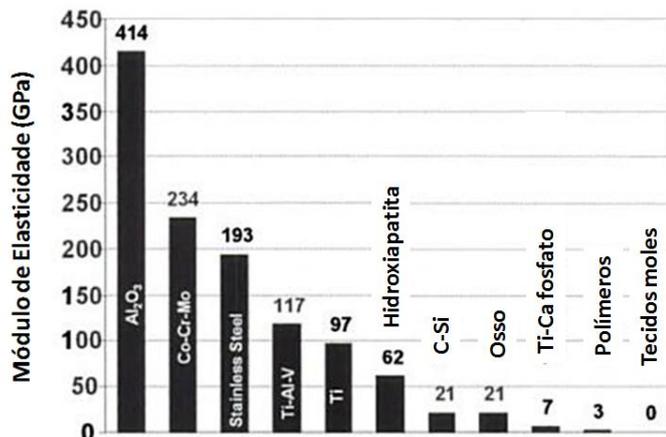


Figura 2.1 Módulo de elasticidade de materiais comumente utilizados em implantes [2].

Historicamente, o magnésio foi utilizado pela primeira vez como biomaterial ortopédico por Lambotte, em 1907, que fez uso de placas de magnésio e garras de ouro para envolver um osso fraturado. O material em somente oito dias se desintegrou, deixando bolhas devido à liberação de gás hidrogênio.

A literatura mostra tentativas de modificação das ligas de magnésio de forma a melhorar as propriedades mecânicas e corrosivas. A adição de elementos de liga é uma alternativa, tendo sido testadas adições de alumínio, zinco e manganês [10]. No entanto, o alumínio é um elemento que pode estar relacionado à demência, mal de Alzheimer, e pode ser prejudicial a neurônios e osteoblastos [12].

Também é relatado o estudo de ligas a base de magnésio com adição de terras-raras, zinco, ítrio e zircônio, formando uma estrutura refinada que tornam as propriedades mecânicas superiores [9,10]. Mas os terras-raras são associados a hepatotoxicidade e o excesso de ítrio tem levado a mudança genética em ensaios realizados com ratos [12].

A adição de zinco tem-se mostrado eficiente quando empregado em ligas endurecíveis por precipitação [13]. O zinco melhora as respostas ao

envelhecimento e propriedades de fluência [14], além das propriedades corrosivas e mecânicas [12].

Já o cálcio tem sido associado a uma melhora na resistência à oxidação e à corrosão [13], a um eficiente refino de grão e a um aumento na ductilidade, além de estar presente no intermetálico Mg_2Ca de elevado ponto de fusão que forma precipitados coerentes com a matriz [14] [15] e aumenta a resistência à fluência [16]. Em ligas processadas por deformação plástica severa (ECAP) a adição de cálcio ao sistema Mg-Zn contribuiu para o refinamento do grão e aumentou a resistência à corrosão pela criação de uma camada de óxido. Além disso, a formação do intermetálico ternário $Ca_2Mg_6Zn_3$ ajudou a restringir o crescimento do grão após a deformação [17].

Essa dissertação tem como foco e estudo da formação de fase amorfa em ligas a base de magnésio com adição de zinco e cálcio. Tanto a adição dos elementos de liga quanto o estado amorfo podem ser eficientes na modificação do comportamento das ligas a base de magnésio, aumentando a resistência mecânica e diminuindo a taxa de corrosão bem como a liberação de gás hidrogênio durante o processo corrosão [18].

2.2 Metais amorfos e tendência de formação de fase amorfa

Os materiais podem ser classificados quanto à organização atômica em cristalinos e amorfos. Cristalino é aquele no qual os átomos estão em um arranjo que se repete ou que é periódico ao longo de grandes distâncias atômicas (chamada de ordem de longo alcance), de tal modo que quando ocorre solidificação os átomos se posicionarão em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos [19]. Sólidos não-cristalinos são carentes de um arranjo regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes.

O estado termodinâmico de equilíbrio de uma liga metálica em temperaturas elevadas (acima de $T_{liquidus}$) é o líquido, devido à vibração intensa dos átomos que conduz a uma elevada entropia. Mas em temperaturas menores (abaixo de $T_{solidus}$), o estado preferido é o cristalino com os átomos em uma rede organizada tridimensionalmente e unidos por fortes ligações

metálicas que conduzem a uma baixa entalpia e conseqüentemente a uma baixa energia livre de Gibbs [20].

A obtenção de vidro metálico só ocorre em situações específicas de processamento como, por exemplo, a partir do resfriamento rápido do metal líquido em taxas da ordem de 10^4 a 10^6 Ks⁻¹. Com a progressiva diminuição da temperatura há uma diminuição no volume específico e um aumento da viscosidade até valores típicos de sólidos, a temperatura em que esse fenômeno ocorre é chamada temperatura de transição vítrea (T_g). A variação do volume específico com a temperatura é exposta na figura 2.2.

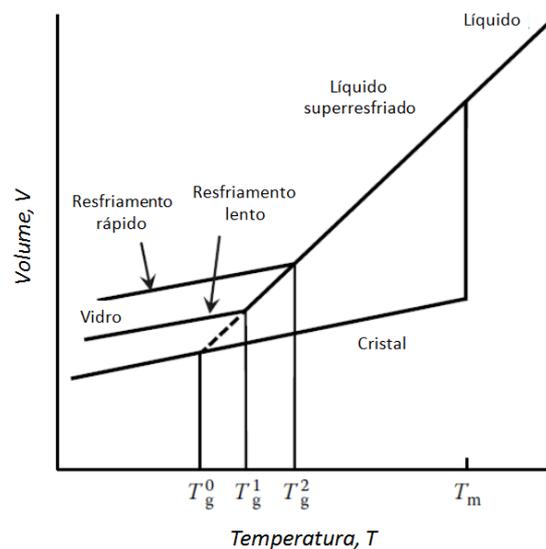


Figura 2.2 Variação do volume específico com a temperatura para um típico cristal e um vidro [20].

A obtenção de ligas metálicas no estado amorfo é recente, e cabe a Pol Duwez et al. que em 1960 descobriram a formação dessa estrutura a partir do resfriamento rápido do metal líquido [21].

A partir de então, o estudo de ligas metálicas no estado amorfo tornou-se bastante difundido na comunidade científica devido às propriedades diferenciadas que esses possuem quando comparados aos seus equivalentes cristalinos.

Os primeiros metais amorfos foram obtidos por tentativa e erro, no entanto, é de vital importância, para a fabricação de vidros metálicos em

grandes quantidades, com maiores volumes e de forma reprodutiva, que se entenda as bases para a formação de vidro a partir do metal líquido. Assim, fica mais fácil de se encontrar sistemas e composições com elevada tendência de formação de fase amorfa (TFA), ou seja, que apresentem baixa taxa crítica de resfriamento (R_c), sendo possível fabricá-los com vários centímetros de estrutura amorfa.

Um dos principais fatores de influência na TFA é a composição química, sendo que o aumento na quantidade de elementos envolvidos tende a aumentá-la devido ao princípio da confusão [22].

Além disso, Inoue [23] estudou a formação de amorfo e propôs três critérios empíricos que ajudassem a prever os melhores sistemas para formação de amorfo: (1) sistemas multicomponentes com quantidade de elementos superior a três; (2) diferença significativa entre os raios atômicos dos elementos envolvidos, geralmente maior ou igual a 12%; e (3) calor de mistura negativo [23].

Ligas que respeitem os critérios acima descritos apresentam no estado superresfriado alta energia interfacial entre sólido/líquido, impedindo a nucleação de fases cristalinas. Também possuem dificuldade no rearranjo atômico, baixa difusividade e alta viscosidade dificultando o crescimento das fases cristalinas [23].

Outros critérios empíricos empregados para previsão da tendência de formação de amorfo foram publicados: Turnbull [24] observou que a razão T_g/T_L , chamada de temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}), se relaciona com a TFA, e quanto maior for a T_{rg} maiores as chances de obtenção de amorfo [24]. A literatura apresenta diversas situações em que a T_{rg} apresenta forte correlação com a taxa de resfriamento crítica para obtenção de amorfo (R_c), mas ainda são muitas as exceções e discrepâncias em alguns sistemas [20].

Por Miracle et al. [25] foi proposto um modelo baseado em um empacotamento denso local, observando-se preferência por algumas relações R_{sol}/R_{solv} para formação de vidro metálico e uma dependência na concentração do soluto utilizado [25].

Outra característica que pode afetar positivamente a formação de amorfo é a presença de eutéticos profundos, sendo que as composições próximas a esses apresentariam elevada TFA. Esse critério pode ser entendido termodinamicamente ao considerar que o estado desordenado é preferido energeticamente nessas composições e cineticamente visto que o líquido requer um rápido rearranjo dos diferentes tipos de átomos para a formação de fases cristalinas [20,26].

O presente trabalho utiliza uma combinação de dois critérios para a previsão das melhores composições quanto a formação de amorfo, um topológico (critério de instabilidade topológica λ) e outro que considera a eletronegatividade dos elementos envolvidos (critério da diferença de eletronegatividade média ΔE), descritos nos itens a seguir .

2.2.1 Critério da instabilidade topológica

Em 1984 foi proposto por Egami e Waseda um critério de instabilidade topológica para prever a tendência de formação de amorfo em ligas binárias que considerava a diferença de raios entre os elementos da liga, esse critério teve como base o fato que a adição de um elemento com raio maior ou menor que o átomo hospedeiro causa tensões na rede que quando excedem um determinado limite tornam a liga topologicamente instável e mudam o número de coordenação [27].

$$C_{min} = \frac{0,1}{\left| \left(\frac{R_a}{R_b} \right)^3 - 1 \right|} \quad (2.1)$$

- C_{min} = Concentração mínima de soluto
- R_a = raio do soluto e R_b = raio do solvente

A equação 2.1 prevê então a concentração mínima de soluto para que ocorra amorfização do sistema binário sob resfriamento rápido a partir do

líquido. Quanto maior for a diferença entre os raios dos elementos participantes, menor deverá ser a concentração mínima de soluto [27].

Em 2005 foi proposta pelo grupo da UFSCar [28] uma extensão do critério de Egami e Waseda que passa a considerar ligas de alumínio multicomponentes e prevê o comportamento delas frente à cristalização. Um valor λ é obtido para cada composição, pela equação 2.2.

$$\lambda = \sum_{i=B}^Z C_i \left| \left(\frac{R_i}{R_{Al}} \right)^3 - 1 \right| \quad (2.2)$$

As ligas são do tipo $AlB_{cB}C_{cC}D_{cD} \dots Z_{cZ}$, sendo que os elementos de B a Z são terras raras ou metais de transição, c_i é a concentração atômica e R_i é o raio metálico.

Espera-se, frente à cristalização, que composições com $\lambda > 0,1$ tenham comportamento vítreo (devitrifiquem após clara T_g e exibam uma região de líquido superresfriado $\Delta T_x = T_{x1} - T_g$), com $\lambda < 0,1$ sejam nanocristalinas (sofram cristalização primária de Al-cfc sem uma clara T_g precedendo a primeira cristalização e com um largo intervalo de cristalização entre essa primeira fase e as seguintes) e ligas com $\lambda = 0,1$ tenham comportamento nanovítreo (nanocristalização de Al-cfc precedida de transição vítrea).

Esse critério foi utilizado em conjunto com outro que se baseia em fatores termodinâmicos para previsão da formação de amorfo, mostrando-se eficiente para ligas dos sistemas Ni-Ti [29] e Al-Ni-Y [30]

Baseando-se no princípio de competição de fases, foi proposta uma nova abordagem do critério λ [29] em que se passa a considerar a existência de fases cristalinas que podem ser formadas. Utiliza-se, agora, o volume molar ao invés do volume atômico, assumindo que as fases intermetálicas atuem como solvente, desta forma tem-se a seguinte relação:

$$\lambda = \sum C_i \left| \frac{V_{m_i}}{V_{m_o}} - 1 \right| \quad (2.3)$$

Onde C_i é a fração molar do soluto, Vm_i é o volume molar do soluto e Vm_o é o volume molar da matriz.

Ainda mais recentemente foi desenvolvida uma nova abordagem para o critério de instabilidade topológica [31]. Assumindo que o líquido é resfriado o suficientemente rápido para suprimir a difusão de longo alcance bem como a segregação de soluto, existem duas possibilidades: cristalização polimórfica de uma solução sólida (super saturada ou não), ou formação de amorfo. Em baixos valores de parâmetro λ a transformação polimórfica é mais provável de ocorrer sendo possível a formação de uma solução sólida super saturada. Por outro lado para valores mais altos de λ a formação de fase amorfa é favorecida.

Baseado nestas suposições teóricas é possível se modificar a formulação do critério λ para um novo conceito de λ_{\min} , isto implica em que a transformação polimórfica ocorre quando exista um valor mínimo de instabilidade topológica entre no mínimo três compostos intermetálicos que formam um triângulo de compatibilidade. Desta forma é possível se obter um mapa denominado de λ_{\min} em que a instabilidade topológica varia e alcança um valor máximo em que a formação de fase amorfa atinge uma maior TFA ou um mínimo em que a formação de fase cristalina sempre será formada, observe-se que esta nova abordagem permite obter-se uma classificação de metaestabilidade em cada composição de liga. Contudo, o critério é fortemente dependente do conhecimento que se tenha dos compostos intermetálicos de um dado sistema e a falta de informação pode conduzir a erros grosseiros na determinação do mapa de instabilidade topológica [31].

2.2.2 Critério da diferença média de eletronegatividade

O critério da diferença média de eletronegatividade é associado ao comportamento de ionicidade que pode adquirir uma determinada liga a nível local e que influenciaria no grau da ordem química de curto alcance atômica em uma dada composição. A diferença de eletronegatividade entre o elemento

solvente e seus solutos é relacionada à estabilidade do líquido super-resfriado. Essa diferença de eletronegatividade relaciona-se com a entalpia de formação e à estabilidade do vidro. Sabe-se também que quanto mais negativa a entalpia de formação melhor é para a formação de amorfo.

A diferença de eletronegatividade é calculada considerando-se um empacotamento aleatório em torno do átomo central. Considera-se que a vizinhança é dependente da concentração superficial de átomos. Essa concentração superficial é utilizada para calcular a diferença de eletronegatividade entre o átomo central e seus vizinhos [31,32]. O critério se define como:

$$\overline{\Delta e} = \sum \chi_i \sum S_j |e_i - e_j| \quad (2.4)$$

em que χ_i é a fração atômica de um dado elemento i , e_i é a eletronegatividade do átomo de referência, e_j a eletronegatividade dos átomos vizinhos e S_j é a concentração superficial dada pela equação 2.5.

$$S_j = \frac{\chi_j V m_j^{2/3}}{\sum \chi_j V m_j^{2/3}} \quad (2.5)$$

Supõe-se que quanto maior a diferença de eletronegatividade média maior a tendência de formação de amorfo. O critério foi utilizado com sucesso para previsão de amorfo para ligas nos sistemas Zr-Cu, Ni-Ti [32], Ni-Nb-Zr [33] e Ti-Zr-Fe-Co [34] quando em conjunto com o critério da instabilidade topológica λ , em que se adota a multiplicação de ambos e espera-se que as composições com maior $\lambda_{\min} \times \Delta E$ possuam maior tendência de formação de amorfo (TFA)

2.2.3 Tendência de formação de amorfo em ligas a base de magnésio

Atribui-se a ligas a base de magnésio uma elevada facilidade de amorfização, tendo sido obtidas amostras com até 7 mm de composição $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ [35] e de 12 mm de $Mg_{61}Cu_{28}Gd_{11}$ [36]. Nesses sistemas formados por Mg-Cu-TR (TR = terra-rara) a facilidade é explicada pelo cumprimento dos critérios empíricos de amorfização: sistemas multicomponentes, com eutéticos profundos, grande diferença entre os raios atômicos e calor negativo de mistura entre os elementos [37]. Além disso, é observado que o terra-rara possui um raio atômico maior que o magnésio e o cobre de forma que sua adição provoca uma mudança na distribuição de raios atômicos melhorando o empacotamento e limitando a solubilidade sólida por aumentar a complexidade das ligas. O terra-rara também possui um calor de mistura negativo com os outros elementos, estabilizando o líquido superresfriado, prejudicando a difusividade e dessa forma melhorando a tendência de formação de amorfo [38].

Por Yuan et al. [39] foi observado que em ligas de Mg-Cu-Gd a adição de níquel promove um aumento na tendência de formação de amorfo devido a um reforço no cumprimento das três regras empíricas de Inoue: aumento da desordem pela inserção de mais um elemento, melhora do empacotamento favorecendo uma ordem de curto alcance e criação de ligações fortes entre o magnésio e o gadolínio estabilizando os “*clusters*” formados [35,39].

2.2.4 Tendência de formação de amorfo no sistema Mg-Zn-Ca

No sistema Mg-Zn-Ca a TFA é estudada tanto na região rica em magnésio [5,18,40] como também na região rica em cálcio [26,41].

Quanto às ligas a base de cálcio observa-se que as melhores composições se encontram no campo de $CaMg_2$ e Ca_3Zn , sugerindo que a formação dessas fases é lenta podendo ser suprimida quando o líquido é submetido a resfriamento rápido [26,41]. As melhores composições para formação de amorfo encontradas por Senkov et al. [42]. foram $Ca_{62,5}Mg_{17,5}Zn_{20}$

e $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{17,5}\text{Zn}_{22,5}$, ambas localizadas no campo da fase CaMg_2 e próximas a um eutético ternário [42].

A região rica em magnésio pode ser analisada conforme os critérios empíricos de Inoue: o primeiro critério é respeitado visto que o sistema é multicomponente. O segundo, que estabelece diferença mínima de 12% entre os raios dos componentes, fica próximo do limite mínimo para o zinco, como pode ser visto abaixo:

$$R_{Ca} = \left(\frac{r_{Ca} - r_{Mg}}{r_{Ca}} \right) * 100 \quad \left| \quad R_{Zn} = \left(\frac{r_{Zn} - r_{Mg}}{r_{Zn}} \right) * 100 \right.$$

$$= \left(\frac{0,180 - 0,150}{0,180} \right) * 100 \quad \left| \quad = \left(\frac{0,135 - 0,150}{0,135} \right) * 100 \right.$$

$$= 16,67\% \quad \left| \quad = 11,11\%$$

O terceiro critério é respeitado visto que os calores de mistura entre os componentes são negativos:

$$Mg - Ca: -6,0kJ * mol^{-1} \quad \left| \quad Mg - Zn: -4,0kJ * mol^{-1} \quad \left| \quad Ca - Zn: -22kJ * mol^{-1} \right.$$

O cálcio é citado como grande influenciador da TFA nessas ligas: sua presença melhora a TFA das ligas de Mg-Zn, no entanto, teores superiores a 6%at. fragilizam a liga e teores maiores que 10%at. diminuem bruscamente a tendência de formação de amorfo. Esse comportamento é explicado por Gu et al. [5] considerando a alteração do sistema Mg-Zn com a adição de um elemento com raio bem superior, segundo ele o cálcio tem grande influência na cinética de cristalização, além de dificultar o movimento dos outros átomos e aumentar o tempo de incubação para a cristalização. Porém, quando o teor excede certos valores o cálcio se torna responsável pelo processo de cristalização sozinho, justificando a diminuição da TFA [5].

Recentemente, Gu et al. [7]., ao estudarem a corrosão em ligas amorfas de Mg-Zn-Ca, citaram como possuidoras de elevada TFA as composições $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$ e $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5$, ambas com baixo teor de cálcio e observaram uma diminuição da T_g e T_{x1} com o aumento no teor de magnésio [7].

Considerando que composições próximas às eutéticas tendem a possuir elevada tendência de formação de amorfo Li et al. [40] estudaram uma região próxima a um eutético ternário e observaram que a composição com melhor tendência ao amorfo não era a eutética $Mg_{62}Zn_{35}Ca_3$ que se mostrou cristalina e frágil [40]. Isso também foi observado por Rin et al. [43].que observaram um desvio do aumento da tendência de formação de amorfo com a aproximação do eutético em ligas ricas e magnésio e sugeriram que esse comportamento possa ser ocasionado por uma “*skewed eutetic zone*” [43].

A tabela 2.6 mostra um resumo das informações colhidas na literatura sobre sistemas ricos em magnésio e também do sistema Mg-Zn-Ca.

Tabela 2.6 Resumo das informações colhidas na literatura sobre amorfização de sistemas a base de magnésio e do sistema Mg-Zn-Ca

Composição	T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_L (K)	T_{rg} (K)	Diâmetro	Geometria	Método	Ano e ref
Ca₆₀Mg_{17,5}Zn_{22,5}	378	428	609	650		10mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu resfriado	2005 [26]
Ca_{62,5}Mg_{17,5}Zn₂₀	375	412	609	640		10mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu resfriado	2005 [26]
Ca₆₀Mg₁₅Zn₂₅	379	427	609	650		6mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu resfriado	2005 [26]
Ca₆₅Mg₁₅Zn₂₀	375	410	609	630		6mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu resfriado	2005 [26]
Ca₆₀Mg₂₀Zn₂₀	378	415	609	660		4mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu resfriado	2005 [26]
Ca₅₅Mg₂₀Zn₂₅	383	428	623	702		2mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu resfriado	2005 [26]
Ca₆₀Mg₂₅Zn₁₅	377	409	609	744		1mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu resfriado	2005 [26]
Ca₅₅Mg₂₅Zn₂₀	375	418	609	751		1mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu resfriado	2005 [26]
Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀	403	473			0,53	4mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu	2004 [43]
Mg₆₅Cu₂₂Ni₂Y₁₀	417	476	742	780	0,54	6mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu	2004 [43]
Mg₆₆Zn₃₀Ca₄	351	380	612	647	0,54	5mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu	2008 [44]
Mg₇₁Zn₂₅Ca₄	336	356	611	671	0,50	2mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu	2008 [44]
Mg₆₁Cu₂₈Gd₁₁	442	483	690	737	0,57	12mm	Cilindro	Injeção em molde de Cu	2007 [36]

2.3 Propriedades da ligas amorfas de Mg-Zn-Ca

2.3.1 Propriedades Mecânicas

O estado amorfo provoca mudanças no comportamento mecânico das ligas metálicas. Nos metais cristalinos esse comportamento é determinado essencialmente pela natureza e densidade de linhas de discordâncias e sua habilidade de se mover, justificando os valores típicos de resistência mecânica e o comportamento plástico. Nos metais amorfos não existem linhas de discordâncias e em baixas temperaturas (geralmente abaixo de $0,5T_g$) a deformação pode ser descrita como não homogênea, ocorrendo pela formação e rápida propagação de pequenas bandas de cisalhamento seguidas de uma falha repentina [20].

Os metais amorfos podem ser caracterizados de forma geral por possuírem elevada resistência mecânica e baixa ductilidade em tração. A resistência à fratura deve estar relacionada à força de ligação dos átomos, visto que não existem defeitos. O caráter frágil sob tensão pode estar relacionado à ausência de encruamento. Quando submetido à compressão o vidro metálico apresenta um aumento na ductilidade, sendo a diferença de comportamento explicada pelo modo como as bandas de cisalhamento nucleiam e propagam. Sob tensão, o início da fratura ocorre logo após a formação da primeira banda, mas sob compressão há a geração de múltiplas bandas de cisalhamento, sendo observada maior deformação plástica antes da fratura.

Em ligas do sistema Mg-Zn-Ca as propriedades mecânicas foram estudadas no estado cristalino por Geng et al. [45] sendo que a composição $Mg_{98,2}Zn_{1,5}Ca_{0,3}$ apresentou limite de resistência a tração de 211 MPa e deformação de 17% no estado como fundido, e limite de resistência à tração de 273 MPa e deformação de 34% após extrudado, como mostra a figura 2.3 [45].

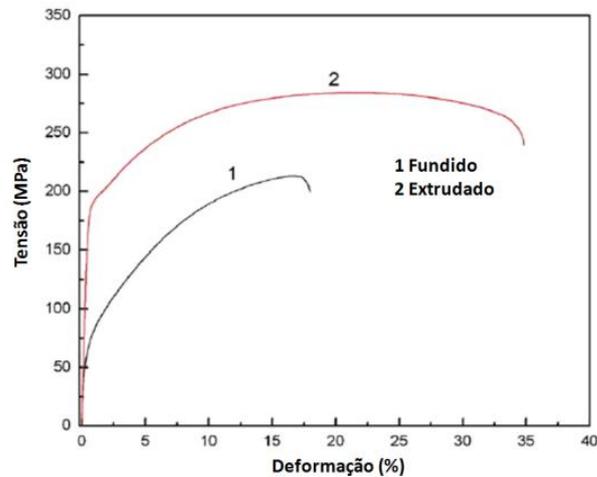


Figura 2.3 Curva de tensão deformação da liga Mg-4,0Zn-0,5Ca (em peso) [45]

No estado amorfo, o comportamento de ligas de Mg-Zn-Ca a base de magnésio foi estudado por Li et al. [40] em amostras resfriadas rapidamente de 2 e 3 mm de diâmetro. Ensaio de compressão mostraram que a resistência se manteve em níveis maiores para as amostras de diâmetro menor, e que a presença de amorfo melhorou a resistência a fratura.

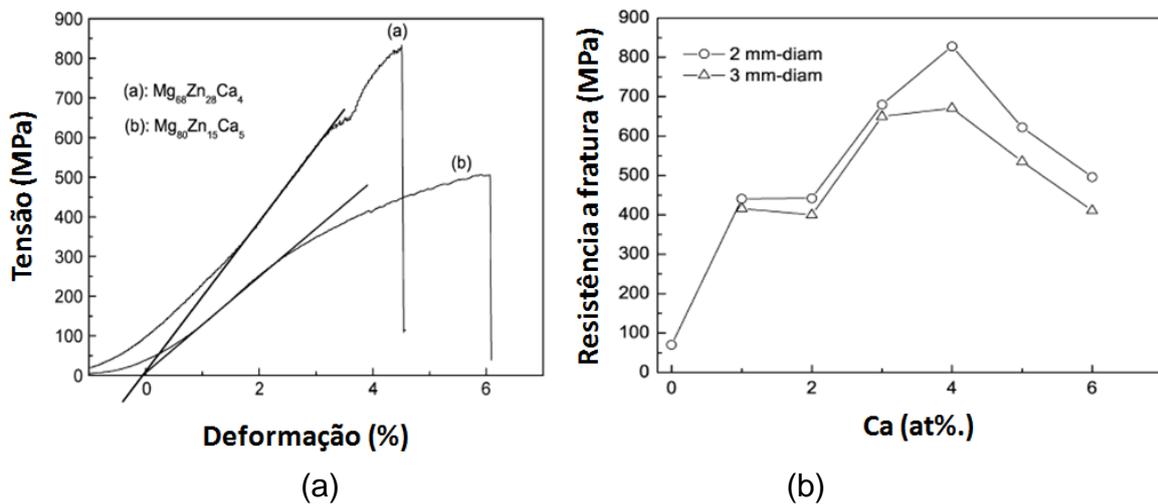


Figura 2.4 (a) Curva tensão-deformação sob compressão para as ligas $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ e $Mg_{80}Zn_{15}Ca_5$ com diâmetros de 2 e 3 mm respectivamente. (b) Resistência à fratura das ligas $Mg_{72-x}Zn_{28}Ca_x$ ($x=0-6$) com diâmetros de 2 e 3 mm [40]

O limite de resistência a tração variou de 506 a 828 MPa e a deformação máxima de 0 a 3,58%, sendo que a liga com melhor comportamento foi a única que teve a estrutura completamente amorfa ($\text{Mg}_{68}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_4$ com $\sigma_f = 828$ MPa e $\varepsilon = 1,28\%$). A figura 2.4a mostra a curva tensão-deformação das ligas $\text{Mg}_{68}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_4$ e $\text{Mg}_{80}\text{Zn}_{15}\text{Ca}_5$ e a figura 2.4b mostra a influência do teor de cálcio e do diâmetro das amostras na tensão de fratura [40].

Também no estado amorfo as ligas $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$ e $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_5$ mostraram-se superiores mecanicamente quando comparadas ao magnésio metálico, com resistências de ($565 \pm 23,2$ MPa) e ($531,2 \pm 22,8$ MPa) respectivamente, enquanto o magnésio puro apresenta resistência a compressão de ($181,1 \pm 5$ MPa).

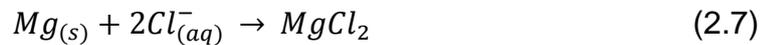
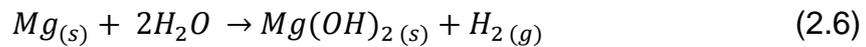
Também foram obtidos resultados interessantes ao submeter a liga $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$ à compressão, que apresentou resistência à fratura entre 716 a 854 MPa, limite elástico de 2%, deformação plástica inferior a 2% e módulo de Young de 48 GPa [18,44]. Um aumento no teor de magnésio com manutenção do estado amorfo ($\text{Mg}_{71}\text{Zn}_{25}\text{Ca}_4$) provocou uma diminuição na resistência à fratura para valores entre 672 a 752 MPa [44]. A existência de um intervalo de resultados para a resistência à fratura pode ser explicada pela falta de plasticidade dessas ligas.

2.3.2 Propriedades Corrosivas

Comparada com outras propriedades, como mecânicas, as informações a respeito das propriedades corrosivas de ligas metálicas amorfas são menos disponíveis. Em geral, pode-se dizer que os vidros metálicos se encontram num estado de alta energia, com isso seria esperado que apresentassem elevadas taxas de corrosão, mas quando comparados aos equivalentes cristalinos a taxa é diminuída, provavelmente devido a: **maior homogeneidade** (visto que a solidificação rápida não permite difusão no estado sólido nem partição de soluto), **ausência de defeitos** como contornos de grão, discordâncias, segunda fase, que contribuem para formação de células

galvânicas, os **filmes passivos são mais uniformes** e uma menor quantidade de elementos de liga é necessária para a formação deste [20].

Quando se fala em ligas cristalinas a base de magnésio a taxa de corrosão em meios eletrolíticos é bastante alta. O mecanismo de corrosão envolve a formação de uma camada óxida protetora de $Mg(OH)_2$, que, no entanto, é destruída em ambientes que contenham íons cloreto, formando pites que logo destroem o material. As equações 2.6 e 2.7 descrevem a corrosão do magnésio em meio contendo íon cloreto [10].



Conforme visto nas equações acima, o hidrogênio é um dos produtos de corrosão do magnésio (um grama de magnésio metálico pode gerar um litro de gás de hidrogênio) [46]. As bolhas de hidrogênio formadas pela oxidação de um implante de magnésio se alojam em torno do mesmo sendo necessária uma operação de punção para retirada.

A base para a introdução de zinco se encontra em trabalhos de Zhang et al. [12] que mostraram que a adição de zinco ao magnésio aumenta o potencial de pite sugerindo a formação de um produto de corrosão mais eficiente [12] e de Zberg et al. [18] que mostraram que o comportamento corrosivo das ligas a base de magnésio em meio simulando o fluído do corpo humano se modifica conforme se altera a quantidade de zinco presente. Teores acima de 28% proporcionam a formação de uma camada passivada rica em zinco e oxigênio e levam a níveis aceitáveis a quantidade de H_2 liberada [18], como mostra a figura 2.5.

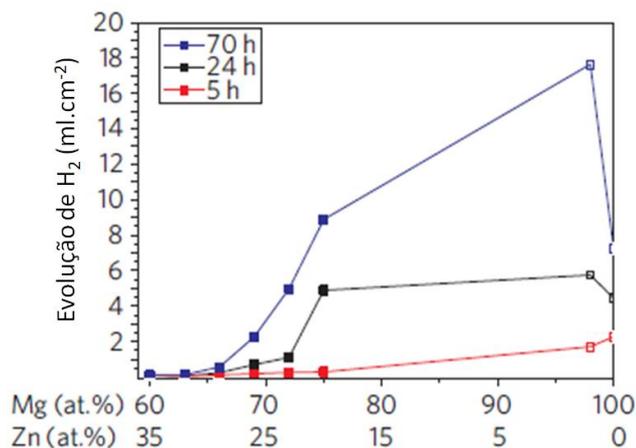


Figura 2.5 Evolução de gás hidrogênio versus porcentagem de zinco na liga [18]

A importância de se obter a liga no estado amorfo se baseia na possibilidade de introdução de zinco em teores muito acima da solubilidade máxima obtida em ligas de Mg-Zn cristalinas, nas quais a adição de zinco acima de 2,4% leva à formação de uma fase intermetálica indesejável. Ligas vítreas promovem uma expansão dessa solubilidade, de forma que há relatos de ligas amorfas produzidas com teores de 35% de zinco. Com isso, torna-se possível a diminuição da evolução de hidrogênio durante a corrosão, a qual também tem a taxa diminuída [18].

2.4 Processamento de ligas a base de magnésio

O magnésio e suas ligas são muito susceptíveis à oxidação, perda de massa durante a fusão e queima devido à extrema reatividade do magnésio com o oxigênio. Ao contrário das ligas a base de alumínio que formam uma camada protetora de Al_2O_3 a camada de MgO é frágil e incapaz de proteger o banho, por isso é sempre necessária uma proteção durante a fusão dessas ligas [47].

Historicamente, a fusão das ligas a base de magnésio esteve ligada a utilização de fluxos salinos, um fluxo típico contém a seguinte composição: $49\%MgCl_2 + 27\%KCl + 20\%BaCl_2 + 4\%CaF_2$. Esses fluxos formam um filme fino e impermeável na superfície do banho protegendo-o de possíveis reações

com a atmosfera. Depois de seco, o fluxo é retirado cuidadosamente. Esse método, no entanto, apresenta diversas desvantagens como a elevada probabilidade de criação de inclusões de fluxo e possibilidade de corrosão dos equipamentos de fundição pelos gases e poeiras geradas [47].

Posteriormente, foi desenvolvido um meio de proteção sem fluxo que utiliza atmosferas proteroras. A primeira e mais empregada é a base de SF_6 , um gás não tóxico, inodoro e seguro. Acredita-se que ele reage com o magnésio gerando uma camada de MgF_6 na superfície protegendo o banho da atmosfera. Por ser mais de cinco vezes mais denso que o ar, a cobertura formada é bastante eficiente e concentrações muito pequenas são requeridas. Pode ser utilizado em conjunto com gases mais baratos e inertes como CO_2 ou N_2 . Como inconvenientes do uso desse gás tem-se uma possível corrosão em equipamentos de ferro e aço utilizados na fusão e ser ambientalmente nocivo por contribuir para o efeito estufa [47].

Quanto ao tipo de processo utilizado sabe-se que a fusão pode ser realizada em cadinhos permanentes a base de ferro que devem sempre estar limpos e livres de qualquer traço de óxido de ferro, que em contato com o magnésio líquido pode causar explosão. A carga também deverá estar limpa, seca, livre de óleo, óxido, areia ou produto de corrosão. Quanto à fusão, algumas práticas são recomendadas: deverá ser rápida até $850\text{ }^\circ\text{C}$ ou $950\text{ }^\circ\text{C}$, a superfície exposta deverá ser a menor possível, o banho deve ser o menos agitado possível, não sendo recomendado forno de indução de alta frequência por causar muita agitação [47].

Quando se trata da fusão para obtenção de uma liga no estado amorfo contaminações se tornam ainda mais prejudiciais devido à possibilidade de modificação do comportamento de cristalização que poderá ser favorecida. São consideradas críticas as ligas a base de magnésio, titânio e zircônio (elementos que possuem grande afinidade com oxigênio). Da literatura podemos citar de Oliveira et al. [48] que mostraram que a liga $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ ao ser produzida por injeção em molde de cobre apresenta uma fase óxida de $\text{Zr}_4\text{Cu}_2\text{O}$ que diminui a habilidade de formação de amorfo [48].

Em ligas a base de magnésio foi mostrado por Xi et al. [38] que o oxigênio também pode influenciar negativamente a formação de amorfo, principalmente ao reagir com o magnésio, pois o óxido formado tem estrutura semelhante a fases de Laves tornando-se sítio de nucleação heterogênea diminuindo bruscamente as chances de se obter amorfo. Foi proposta a adição de terras-raras a ligas do sistema Mg-Cu, para que a oxidação preferencial do terra-rara impedisse a reação do oxigênio com o magnésio, mantendo a habilidade da liga em formar amorfo a partir do super-resfriamento do líquido [38].

Quando consideramos o sistema Mg-Zn-Ca a reatividade, tanto do magnésio, quanto do cálcio é elevada, exigindo que a preparação da liga seja cuidadosa e em atmosfera o mais limpa possível, evitando a reação desses elementos com o oxigênio.

Para ligas a base de magnésio a literatura mostra que quase sempre há a elaboração de uma “pré-liga”, formada pelos elementos que não o magnésio, sendo esse depois incorporado em um segundo processo de fusão. No caso de Mg-Zn-Ca dificilmente será possível executar o processamento da liga dessa forma devido à elevada pressão de vapor do Ca-Zn [49]. Normalmente, é feita uma “pré-liga” com todos os elementos que depois sofre fusão e resfriamento rápido para obtenção de amorfo. Todas as etapas são realizadas com algum tipo de proteção como mostra a tabela 2.7.

Tabela 2.7 Informações colhidas na literatura sobre o processamento de ligas a base de magnésio

Ligas	Processo	Proteção	Cadinho	Molde	Obs.	Ano e Ref.
MgCuNiY (rica em Mg)	Forno de indução* Injeção**	Argônio	Nitreto de boro	Cobre**	Feita uma pré-liga de CuNiY	2004 [43]
Mg ₆₁ Cu ₂₈ Gd ₁₁	Forno de indução* Injeção*	Inerte	Grafite**	Cobre	Feita uma pré-liga de CuGd	2007 [36]
MgZnCa (ricas em Ca)		Argônio	Cobre resfriado com água * Quartzo**	Cobre resfriado com água		2004 [41]
MgZnCa	Forno de indução	Argônio	Grafite coberto com nitreto de boro	Cobre		2005 [5]
MgZnCa (rica em Mg)	Forno de indução* Melt-spinning** Injeção**	Argônio* Hélio**	Grafite	Cobre		2009 [18]
MgZnCa (ricas em Mg)	Forno de indução	Argônio	Nitreto de boro* Quartzo**	Cobre		2008 [40]
Mg ₉₇ Zn ₂ Ca ₁	Melt-spinnig**	SF ₆ +CO ₂ * Argônio	Aço*			2002 [14]
Mg _{98,2} Zn ₄ Ca _{0,3}	Forno de resistência elétrica	0,3% de SF ₆ + CO ₂	Aço	Aço aquecido	As amostras são cristalinas	2009 [45]
MgZnCa (rica em Ca)		Dinâmica com Ar	Nitreto de boro coberto com grafite	Cobre		2005 [50]
MgZnCa (rica em Mg)	Forno de Indução* Injeção**	Inerte	Grafite	Cobre		2008 [44]

*Para obtenção de uma pré-liga

** Para obtenção da peça final

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse tópico trata do como foi desenvolvida a parte experimental do mestrado. Primeiramente, é explicada a elaboração do mapa $\lambda_{\min} \times \Delta e$, utilizado para prever a tendência de formação de fase amorfa (TFA) no sistema Mg-Zn-Ca. Posteriormente, justifica-se a escolha das composições nominais das amostras elaboradas. Depois, é detalhado o processamento para obtenção das amostras em forma de cunha e de fita, não se esquecendo dos principais desafios. Por fim, são mostradas as técnicas de caracterização empregadas e o porquê de utilizá-las.

3.1 Elaboração do mapa $\lambda_{\min} \times \Delta e$

Os critérios da mínima instabilidade topológica λ_{\min} e da diferença média de eletronegatividade Δe , que foram anteriormente mostrados na revisão bibliográfica, e predizem a tendência de formação de amorfo, foram calculados e plotados em um diagrama ternário com o auxílio de um “software” específico.

Os dados de entrada são: as **fases intermetálicas** e seus **volumes molares**, a **eletronegatividade** e **volume molar** dos elementos puros. Todos esses são fornecidos em arquivos de extensão txt como mostra a figura 3.1.

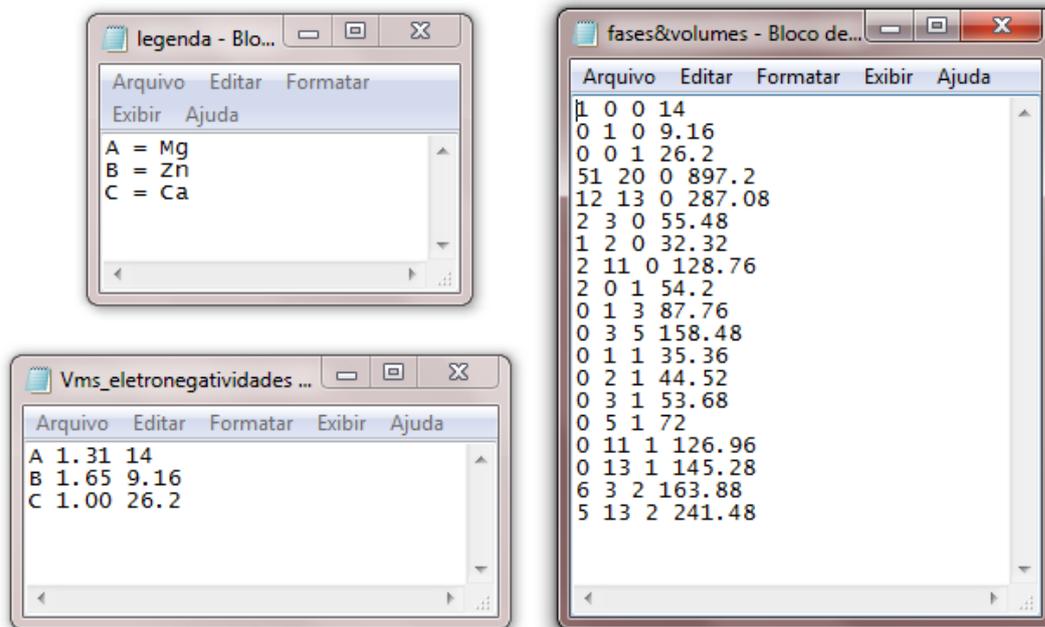


Figura 3.1 Arquivos txt utilizados para elaboração do mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$.

As fases intermetálicas utilizadas foram retiradas da literatura [15, 45, 49, 51] e os volumes molares foram estimados considerando o fator de empacotamento igual para os elementos puros e fases intermetálicas através da fórmula 3.1.

$$Vm = \sum n_j Vm_j \quad (3.1)$$

Onde Vm é volume molar, n_j é o número de átomos j na fórmula química e Vm_j é o volume molar do elemento j . A tabela 3.1 mostra as fases intermetálicas utilizadas para elaboração do mapa e os volumes molares correspondentes.

Foram utilizadas as fontes mais recentes da literatura para a listagem dos intermetálicos, mesmo assim, há discrepâncias entre diferentes fontes. Isso pode diminuir a confiabilidade do mapa em prever a tendência de formação de fase amorfa.

Tabela 3.1 Informações obtidas na literatura para a elaboração do mapa

$$\lambda_{\min} \times \Delta E$$

Fase intermetálica	Volume Molar	Referência
Mg	14,00	[49] [51]
Zn	9,160	[49] [51]
Ca	26,20	[49] [51]
Ca₃Zn	87,76	[49] [51]
Ca₅Zn₃	158,48	[49] [51]
CaZn	35,36	[49] [51]
CaZn₂	44,52	[49] [51]
CaZn₃	53,68	[49] [51]
CaZn₅	72,00	[49] [51]
CaZn₁₁	126,96	[49] [51]
CaZn₁₃	145,28	[49] [51]
CaMg₂	54,2	[49] [51]
MgZn₂	32,32	[51] [45] e [49]
Mg₂Zn₁₁	128,76	[49] [51]
Mg₂Zn₃	55,48	[49] [51]
Mg₇Zn₃**	125,48	[51]
MgZn*	23,16	[51]
Mg₁₂Zn₁₃*	287,08	[49]
Mg₅₁Zn₂₀**	897,2	[49]
Ca₂Mg₆Zn₃	190,08	[51] [15] e [49]
Ca₂Mg₅Zn₁₃	529,68	[49]

* segundo Wasiur-Rahman o composto MgZn foi substituído por Mg₁₂Zn₁₃ após análises de DRX [49]

** segundo Wasiur-Rahman o composto Mg₇Zn₃ foi substituído por Mg₅₁Zn₂₀ também após análises de DRX [49]

Os valores de eletronegatividades, também retirados da literatura, são: 1,31 Pauling para o magnésio, 1,65 Pauling para o zinco e 1,00 Pauling para o cálcio.

Após o fornecimento dos dados de entrada e da execução do “software” o mesmo nos concede dois mapas $\lambda_{\min} \times \Delta E$, um em duas dimensões e outro em

três dimensões, onde as regiões claras possuem valores elevados de $\lambda_{\min} \times \Delta E$ enquanto as escuras possuem valores baixos, além de um arquivo de formato txt com as composições e seus respectivos valores de $\lambda_{\min} \times \Delta E$.

3.2 Seleção das Composições

A região rica em magnésio foi escolhida para elaboração de amostras devido às propriedades que essas composições possuem. Foram selecionados três grupos diferentes para fabricação de amostras de grande volume: **composições com elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$** , próximas a **eutéticos** e com **teor de 5%at. de cálcio**; já para a fabricação de amostras em forma de fita foram estudadas composições com elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$ e com teor de 5%at. de cálcio.

Das composições de elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$ espera-se elevada tendência de formação de fase amorfa, visto que elas apresentam elevada instabilidade topológica e também grande diferença de eletronegatividade. Fabricaram-se amostras de grande volume em formato de cunha com as seguintes composições nominais: $Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$, $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ e $Mg_{51}Zn_{35}Ca_{14}$, com respectivos $\lambda_{\min} \times \Delta E$: 0,04468, 0,05183 e 0,05100, sendo que também foram fabricadas fitas das composições $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ e $Mg_{51}Zn_{35}Ca_{14}$.

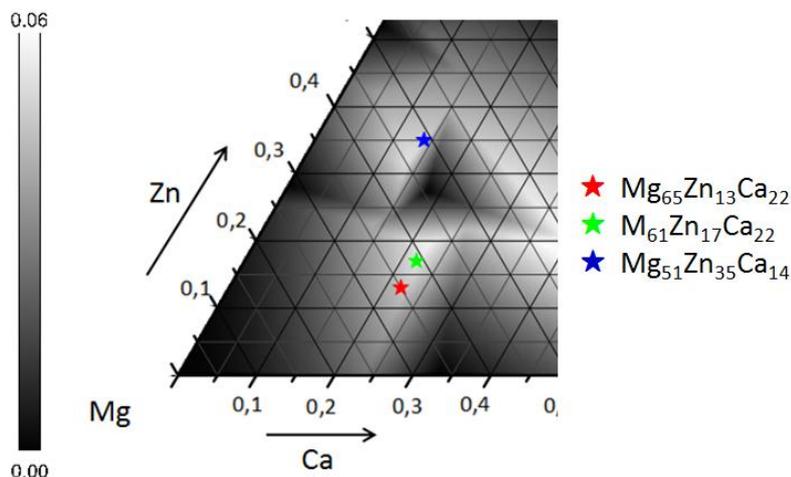


Figura 3.2 Composições das amostras fabricadas nas regiões de elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$ e indicação dessas no mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$

Com relação aos eutéticos, espera-se que as regiões próximas a eles apresentem elevada tendência de formação de fase amorfa. A literatura [52] faz referência a dois eutéticos na região rica em magnésio: $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{15}\text{Ca}_{13}$ e $\text{Mg}_{62}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_3$. Neste trabalho, nos focamos no segundo eutético sendo que foram fabricadas amostras de grande volume com a composição eutética ($\text{Mg}_{62}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_3$) e com uma composição próxima ($\text{Mg}_{57,4}\text{Zn}_{36,8}\text{Ca}_{5,8}$) com respectivos valores de $\lambda_{\min} \times \Delta E$: 0,02314 e 0,03497.

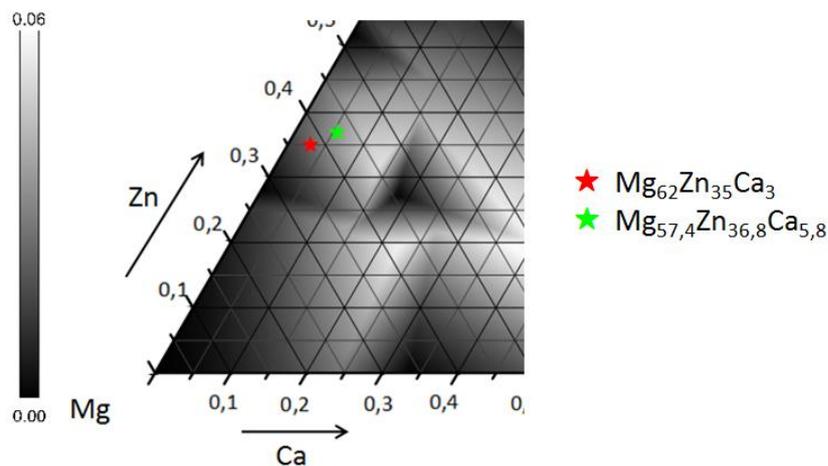


Figura 3.3 Indicação das composições das amostras fabricadas no mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$.

Por fim, a escolha de ligas com teor de cálcio de 5%at. baseou-se na literatura que as mostra como possuidoras de elevada TFA. Para essa dissertação foram elaboradas amostras de grande volume em três composições com 5%at. de cálcio: $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$, $\text{Mg}_{75}\text{Zn}_{20}\text{Ca}_5$ e $\text{Mg}_{59}\text{Zn}_{36}\text{Ca}_5$ com respectivos valores de $\lambda_{\min} \times \Delta E$: 0,01088, 0,01541 e 0,03160. Sendo que as composições $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ e $\text{Mg}_{59}\text{Zn}_{36}\text{Ca}_5$ também foram processadas na forma de fita.

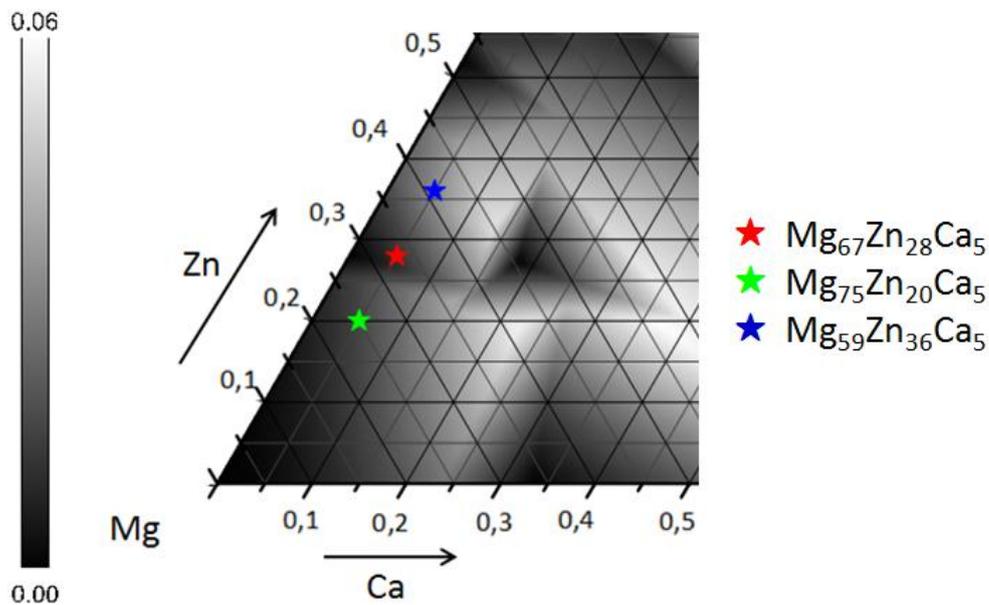


Figura 3.4 Indicação no mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$ das composições fabricadas com teor de cálcio de 5% atômico.

3.3 Processamento

3.3.1 Elaboração de amostras de grande volume

Como visto na revisão bibliográfica, a obtenção de amorfo só ocorre sob condições específicas, de forma que o controle do processo se torna essencial. Além disso, o sistema estudado exige cuidados especiais de processamento, visto que tanto o magnésio quanto o cálcio possuem elevada afinidade com o oxigênio.

Dessa forma, a primeira etapa da parte experimental é focada na busca do melhor método de processamento. Foram fabricadas amostras de grande volume no formato de cunha por três rotas diferentes que estão explicadas no fluxograma da figura 3.5.



Figura 3.5 Fluxogramas dos processos utilizados para fabricação de amostra em forma de cunha.

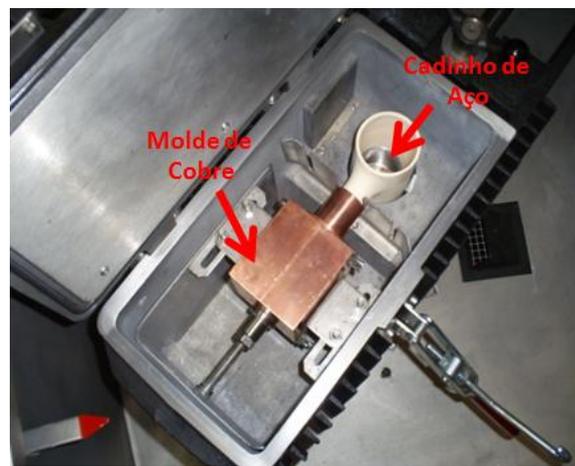
Os três processos partiram de elementos puros: magnésio da Alfa Aesar com 99,99% de pureza, zinco da Puratronic com 99,9999% de pureza e cálcio da Alfa Aesar com 99,99% de pureza. Antes da fusão o magnésio foi limpo com uma solução ácida de 5% de ácido nítrico, 15% de ácido acético, 20% de água destilada e 60% de etanol. Tanto o magnésio quanto o zinco foram limpos em ultra-som. Após estarem totalmente limpos e secos os elementos foram pesados.

O **processo I** é o mais curto e envolveu a fusão dos elementos puros e limpos em forno centrífuga da Linn High Therm, modelo Titancast 700 VAC, o qual promove o aquecimento do metal por indução. A carga metálica é colocada dentro de um cadinho de aço cilíndrico e após a fusão completa da liga, o conjunto (cadinho + molde) é rotacionado a uma velocidade que varia entre 100 e 400 rpm, de forma que o metal líquido preenche o molde de cobre em um tempo curtíssimo. Devido à elevada condutividade térmica do cobre o metal experimenta altas taxas de resfriamento. Antes da fusão são realizadas três limpezas da câmara para assegurar que a maior quantidade possível de oxigênio seja retirada e não contamine a amostra, isso é feito com a retirada de ar até um vácuo de 10^{-3} mbar e injeção de gás argônio da White Martins de

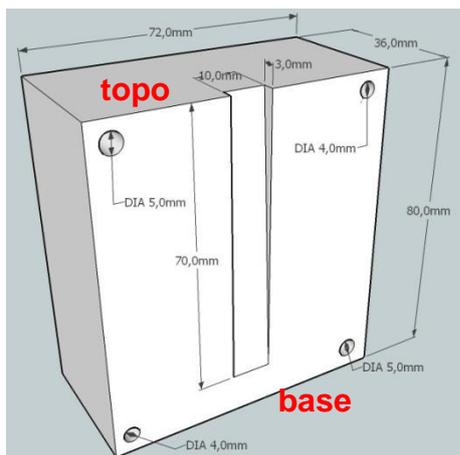
pureza de 99,998% até 400 mbar sendo a fusão efetuada sob atmosfera de argônio. A figura 3.6 mostra as dimensões do molde de cobre utilizado para elaboração de amostras em formato de cunha, observa-se que a região de **topo** apresenta um **volume maior** e a **base** apresenta um **volume menor**, dessa forma a taxa de resfriamento se torna maior conforme nos aproximamos da base da cunha.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.6 (a) Forno centrífugo Titancast 700 VAC, (b) câmara do forno centrífugo formada pelo conjunto molde + cadinho, (c) desenho do molde utilizado e (d, e) fotos de cunhas produzidas no forno centrífugo.

O **processo II** envolveu a fabricação de uma pré-liga antes da elaboração da cunha. Os elementos puros e limpos juntamente com o cadinho de aço e um tubo de aço foram colocados em uma “*glove-box*” com atmosfera de argônio. O tubo recebeu o cadinho com os elementos e foi fechado. Em um forno a indução os elementos foram fundidos dentro do tubo que se encontra na figura 3.7



Figura 3.6 Tubo utilizado na fabricação da pré-liga pelo segundo processo.

A oxidação da pré-liga foi removida por lixamento e ultras-som. Após isso, a mesma foi processada em forno centrífugo da Linn High Therm, modelo Titancast 700 VAC como mostrado na figura 3.6. Foram utilizados os mesmos parâmetros do processo I: cadinho de aço, três lavagens precedendo a fusão da amostra, atmosfera de argônio e molde de cobre no formato de cunha como o mostrado na figura 3.6. Obtendo-se, ao final uma amostra em forma de cunha.

O **processo III** também envolveu a elaboração de uma pré-liga a partir dos elementos puros e limpos, o processo foi realizado em forno “*melt-spinning*” da Bühler que utiliza indução como forma de aquecimento. Os elementos foram colocados em cadinho de grafite, que foi envolto pela bobina de cobre, como mostra a figura 3.8, foram realizadas três limpezas da câmara, com a retirada de ar até um vácuo de 10^{-5} mbar e injeção de gás argônio da White Martins de pureza 99,998%, sendo a fusão efetuada sob atmosfera de Ar. Para compensar a perda de magnésio durante o processo foi adicionado 10% a mais em massa desse elemento, a indução foi realizada de forma lenta (em baixas potências) para evitar a agitação do banho e em longos tempos de

aproximadamente 40 minutos (para garantir a homogeneidade da liga e evitar a oxidação do banho). O metal solidificou-se no próprio cadinho, sendo posteriormente retirado.

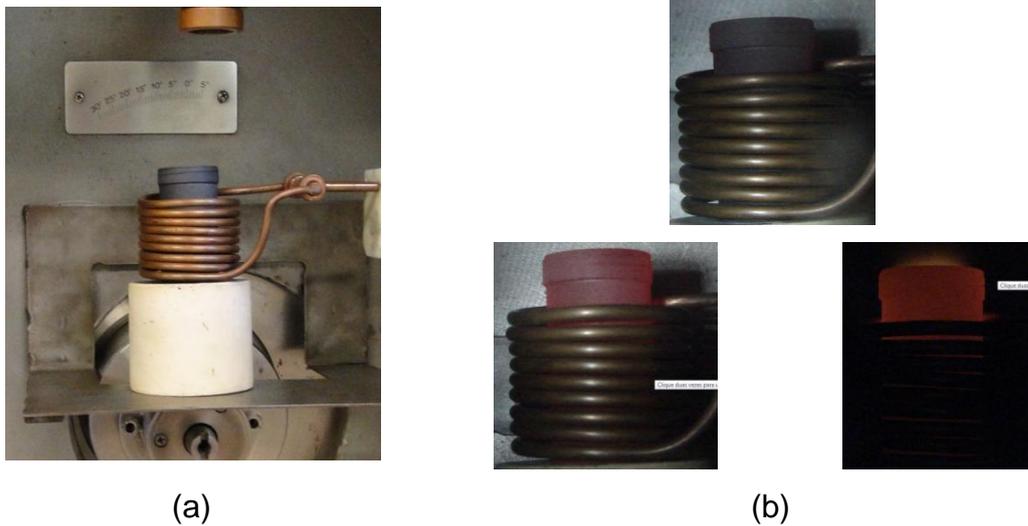


Figura 3.8 (a) Elaboração da pré-liga no terceiro processo e (b) etapas da fusão.

Essa pré-liga teve a superfície limpa por lixamento e ultra-som para retirada de qualquer óxido e/ou sujeira, sendo então processada em forno centrífugo Linn High Therm, modelo Titancast 700 VAC para obtenção de amostra em formato de cunha como mostrado na figura 3.6. Os parâmetros foram os mesmos mencionados no processo I.

3.3.2 Elaboração de amostras em formato de fita

Para elaboração de amostras em forma de fita foi utilizado um forno “*melt-spinning*” da Bühler. A carga metálica de aproximadamente 5 gramas foi colocada em um cadinho de grafite que foi inserido em outro cadinho de sílica que possui uma abertura de aproximadamente 1 mm de diâmetro. Foi feita a limpeza da câmara do forno com a realização de vácuo até 10^{-5} mbar seguida de injeção de argônio da White Martins 4.8 com pureza de 99,998% até 400 mbar. Após três limpezas injetou-se argônio até 600 mbar para início da fusão da carga por indução magnética, quando a temperatura atingiu a temperatura

de fusão da amostra o líquido metálico foi forçado a cair sobre uma roda de cobre que se encontrava a 1 mm de distância do cadinho e que girava com frequência de 65 Hz. Esse processo é bastante utilizado para elaboração de ligas metálicas amorfas porque proporciona elevadíssimas taxas de resfriamento da ordem de 10^5 a 10^6 Ks⁻¹.

3.4 Caracterizações

3.4.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica que permite a análise estrutural da amostra. Consiste na incidência de um feixe de raios X com comprimento de onda conhecido sobre a amostra que é submetida à rotação para permitir que todas as orientações possíveis da amostra sejam expostas ao feixe. Quando a amostra analisada se encontra no estado cristalino será gerado da interação do feixe com a amostra, um difratograma com picos bem definidos, resultado de difrações que respeitam a lei de Bragg. Comparando esses picos (em intensidade e posição) com fichas padrão da JCPDS é possível avaliar as fases presentes na amostra. No entanto, quando a amostra se encontra no estado amorfo, devido à ausência de um padrão tridimensional de longo alcance dos átomos, não ocorre a difração em ângulos específicos, de forma que o difratograma é formado por uma banda larga e difusa.

A difração de raios X foi utilizada nesse trabalho no intuito de investigar o estado da amostra (amorfo ou cristalino) e quando no estado cristalino o difratograma foi analisado para que as fases fossem indexadas. Os ensaios foram realizados em difratômetro da marca Siemens, modelo D5005 com radiação Cu-K α ($\alpha=1,5418$ Å) e varredura de 2^o/minuto de 10^o até 90^o.

3.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura investiga os efeitos térmicos sofridos por uma amostra submetida a um aquecimento. O ensaio consiste em aquecer de forma controlada a amostra e um padrão, mantendo ambos sempre a mesma temperatura. Qualquer diferença no fornecimento de calor é registrada. Os eventos térmicos podem ser endotérmicos ou exotérmicos, sendo que mudanças no formato da curva podem estar relacionadas à transição vítrea, picos exotérmicos à cristalização e picos endotérmicos à fusão.

Nas amostras produzidas nesse trabalho a calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para verificar se a amostra se encontrava ou não no estado amorfo, se isso fosse verdade, a técnica permitiu identificar a temperatura de transição vítrea (no caso de amostras vítreas) e as temperaturas de cristalização, lembrando que o intervalo de líquido superresfriado ($\Delta T_x = T_{x1} - T_g$) é uma forma de medir a estabilidade do vidro formado. A técnica também foi utilizada para identificar as temperaturas *liquidus* e *solidus* da liga. Para isso foi utilizado um equipamento da marca Netzsch modelo DSC 404, com taxa de aquecimento de 40 °C/min, atmosfera de argônio de pureza 99,999% com fluxo de 150 mL/min e cadinho de alumina.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nessa técnica um feixe fino de elétrons é lançado sobre a amostra, e da interação desse feixe com a amostra é gerada uma série de sinais que quando captados fornecem informações sobre a amostra como topografia da superfície, composição, entre outras.

A microscopia eletrônica de varredura possibilita formação de imagens através de um grande número de sinais. As imagens que constam nesse trabalho foram obtidas com o intuito de se obter contraste químico, dessa forma, trabalhamos com a detecção de elétrons retroespalhados (BSE).

Imagens geradas em amostras amorfas ou regiões amorfas não apresentam nenhum contraste, visto que a composição química é homogênea. Já imagens de regiões cristalinas são formadas por uma estrutura em que cada fase apresenta uma cor diferente na escala de cinza, sendo que as fases que contêm elementos mais pesados são mais claras, visto que o coeficiente de retroespalhamento é maior.

A análise da amostra exige uma preparação prévia, visto que a superfície deve se encontrar o mais isenta de riscos possíveis. Para isso foi realizado o embutimento a frio da amostra em resina poliéster, após a cura da resina a amostra foi lixada com álcool (não foi utilizada água devido a baixa resistência a corrosão das ligas de Mg-Zn-Ca), a amostra depois foi polida com pasta de diamante. Foi feito recobrimento com ouro para amplificação dos sinais e ligação metálica com o suporte do MEV com tinta prata.

O microscópio eletrônico utilizado é da marca Philips XL 30 com canhão tipo FEG, os parâmetros normalmente utilizados foram: 25 kV e distância de trabalho de 10 mm.

3.4.4 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

É uma técnica de microanálise química não destrutiva. A determinação da composição química é feita com base na detecção da energia dos raios X provenientes da amostra quando esse tem um feixe fino de elétrons incidido sobre ela. É uma técnica rápida e permite obter resultados quantitativos com razoável precisão.

Nesse trabalho a técnica foi utilizada com dois intuitos: obter a composição da amostra fabricada, a fim de se determinar a eficiência do processo em manter a composição real próxima da nominal e os teores de oxigênio em níveis baixos, e também para determinar a composição química das fases presentes em amostras cristalinas.

O detector de EDS é parte integrante do microscópio eletrônico de varredura marca Philips XL 30 com canhão tipo FEG, os parâmetros

normalmente utilizados foram: tensão de 25 kV, distância de trabalho de 10 mm e calibração com padrão de níquel.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Essa seção apresenta os resultados obtidos e os discute com base no conhecimento adquirido na revisão. Em primeiro lugar, é apresentado o mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$. A seguir, são mostrados os resultados das análises realizadas nas amostras produzidas: difratogramas e termogramas, sendo a formação de amorfo discutida com base no valor de $\lambda_{\min} \times \Delta E$, no teor dos elementos de liga e na proximidade de eutéticos. Também são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura de regiões cristalinas em conjunto com a análise química das fases. Por fim, é discutido o processamento das ligas a base de magnésio, suas dificuldades e a influência do oxigênio na TFA.

4.1 Mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$

Os mapas elaborados de $\lambda_{\min} \times \Delta E$ para o sistema Mg-Zn-Ca encontram-se na figura 4.1, com destaque para a região rica em magnésio.

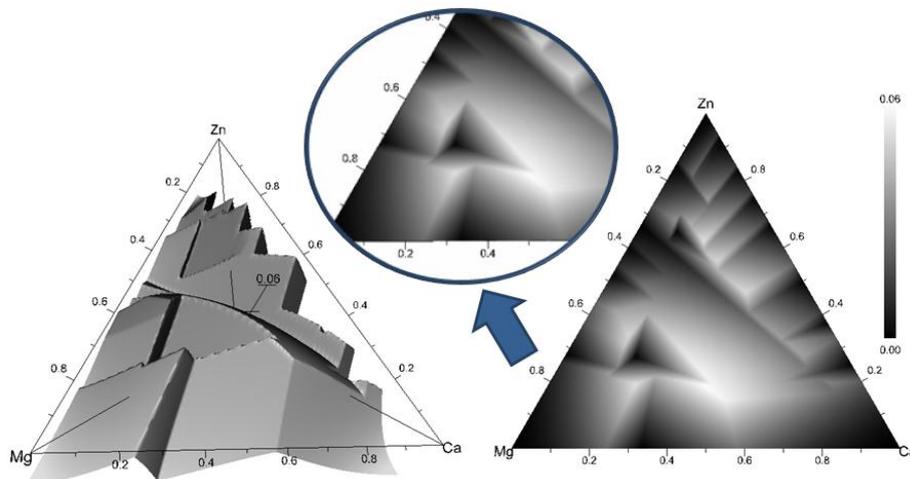


Figura 4.1 Mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$ para o sistema Mg-Zn-Ca com destaque a região rica em magnésio.

Os valores de $\lambda_{\min} \times \Delta E$ para o sistema Mg-Zn-Ca variam de 0,00 a 0,06 e quanto maior for esse valor espera-se que maior seja a TFA. Cabe destacar que a capacidade do mapa promover um ranqueamento confiável da TFA depende das fases intermetálicas fornecidas e dos volumes molares. O interesse pelo sistema Mg-Zn-Ca tem sido ampliado, mas as informações ainda

não são abundantes. A ausência de possíveis fases ainda não identificadas pode diminuir a eficiência do método de previsão da TFA.

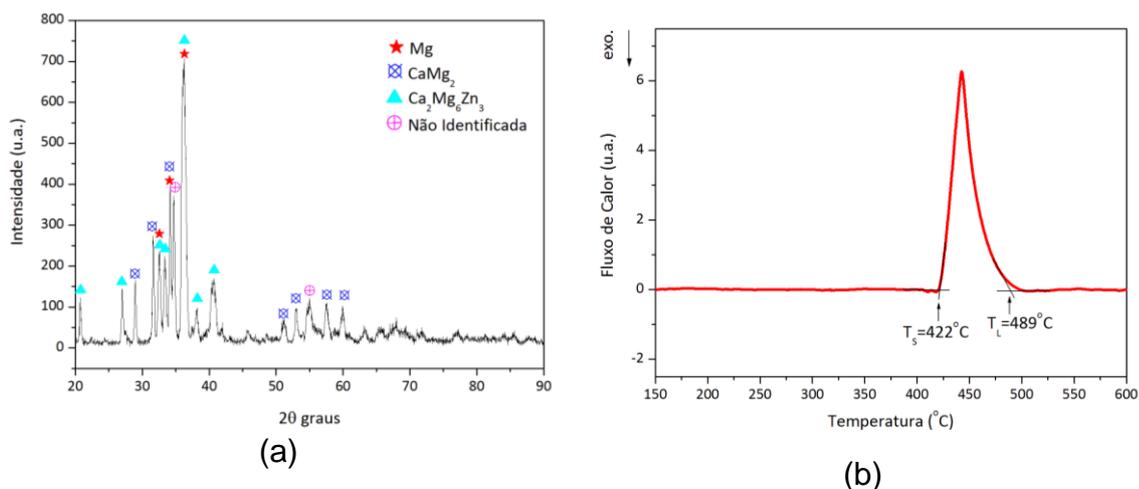
4.2 Formação de amorfo em amostras de grande volume

Foram elaboradas amostras em formato de cunha considerando três características: elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$, proximidade ao eutético e teor de cálcio de 5%at. Os resultados foram assim divididos para uma melhor organização.

- Elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$

Estudaram-se três composições nominais diferentes em regiões de elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$: $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{13}\text{Ca}_{22}$, $\text{Mg}_{61}\text{Zn}_{17}\text{Ca}_{22}$ e $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_{14}$.

Da primeira composição (**$\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{13}\text{Ca}_{22}$**) foram fabricadas três amostras por diferentes processos. A figura 4.2 mostra o difratograma e termograma feitos na região mais fina da amostra elaborada pelo **processo II**.



★ $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{13}\text{Ca}_{22}$ (nominal) $\lambda_{\min} \times \Delta E = 0,04468$

Processo II

Figura 4.2 (a) Difratograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{13}\text{Ca}_{22}$ produzida pelo processo II.

Os picos do difratograma revelam que a amostra se encontra cristalina, e acusa a presença das fases: Mg, CaMg₂, Ca₂Mg₆Zn₃ e outras não identificadas. Já o termograma apresenta somente um pico endotérmico referente à fusão que se inicia a 422 °C e termina em 489 °C, ou seja, a

amostra apresenta um intervalo de fusão de 67 °C. Aparentemente a composição real da amostra está próxima ao eutético $Mg_{74,3}Zn_{9,3}Ca_{16,4}$ ($L \leftrightarrow Mg + Ca_2Mg_6Zn_3 + Mg_2Ca$) que ocorre a 428,2 °C [49], visto que o DRX indicou as fases formadas nesse eutético, a temperatura *solidus* é próxima da temperatura em que ele ocorre, e o pico endotérmico do termograma apresenta características típicas de uma região eutética ou próxima a um eutético.

A segunda amostra de composição nominal $Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$ foi produzida pelo **processo I**, a figura 4.3 apresentada: o difratograma, o termograma dessa amostra, ambos feitos na região mais fina da amostra.

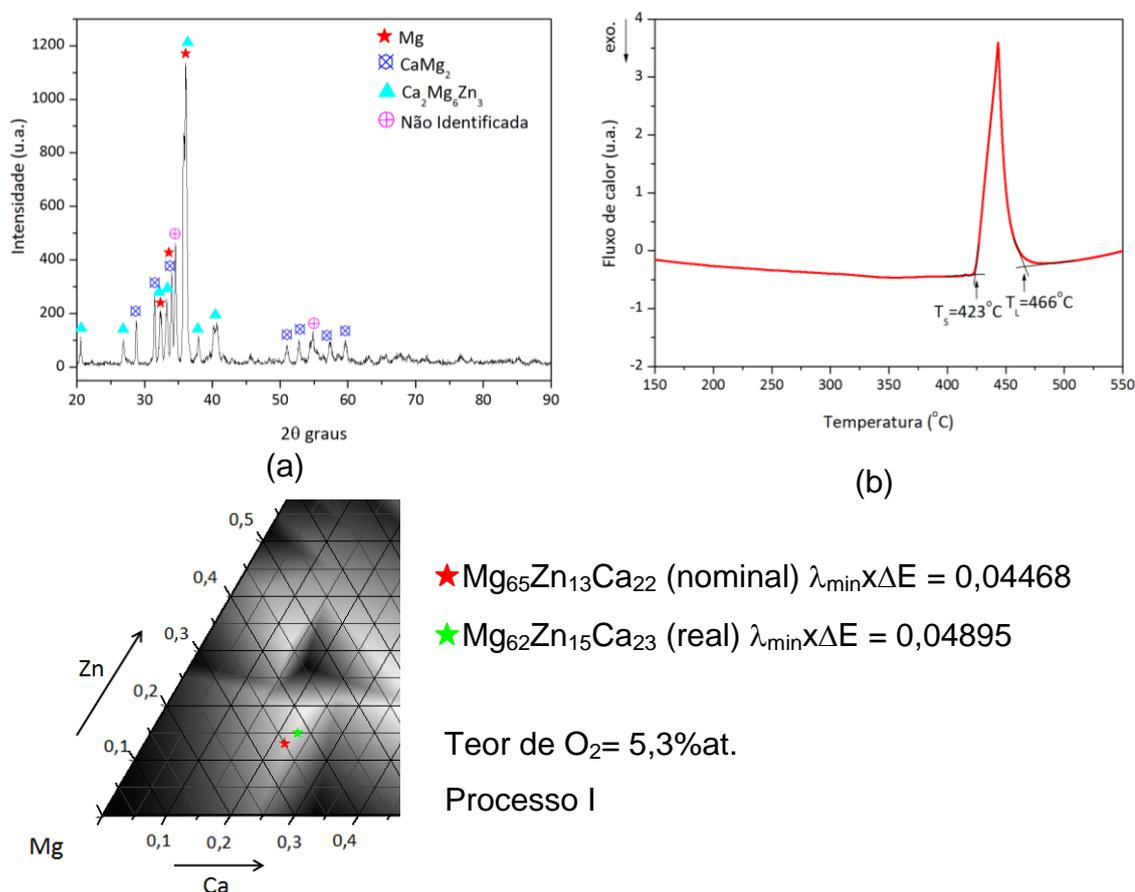


Figura 4.3 (a) Difratograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$ produzida pelo processo I

Apesar da mudança de processo, tanto o DRX quanto o DSC da figura 4.3 mostram que essa amostra se encontra cristalina. A indexação do difratograma acusou as mesmas fases da amostra anterior: Mg, $CaMg_2$,

$\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ e alguns picos não identificados, destacando-se que os picos encontram-se um pouco deslocados, indicando a formação de solução sólida. O termograma apresentou apenas um pico endotérmico referente à fusão da amostra, que se inicia em $423\text{ }^\circ\text{C}$ e termina a $466\text{ }^\circ\text{C}$.

Aparentemente, essa amostra também se encontra próxima ao eutético mencionado anteriormente ($L \leftrightarrow \text{Mg} + \text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3 + \text{Mg}_2\text{Ca}$), visto que a temperatura *solidus* é próxima a temperatura eutética, e tanto o DRX quanto o EDS acusaram a existências dessas fases. Além disso, a característica do pico endotérmico de fusão indica que a composição encontra-se próxima a um eutético.

Abaixo, na figura 4.4, encontram-se as imagens da amostra obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

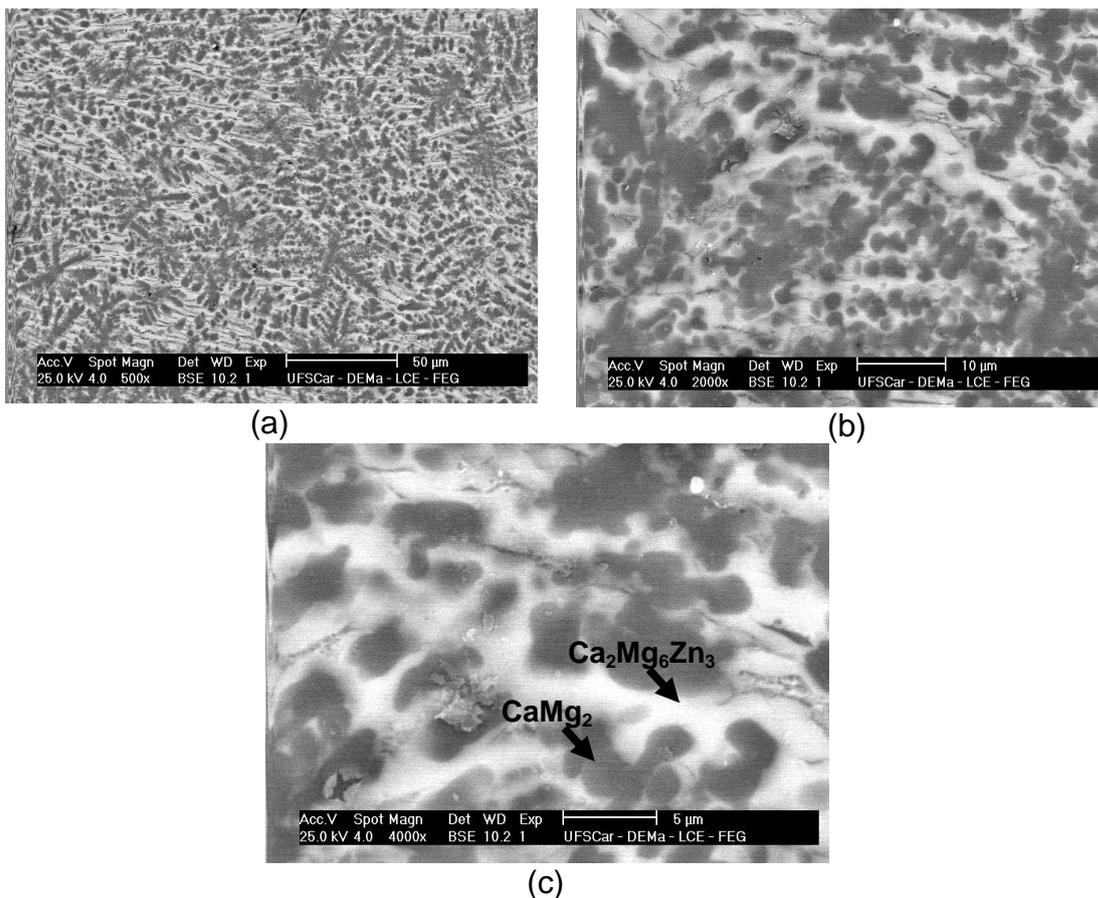


Figura 4.4 Micrografias de MEV obtidas da amostra de composição nominal $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{13}\text{Ca}_{22}$ produzida pelo processo I em aumentos de (a) 500x, (b) 2000x e (c) 4000x

A análise química geral mostrou que a composição real ($\text{Mg}_{62}\text{Zn}_{15}\text{Ca}_{22}$) não se afastou muito da nominal ($\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{13}\text{Ca}_{22}$) sendo o teor de oxigênio da liga 5,3%at.

A microestrutura ao longo de toda a cunha é do tipo dendrítica com predominância de duas fases, uma mais clara que forma a matriz e outra mais escura. A fase mais clara foi identificada como: $\text{Mg}_{59,4}\text{Zn}_{20,6}\text{Ca}_{17}\text{O}_{13,0}$, sendo que ao excluir o oxigênio ela pode ser relacionada a fase ternária $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$. E a composição da fase escura é $\text{Mg}_{59,2}\text{Zn}_{7,65}\text{Ca}_{29,4}\text{O}_{3,7}$, sendo que ao excluir o zinco e o oxigênio a fase pode ser identificada como CaMg_2 .

A última amostra de composição nominal $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{13}\text{Ca}_{22}$ foi produzida pelo **processo III**. O difratograma e termograma da parte mais fina da amostra se encontram-se na figura 4.5.

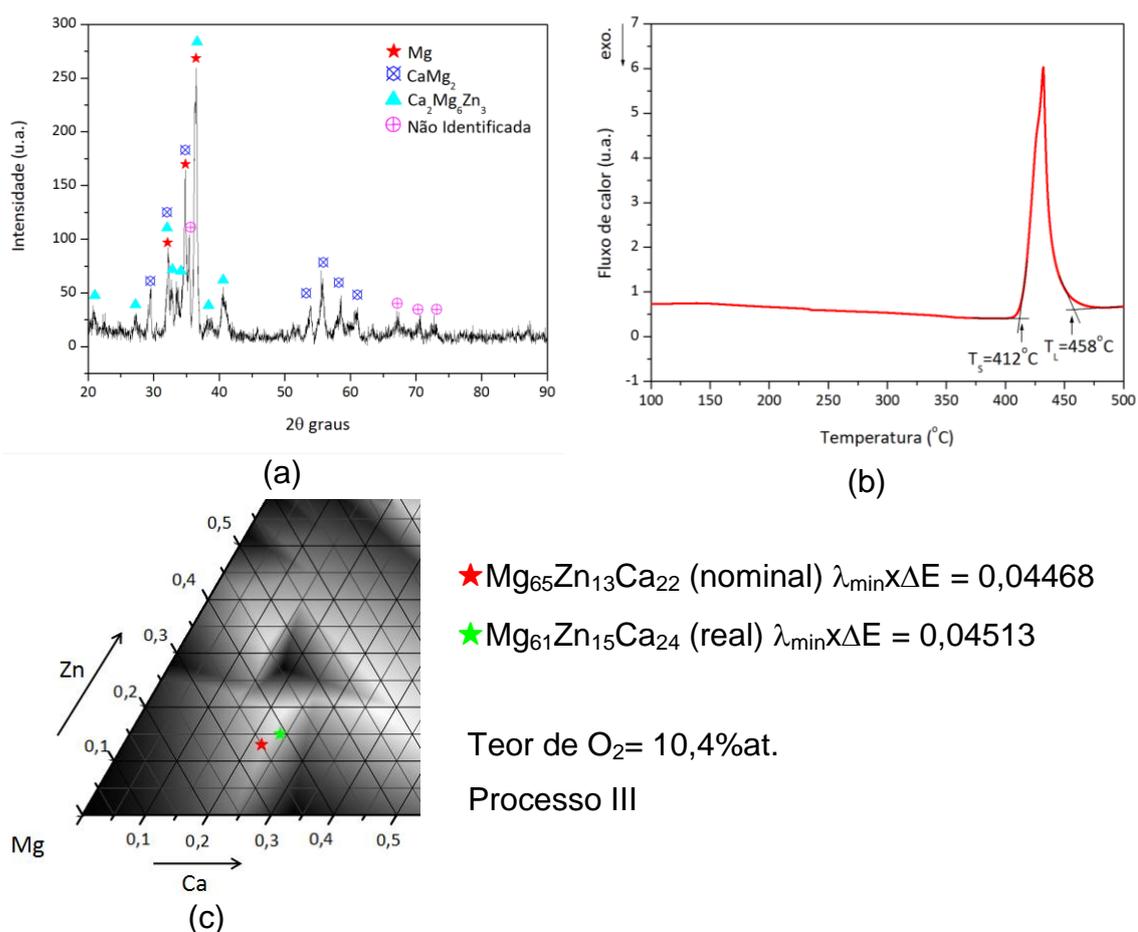


Figura 4.5 (a) Difratograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $\text{Mg}_{65}\text{Zn}_{13}\text{Ca}_{22}$ produzida pelo processo III

O difratograma e termograma dessa terceira amostra de composição nominal $Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$ mostraram que esta também se encontra no estado cristalino. Foram indexadas as mesmas fases encontradas nas amostras anteriores: Mg, $CaMg_2$, $Ca_2Mg_6Zn_3$ e outras não identificadas, sendo que os picos se encontraram deslocados, indicando uma possível solução sólida. O termograma apresentou somente um pico endotérmico referente à fusão, que se inicia em 412 °C e termina em 458 °C, sendo o intervalo de fusão de 46 °C. O teor de oxigênio encontrou-se elevado (10,4%at.).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dessa amostra encontram-se na figura 4.6. A microestrutura em toda a amostra é formada por dendritas escuras que tiveram a composição analisada como: $Mg_{55}Zn_{13}Ca_{23}O_9$ em uma matriz clara de composição $Mg_{55}Zn_{19}Ca_{20}O_7$. Mesmo desconsiderando o oxigênio não foi possível relacioná-las com nenhuma fase listada na literatura.

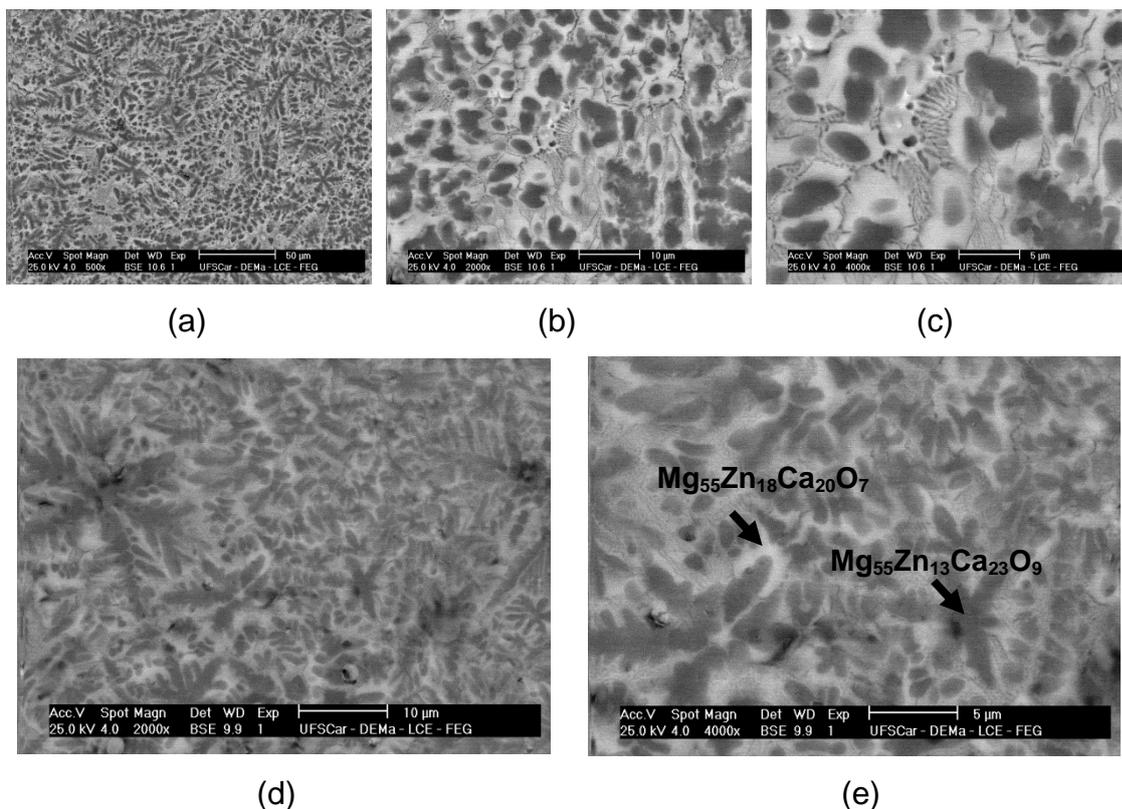


Figura 4.6 Microscrografia de MEV realizada na amostra de composição nominal $Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$ produzida pelo processo III em aumentos de (a) 500x, (b,d) 2000x e (c,e) 4000x.

Sobre essa primeira composição estudada (**Mg₆₅Zn₁₃Ca₂₂**) é possível observar que apesar do valor relativamente alto de $\lambda_{\min} \times \Delta E$, tanto da composição nominal (0,04468) quanto das composições reais (0,04895 e 0,04513), não foi possível a obtenção de amorfo. Aparentemente, todas as amostras encontram-se próxima ao eutético, pois apresentam um pico de fusão que se inicia em temperatura próxima a eutética (428,5°C), além dos difratogramas indicarem as fases referentes a essa transição (Mg, Ca₂Mg₆Zn₃ e CaMg₂)

Outra característica comum a todas as amostras foi a presença da fase CaMg₂. Essa fase é destacada na literatura pelo seu elevado ponto de fusão 711 °C [53], sendo também citada por formar precipitados coerentes com a matriz [14] e por melhorar a resistência a fluência em ligas de Mg-Zn [54]. Uma das hipóteses é que essa fase pode estar servindo de nucleante para uma estrutura cristalina e impedindo que se forme uma estrutura amorfa.

Além disso, a composição estudada possui um teor de cálcio elevado (22%at.), sendo que a literatura diz que o cálcio em teores muito elevados pode ser responsável sozinho pelo processo de cristalização [5].

Outro fator a ser levado em consideração nessa primeira composição estudada é o teor de oxigênio que se manteve em níveis elevados (entre 5,3%at e 10,4%at.) e apesar desse teor elevado não foi encontrado nenhum pico referente a óxido na difração de raios X. A contaminação com o oxigênio pode também estar prejudicando a tendência de formação de amorfo.

A segunda composição com elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$ estudada é **Mg₆₁Zn₁₇Ca₂₂**, a amostra em formato de cunha foi obtida pelo **processo III**. A figura 4.7 mostra o difratograma e termograma da região mais fina da cunha, bem como a composição nominal e real, o teor de oxigênio e o $\lambda_{\min} \times \Delta E$ da cunha.

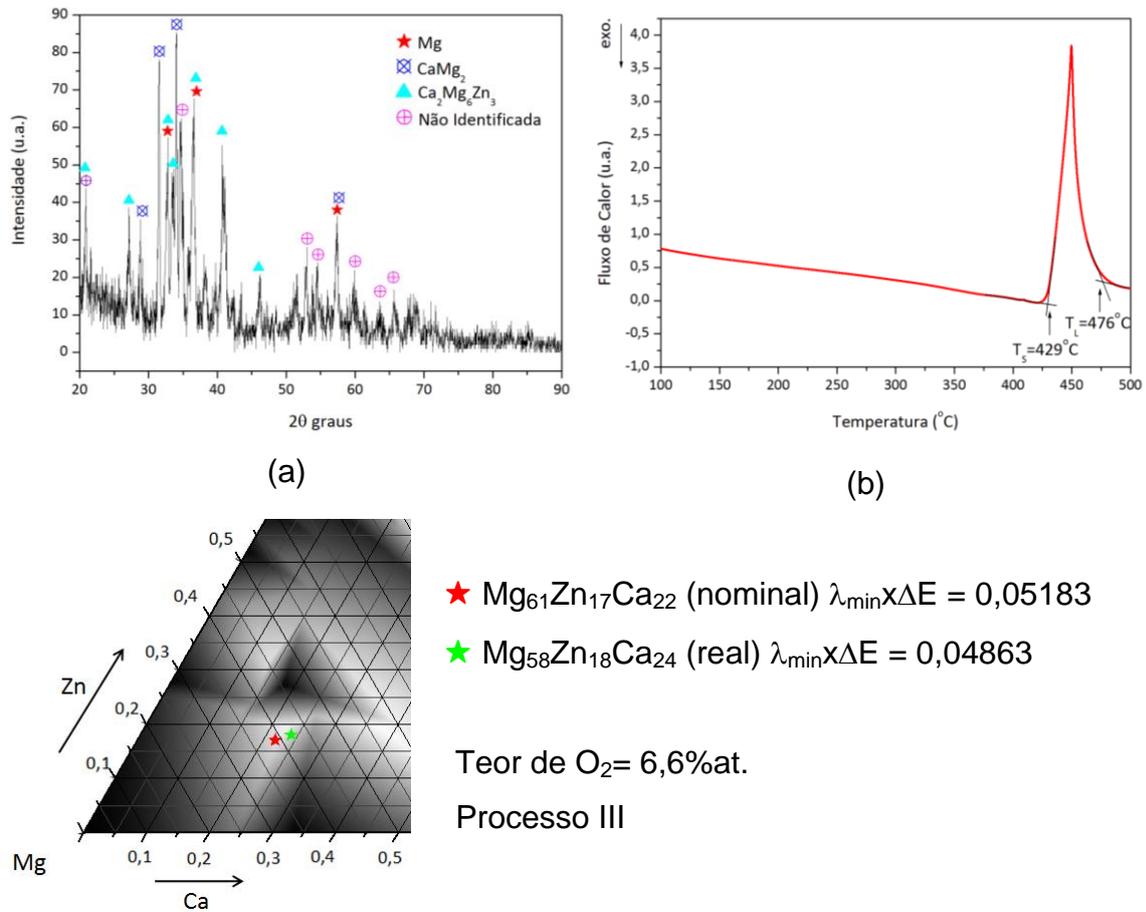


Figura 4.7 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ produzida pelo processo III

Tanto o difratograma quanto o termograma indicam que a amostra se encontra cristalina. Foram identificados picos referentes a seguintes fases cristalinas: Mg, $CaMg_2$, e $Ca_2Mg_6Zn_3$, sendo que os picos da fase $CaMg_2$ encontram-se deslocados, indicando que há solução sólida. Já o termograma apresentou um pico endotérmico de fusão, que se inicia em $429^\circ C$ e termina em $476^\circ C$, ou seja, o intervalo de fusão é de $47^\circ C$. Possivelmente a amostra também se encontra próxima ao eutético ($L \leftrightarrow Mg + Ca_2Mg_6Zn_3 + Mg_2Ca$), visto que as fases formadas e a temperatura *solidus* correspondem a esse eutético.

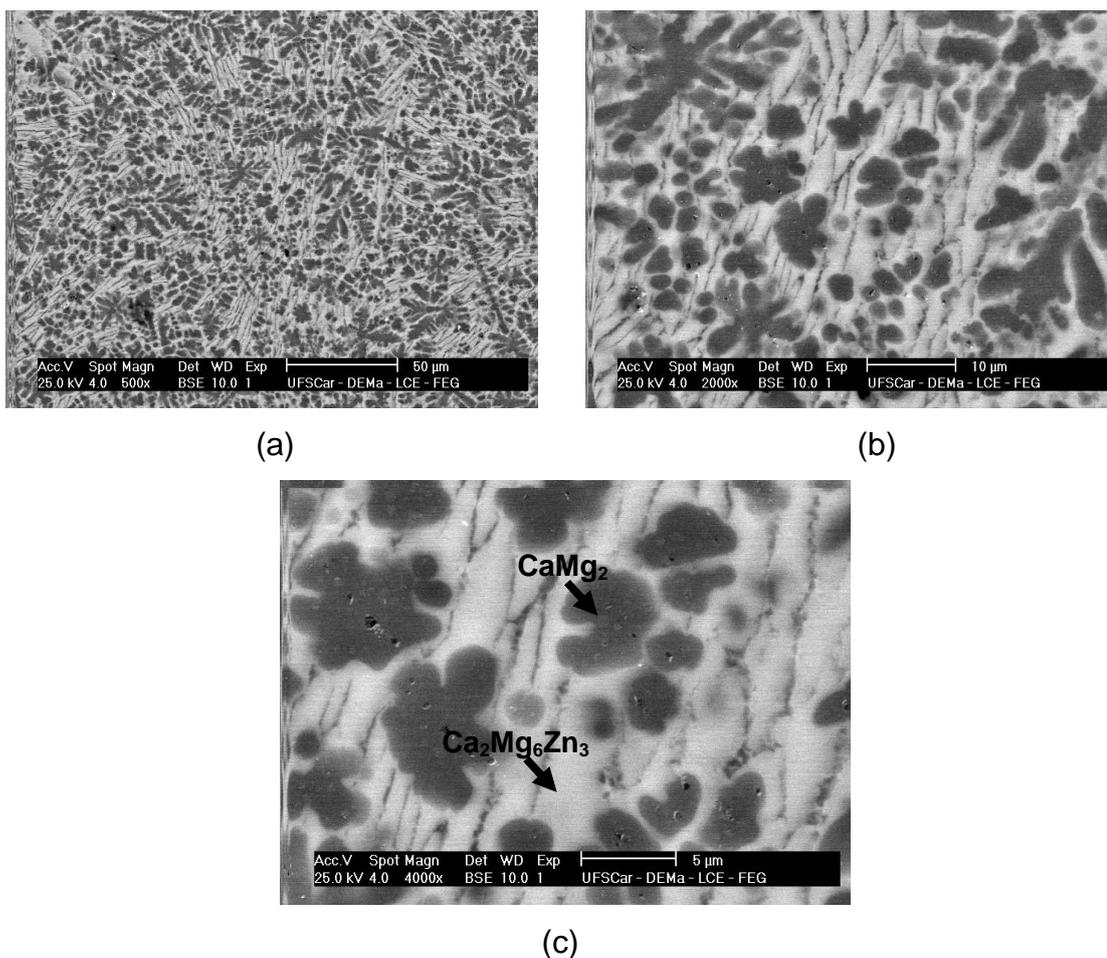


Figura 4.8 Micrografias de MEV obtidas na amostra de composição $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ produzida pelo processo III em aumentos de (a) 500x, (b) 2000x e (c) 4000x

As imagens de MEV mostradas na figura 4.8 indicam uma estrutura formada por uma matriz clara, identificada pela espectroscopia por dispersão de energia como $Mg_{55,7}Zn_{26,3}Ca_{17}O_{4,9}$, sendo que ao se eliminar o oxigênio obtemos a composição $Mg_{56}Zn_{26}Ca_{18}$ que pode ser relacionada a fase $Ca_2Mg_6Zn_3$. Nessa matriz clara há uma fase escura no formato de dendritas de composição $Mg_{55,2}Zn_{10}Ca_{28,7}O_{6,1}$, se forem ignorados o cálcio e oxigênio a composição é $Mg_{66}Ca_{34}$ que equivale ao intermetálico $CaMg_2$.

O caso dessa amostra é semelhante às anteriores. Observa-se que as fases encontradas são as mesmas. Sugere-se que a formação de fase amorfa pode estar sendo prejudicada pela existência da fase de elevada temperatura

de fusão (CaMg_2), pelo elevado teor de cálcio e/ou pela grande quantidade de oxigênio.

A última liga produzida na região com elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$ foi a de composição nominal $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_{14}$, elaborada pelo **processo III**. O difratograma, termograma e informações, como composições nominal, real, teor de oxigênio e valores de $\lambda_{\min} \times \Delta E$ encontram-se na figura 4.9. A difração de raios X e a calorimetria diferencial de varredura foram realizadas na região mais fina da amostra.

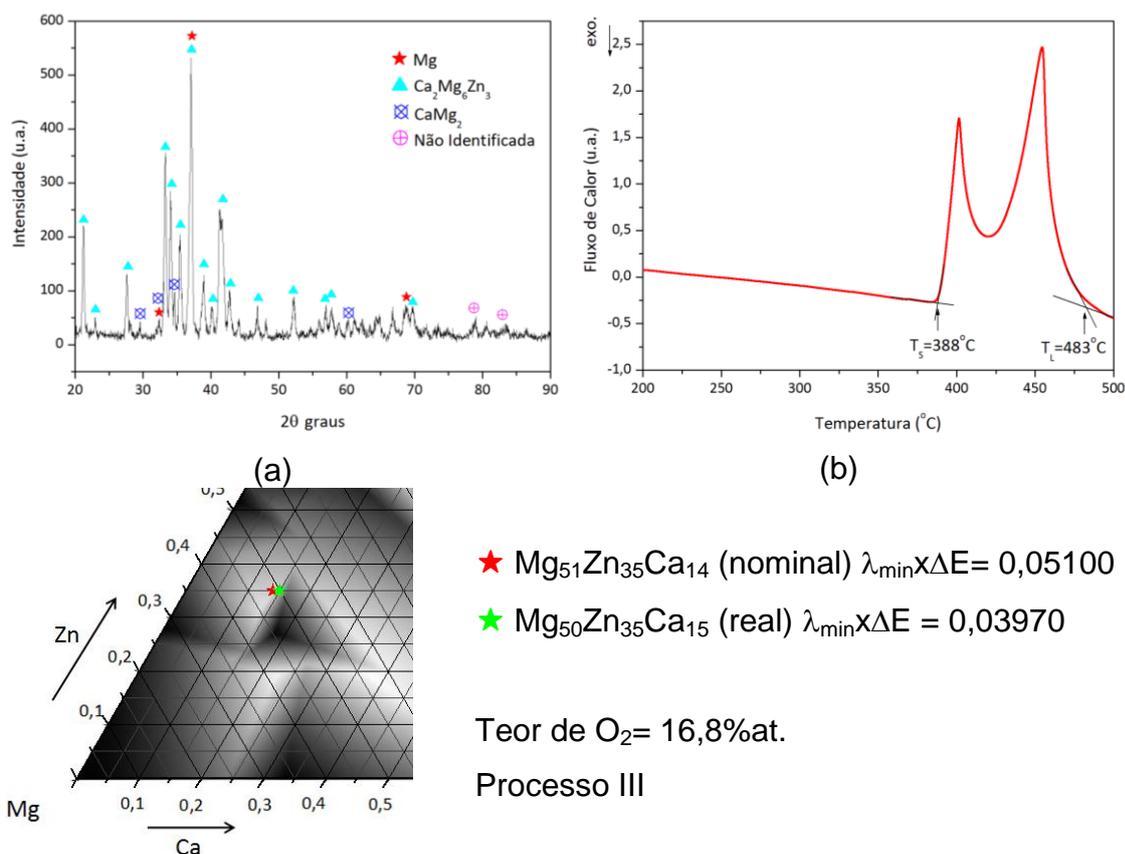


Figura 4.9 (a) Difratograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_{14}$ produzida pelo processo III

Assim como as outras três amostras de $\lambda_{\min} \times \Delta E$ elevado essa também se apresentou cristalina, o difratograma apresentou picos bem definidos referentes a três fases: Mg, CaMg_2 e $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, sendo que os picos referentes ao Mg encontram-se um pouco deslocados, indicando a existência de solução sólida. O termograma apresentou somente um pico endotérmico referente à fusão com

início em 388 °C e término em 483 °C e intervalo de fusão de 95 °C. A análise das características dos picos de fusão indica que o caminho de fusão da amostra é formado por um eutético e pela fusão de uma fase primária que possivelmente é a fase ternária $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ que se funde a 477 °C [49]. Além disso, pode-se observar que a fração desse intermetálico na liga é elevado, visto que seu pico de fusão é mais intenso que do eutético.

Destaca-se que o teor de oxigênio encontrado por EDS encontrou-se elevado (16,8%at), mas que a composição nominal e a real ficaram bem próximas. Apesar dessa proximidade, o valor de $\lambda_{\text{min}} \times \Delta E$ da composição real é bem menor que da composição nominal, o que pode ter prejudicado a TFA e mostra o quão importante é o controle de composição da amostra.

A figura 4.10 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura realizadas ao longo da cunha.

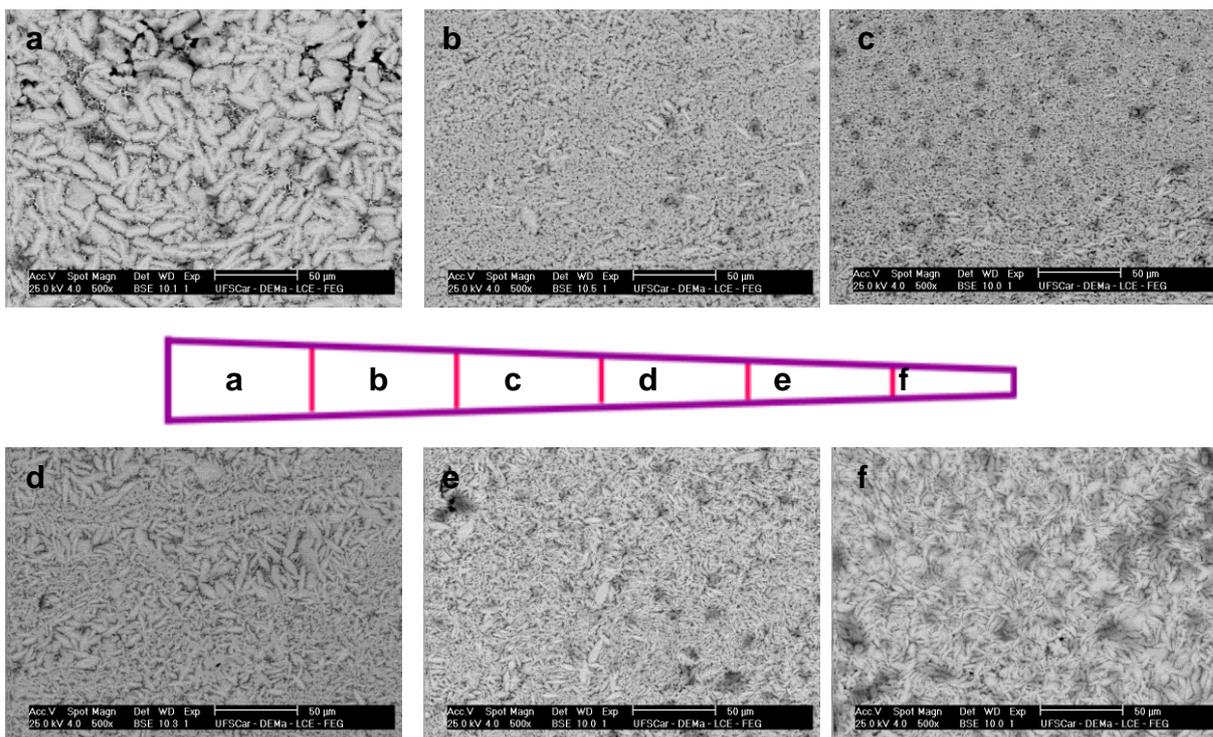


Figura 4.10 Micrografias de MEV realizadas ao longo da cunha de composição nominal $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_{14}$ elaborada pelo processo III em aumento de 500x

As microscopias mostram uma estrutura em forma de células que se torna mais refinada conforme mais próximo da base da cunha, (região de taxa de

resfriamento elevada) e se mantém cristalina ao longo de toda a cunha elaborada.

Como nota final sobre amostras fabricadas em regiões de elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$ é possível destacar que as tentativas mostradas nesse trabalho não possibilitaram a obtenção de fase amorfa. Isso pode estar relacionado a diversos fatores: escolha de composições de elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$, porém com elevado teor de cálcio, formação preferencial de fases intermetálicas, teor elevado de oxigênio e grande diferença entre a composição nominal e a real. Qualquer um desses fatores, ou uma combinação deles, pode ter sido responsável pela não obtenção de amorfo.

- Ligas próximas ao eutético

Foram estudadas duas composições nominais diferentes na região próxima ao eutético: $Mg_{62}Zn_{35}Ca_3$ e $Mg_{57,4}Zn_{36,8}Ca_{5,8}$, ambas fabricadas pelo processo I. A figura 4.11 mostra o difratograma, o termograma e informações: composição nominal e real, teor de oxigênio e $\lambda_{\min} \times \Delta E$ da amostra de composição eutética **$Mg_{62}Zn_{35}Ca_3$** elaborada pelo **processo I**.

O difratograma de raios X apresenta uma banda indicadora de fase amorfa e também picos referentes às fases: Mg, Mg_7Zn_3 , $MgZn_2$ além de fases não identificadas. Já o termograma apresentou apenas um pico endotérmico referente à fusão da amostra, que se inicia em 344 °C e termina a 412 °C, indicando um intervalo de fusão de 68 °C. A observação do termograma (intervalo de fusão e formato da curva) revela que a composição real não é eutética.

Isso também é constatado pela análise química geral obtida por espectroscopia por dispersão de energia que mostrou que a composição real ($Mg_{56}Zn_{41}Ca_3$) se afastou da nominal com um aumento no teor de zinco em 6%at. . O teor de oxigênio encontrado foi 6,8%at.

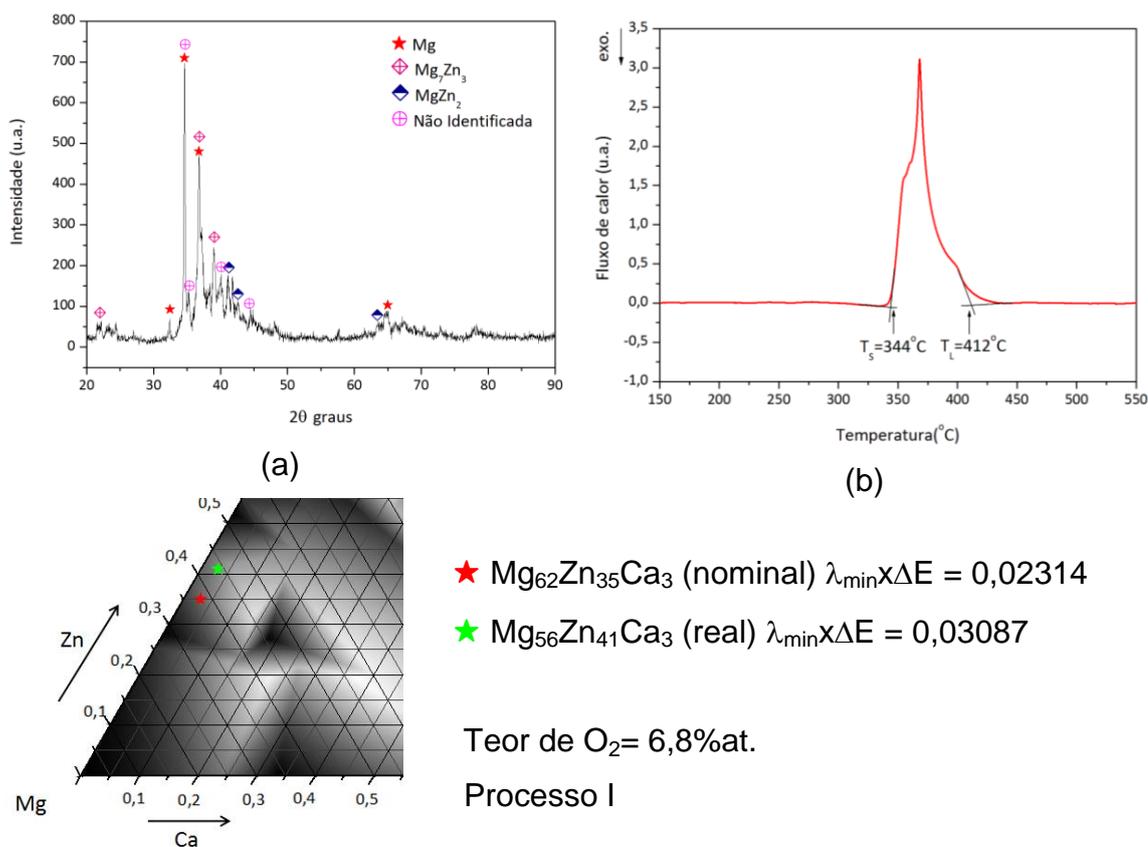


Figura 4.11 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{62}Zn_{35}Ca_3$ produzida pelo processo I

As microscopias de MEV se encontram na figura 4.12 e indicam uma estrutura formada por lamelas claras e escuras na região de topo da amostra e uma possível estrutura amorfa na região de base da cunha.

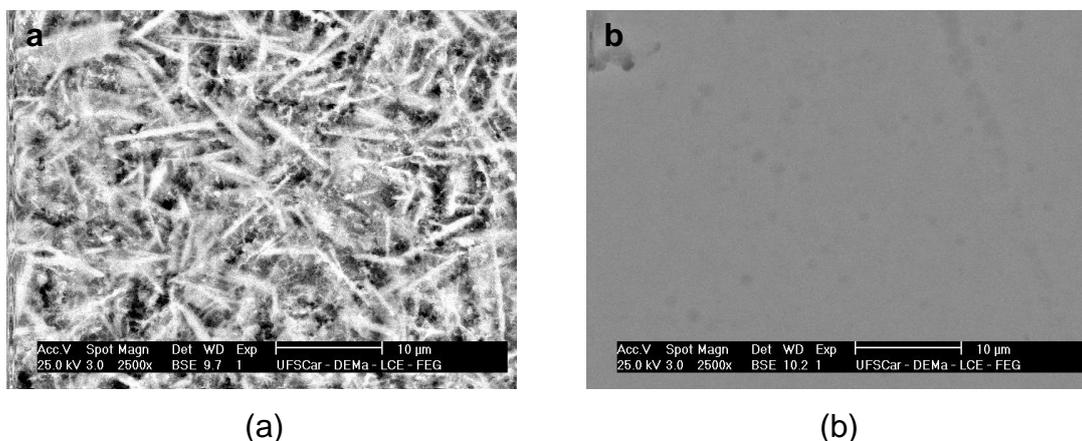


Figura 4.12 Micrografias de MEV realizadas na amostra de composição nominal $Mg_{62}Zn_{35}Ca_3$ com aumento de 2500x nas regiões de (a) topo e (b) base.

A segunda composição desse grupo é próxima ao eutético, possui composição nominal $\text{Mg}_{57,4}\text{Zn}_{36,8}\text{Ca}_{5,8}$ e foi elaborada pelo **processo I**. A figura 4.13 mostra o difratograma e termograma da ponta da cunha elaborada, bem como a composição nominal e real, o teor de oxigênio e o $\lambda_{\min} \times \Delta E$.

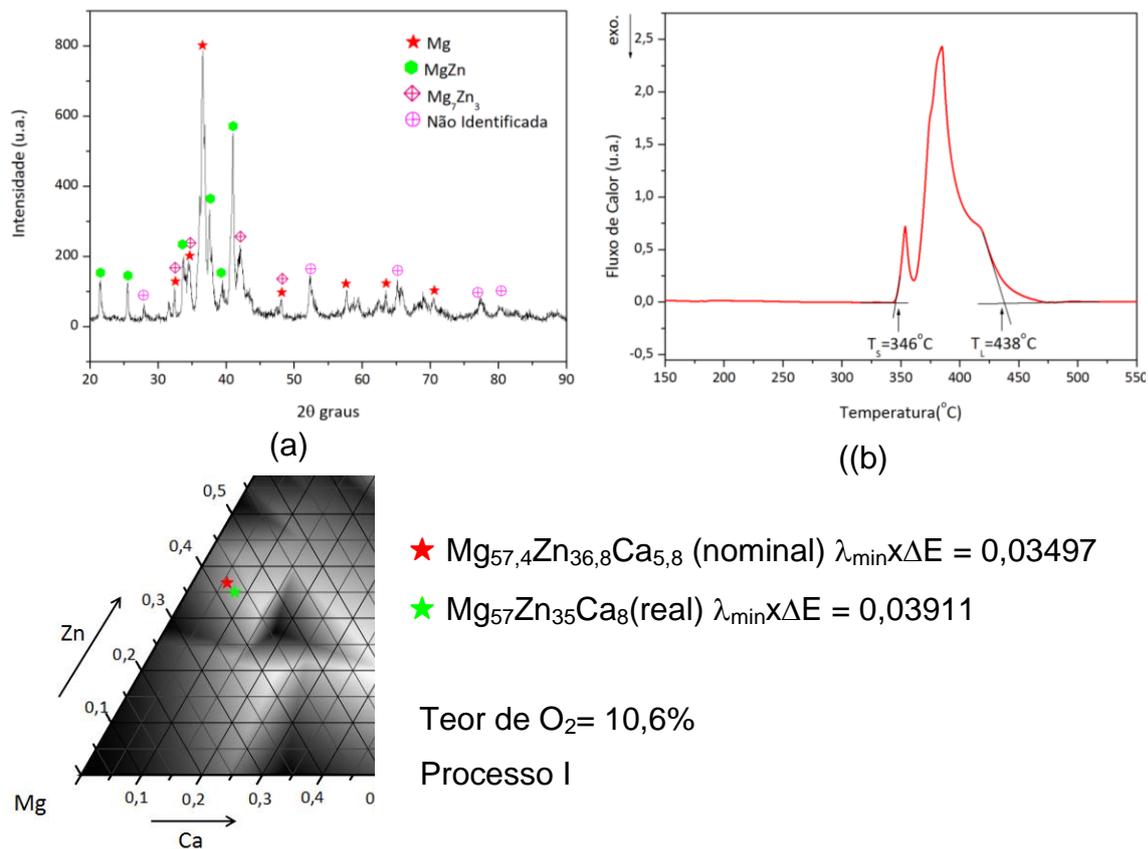


Figura 4.13 (a) Difratograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $\text{Mg}_{57,4}\text{Zn}_{36,8}\text{Ca}_{5,8}$ produzida pelo processo I

Tanto o difratograma quanto o termograma indicam que a amostra se encontra cristalina. Foram identificados picos referentes às seguintes fases cristalinas: Mg, MgZn, Mg_7Zn_3 e outras não identificadas, sendo que os picos referentes as fases Mg e MgZn encontram-se deslocados, indicando a existência de solução sólida. Já o termograma apresentou um pico endotérmico de fusão, que se inicia em 346°C e termina em 438°C , ou seja, o intervalo de fusão é de 92°C . O teor de oxigênio encontrou-se elevado ($10,6\%$ at.).

As imagens de MEV mostradas na figura 4.14 indicam uma estrutura formada por duas fases: uma clara, identificada pela EDS como

$Mg_{41,1}Zn_{41,1}Ca_{13,2}O_{4,5}$, sendo que se desconsiderarmos o oxigênio e cálcio obtemos a composição $Mg_{50}Zn_{50}$ que pode ser relacionada a fase $MgZn$; e outra escura de composição $Mg_{57}Zn_{24,3}Ca_{2,55}O_{16}$, sendo que se forem ignorados o cálcio e oxigênio a composição é $Mg_{70}Zn_{30}$ que equivale ao intermetálico Mg_7Zn_3 . Além disso, é possível identificar uma região possivelmente formada por um eutético que teve a composição identificada como $Mg_{55,1}Zn_{35,5}Ca_{4,3}O_{5,2}$, sendo dada por $Mg_{58}Zn_{37}Ca_5$ quando desconsideramos o oxigênio.

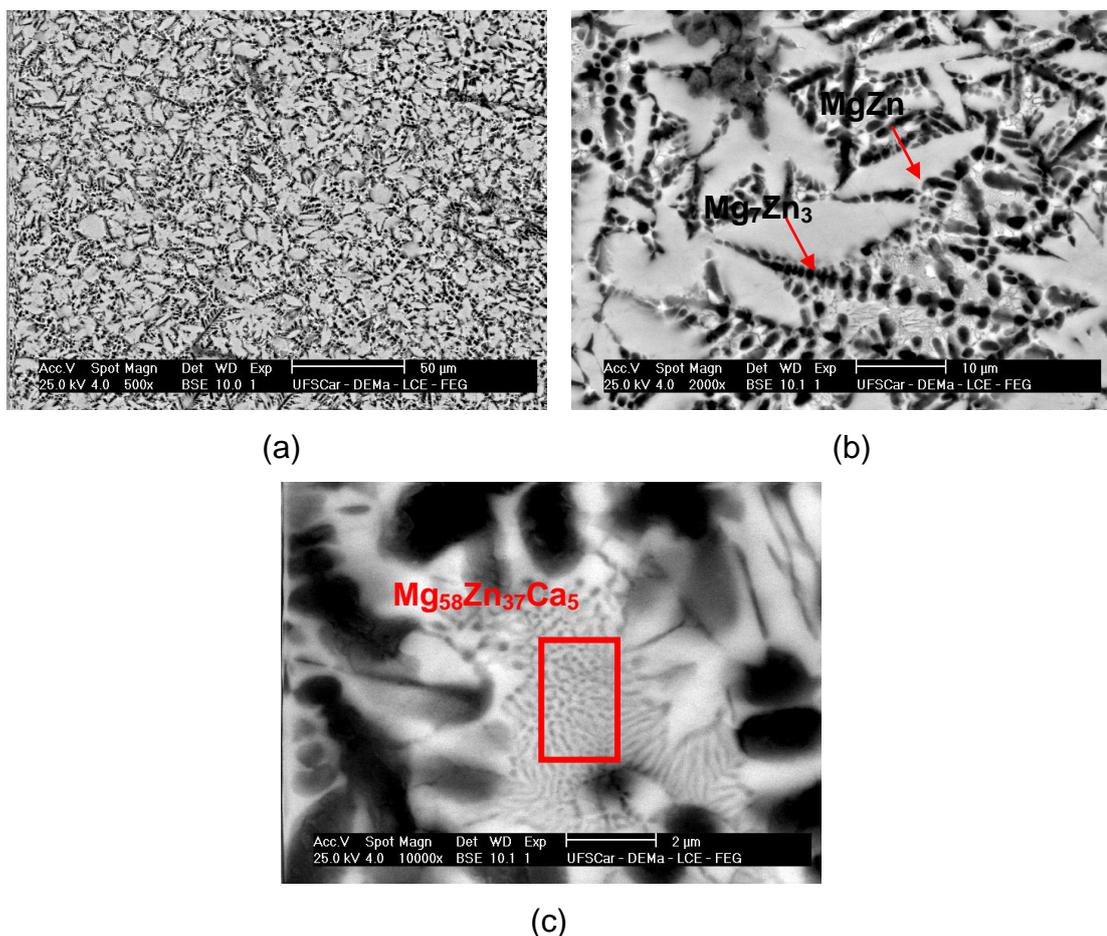


Figura 4.14 Micrografias de MEV da amostra de composição nominal $Mg_{57,4}Zn_{36,8}Ca_{5,8}$ produzida pelo processo I em aumentos de (a) 500x, (b) 2000x e (c) 10000x

Dessas duas últimas amostras elaboradas é possível notar que a variação de composição química afastou ambas do eutético, a primeira tem intervalo de

fusão de 68 °C e a segunda 92 °C, e as características dos picos endotérmicos de fusão não são típicas de uma amostra eutética ou próxima a um eutético.

- Teor de 5%at. de cálcio

Dentro desse grupo foram estudadas três composições nominais com 5%at. de cálcio: $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$, $Mg_{75}Zn_{20}Ca_5$ e $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$

Foram elaboradas três amostras da primeira composição, cada uma por um tipo de processo. A figura 4.15 mostra o difratograma e termograma realizados na região mais fina da amostra de composição nominal $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ elaborada pelo **processo II**.

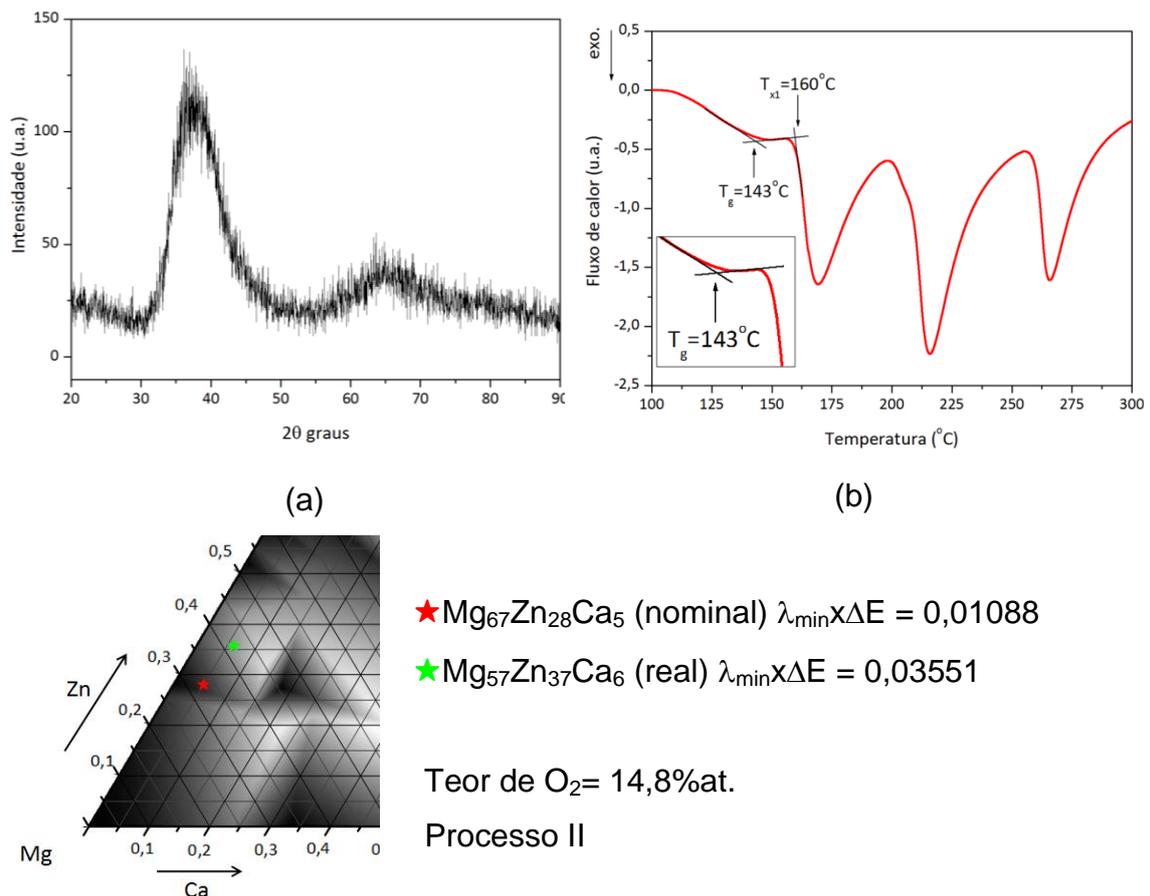


Figura 4.15 (a) Difratograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ fabricada pelo processo II.

O difratograma realizado na base da cunha apresenta uma banda difusa típica de amostras amorfas, esse estado é confirmado pelo termograma que

apresenta um transição vítrea (T_g) a 143 °C e três picos referentes a cristalizações, sendo o primeiro (T_{x1}) em 160 °C, e um intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x) de 17°C. Observa-se também que o teor de oxigênio se encontra elevado (14%at.) e que a composição real difere bastante da nominal, mas o teor de cálcio se mantém baixo (6%at.), assim como mostra a figura 4.15.

Tratando-se ainda da composição nominal $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$, a segunda amostra foi elaborada pelo **processo I**. A figura 4.16 apresenta o difratograma, termograma realizados na parte mais fina da amostra.

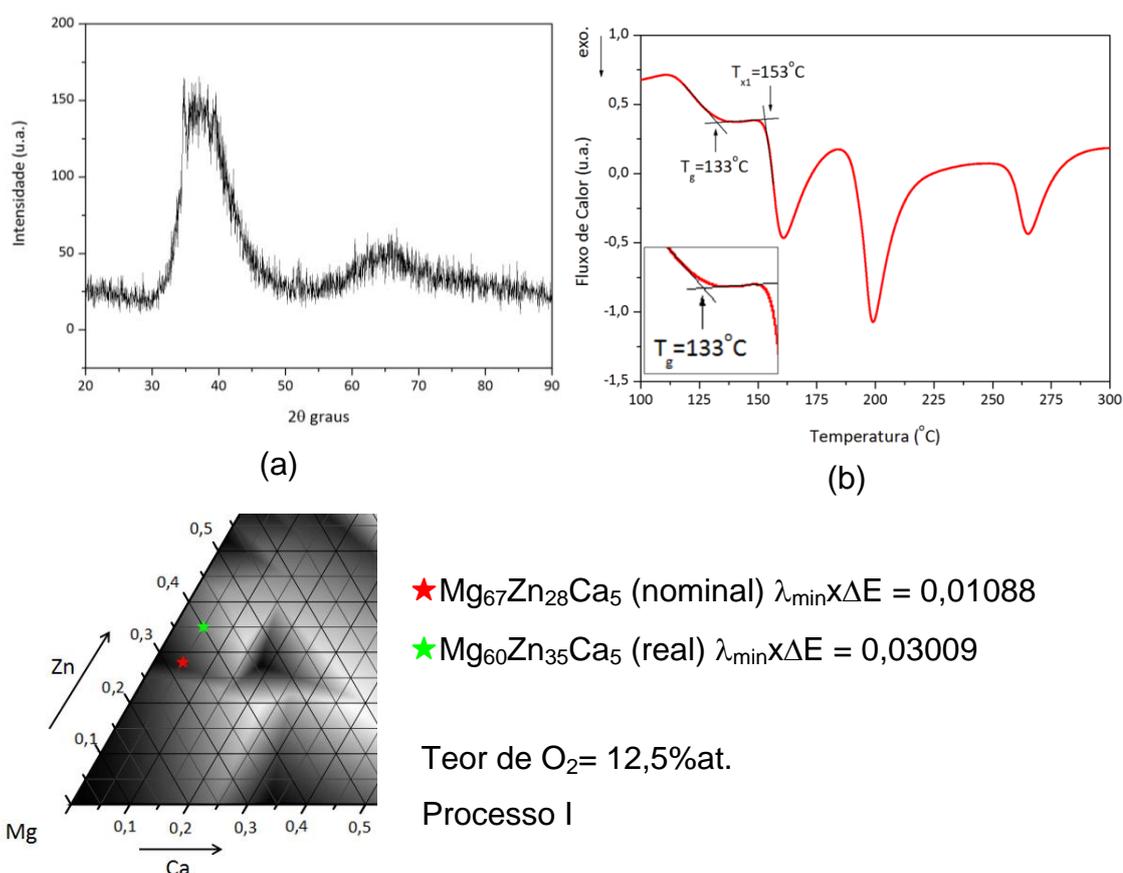


Figura 4.16 (a) Difratograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ produzida pelo processo I

Tanto a difração de raios-X quanto a calorimetria diferencial de varredura realizadas na base da cunha indicam um possível estado amorfo. O difratograma mostra uma banda difusa típica desse estado. O termograma apresentou uma transição de segunda ordem que corresponde a T_g do material

a 133 °C e três picos exotérmicos referentes a cristalizações de diferentes fases, a primeira (T_{x1}) ocorre em 153 °C, fornecendo um intervalo de líquido super-resfriado da liga (ΔT_x) de 20 °C.

O difratograma de raios X do topo da amostra que se encontra na figura 4.17 revela que nem toda a amostra em forma de cunha se encontra no estado amorfo, e sua indexação evidenciou a presença das fases: Mg, Mg_4Zn_7 e Mg_7Zn_3 , além de fases não identificadas. Já a calorimetria diferencial de varredura em temperaturas mais elevadas mostrou que a amostra sob aquecimento começa a fundir em 362 °C e se encontra totalmente no estado líquido a 393 °C, apresentando um intervalo de fusão de 31 °C.

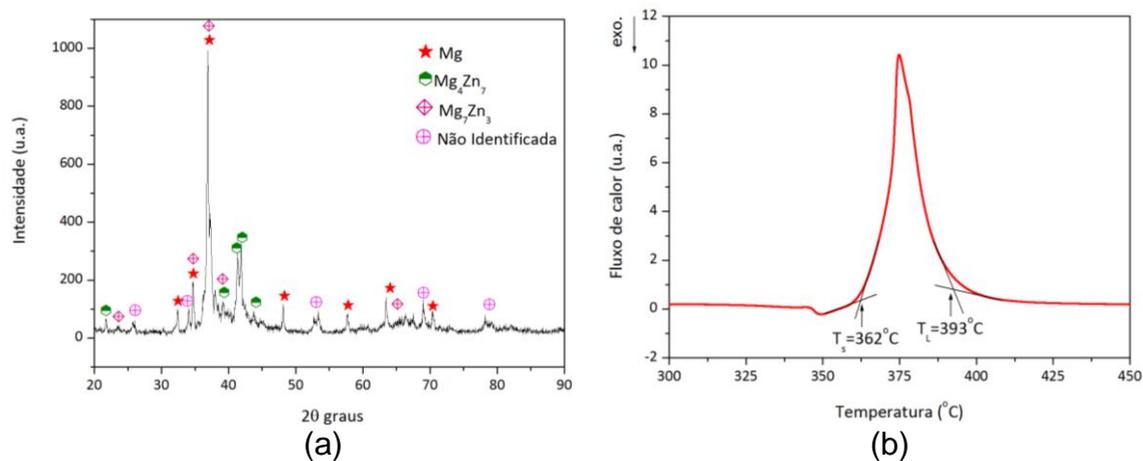


Figura 4.17 (a) Difratograma realizado no topo da cunha e (b) termograma de temperaturas elevadas da amostra de composição nominal $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ elaborada pelo processo I

Também foram feitas imagens em MEV dessa amostra, que se encontram na figura 4.18. Pela análise das micrografias é possível observar que a base da cunha tem característica de um material tipicamente amorfo, visto que não há nenhum contraste de composição. Conforme nos afastamos para regiões mais espessas, nas quais a taxa de resfriamento é menor, surge uma estrutura dendrítica. Também se constata que toda a amostra apresenta escuras regiões formadas por óxidos; a microanálise revelou a composição dessa região como sendo $Mg_{38}Zn_{17}Ca_3O_{42}$.

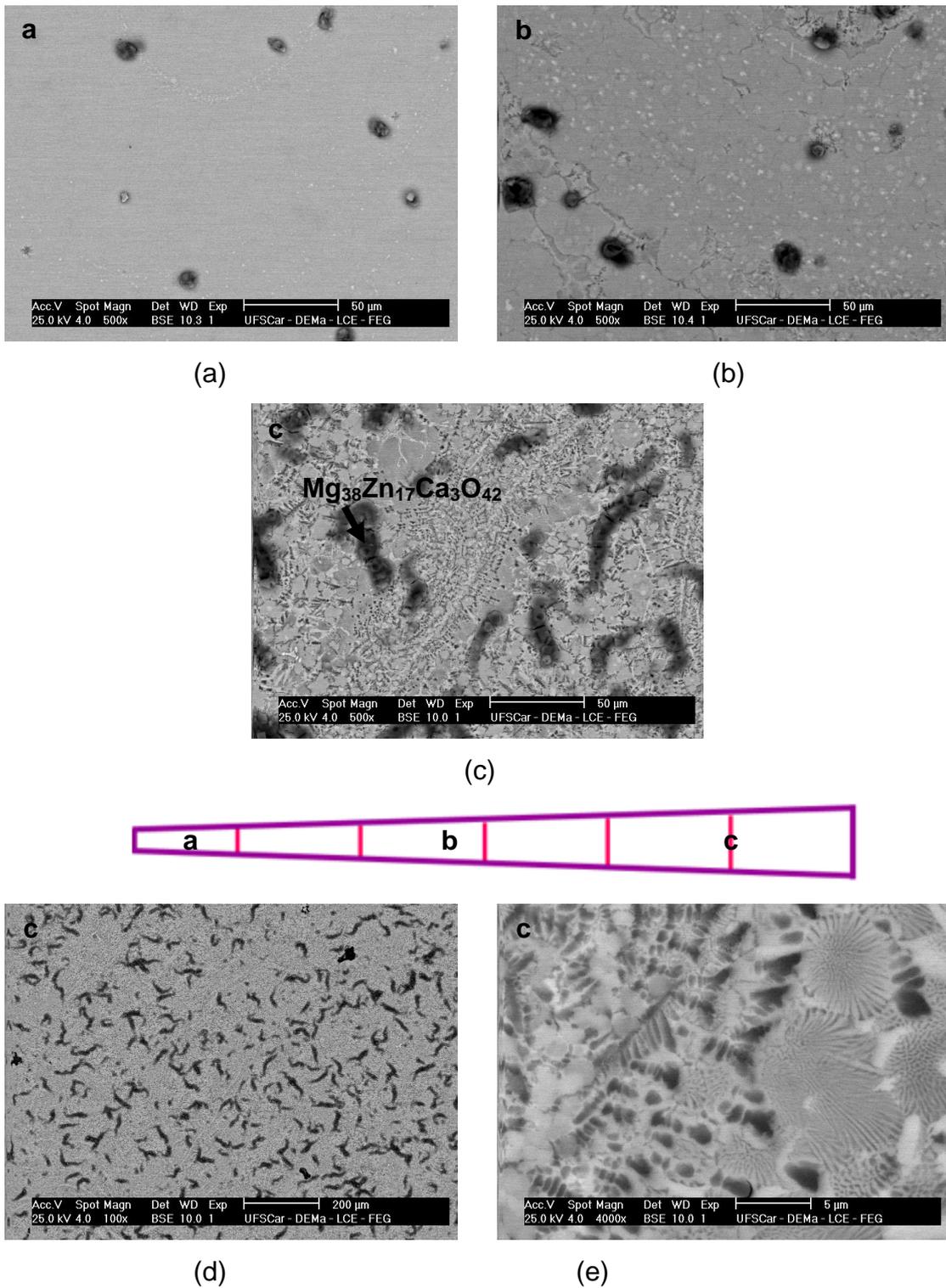


Figura 4.18 Micrografias de MEV realizadas ao longo da amostra de composição $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ produzida pelo processo I com aumentos de (a) (b) (c) 500x (d) 100x (e) 4000x

Ainda se tratando da composição nominal $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$, a última amostra foi elaborada pelo **processo III**, sendo que a figura 4.19 apresenta o difratograma e termograma realizados na região mais fina da amostra..

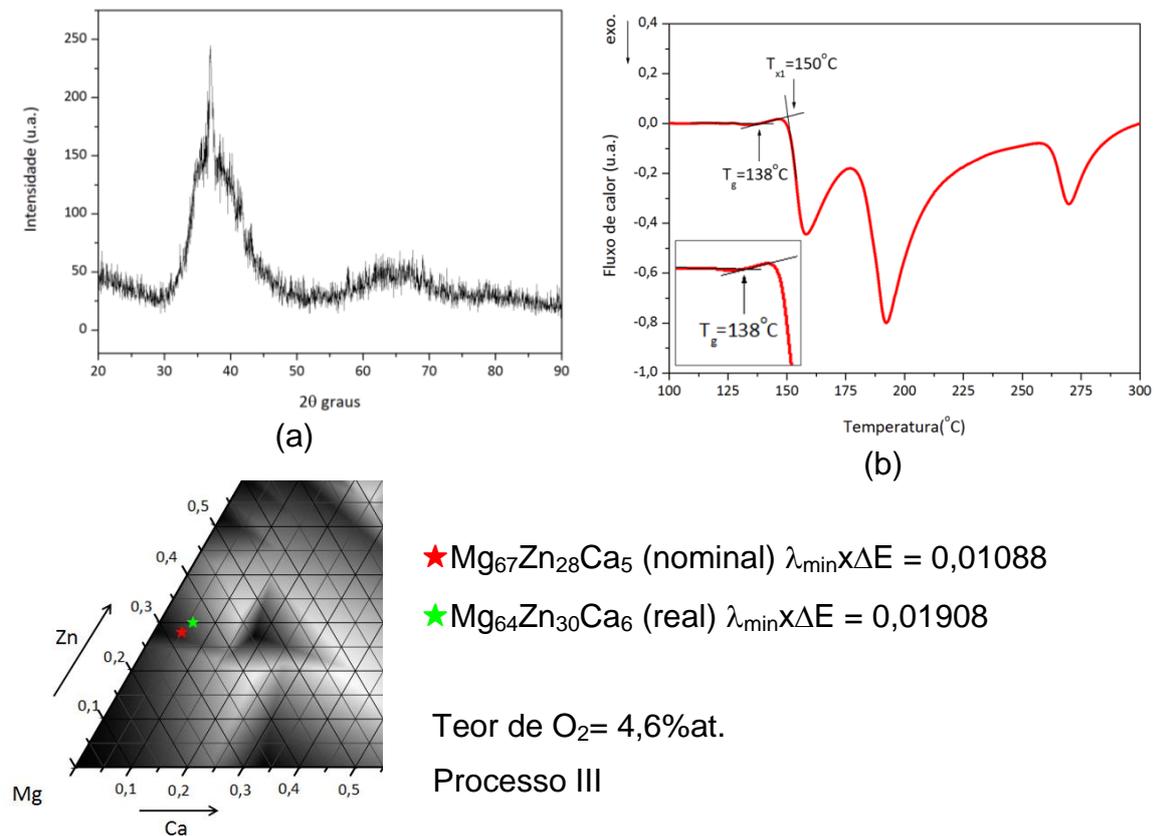


Figura 4.19 (a) Difratograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ produzida pelo processo III

Assim como ocorreu nas outras amostras de mesma composição nominal é possível observar que o difratograma possui uma banda difusa característica de amorfo. O termograma também mostra que a região fina da cunha apresenta um evento térmico de segunda ordem que se relaciona a transição vítrea (T_g) que ocorre a 138°C , além de três picos exotérmicos de cristalização. A primeira cristalização (T_{x1}) ocorre a 150°C , de forma que a amostra possui um intervalo de líquido superresfriado de 12°C .

Quando analisamos o topo da amostra (que apresenta taxas de resfriamento mais lentas) observa-se que a estrutura não é mais amorfa e sim cristalina, como pode ser observado no difratograma da figura 4.19.

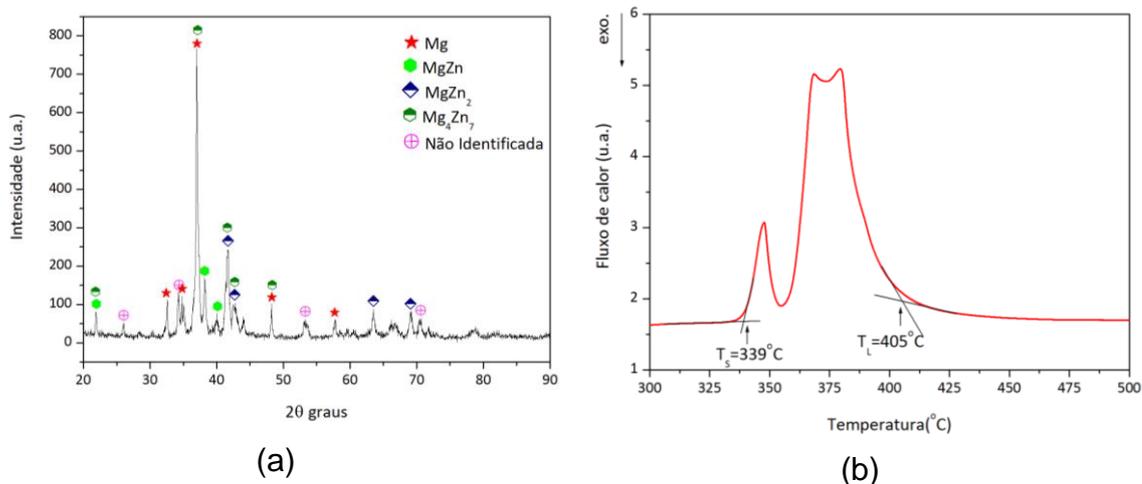


Figura 4.20 (a) Difratoograma realizado no topo da cunha e (b) termograma em temperaturas elevadas na amostra de composição nominal $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ elaborada pelo processo III

O difratograma acusa a presença de no mínimo quatro fases Mg, MgZn, MgZn₂, Mg₄Zn₇, além de picos não identificados. Já o termograma realizado em temperaturas mais elevadas mostra que a fusão se inicia em 339 °C e se completa em 405 °C, de forma que a amostra possui um intervalo de fusão de 66 °C.

A microscopia eletrônica de varredura realizada ao longo da cunha mostra que as regiões mais finas da amostra em formato de cunha têm característica tipicamente amorfa, confirmando os resultados da difração de raios X e da calorimetria diferencial de varredura. Quando se caminha para as regiões mais espessas surgem cristais na matriz amorfa que vão aumentando em volume e quantidade. As micrografias de MEV podem ser observadas na figura 4.21.

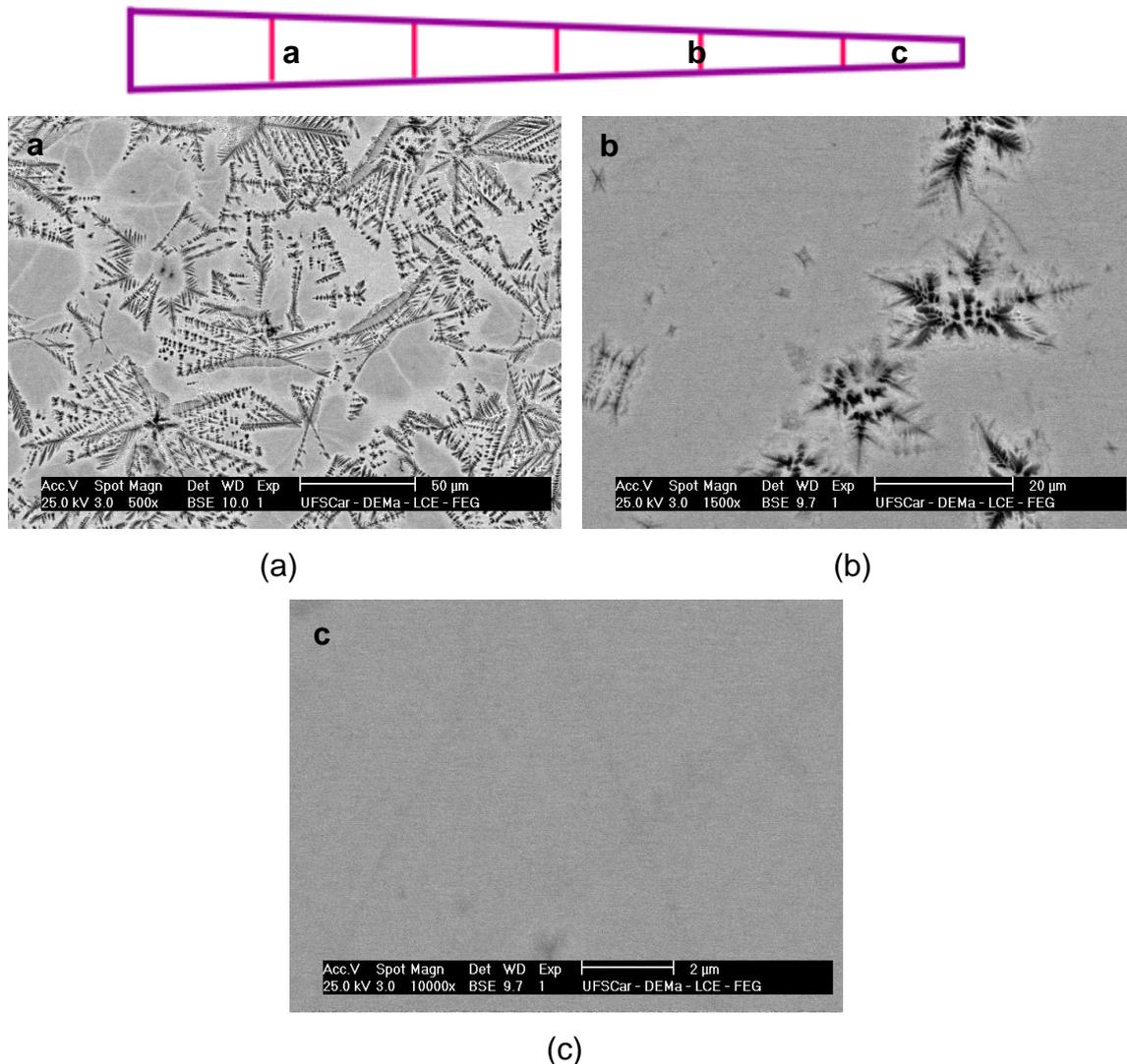


Figura 4.21 Micrografias de MEV realizadas ao longo da amostra de composição $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ produzida pelo processo III com aumentos de (a) 500x (b) 1500x (c) 10000x

Todas amostras elaboradas com a composição nominal $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ apresentaram pelo menos uma região da cunha no estado amorfo. Em comum a todas é possível observar o baixo teor de cálcio (entre 5 e 6%at.), confirmando a importância desse elemento na formação de amorfo para ligas do sistema Mg-Zn-Ca. Nota-se que os diferentes processos forneceram teores variados de oxigênio (entre 4,6% e 14,8%at.) podendo ser uma indicação de que a interferência do oxigênio na formação de amorfo pode não ser tão importante quanto se esperava. Os valores de $\lambda_{min} \times \Delta E$ apresentaram uma

variação grande nas amostras produzidas (de 0,01908 a 0,03551) não sendo possível tirar uma conclusão a respeito da sua influência na TFA ao observar somente esses dados.

A segunda composição teor de cálcio de 5%at. possui composição nominal $\text{Mg}_{75}\text{Zn}_{20}\text{Ca}_5$ e foi elaborada pelo **processo I**. A figura 4.22 mostra o difratograma e termograma da ponta da cunha elaborada, bem como a composição nominal e a real, o teor de oxigênio e o valor de $\lambda_{\min}\times\Delta E$.

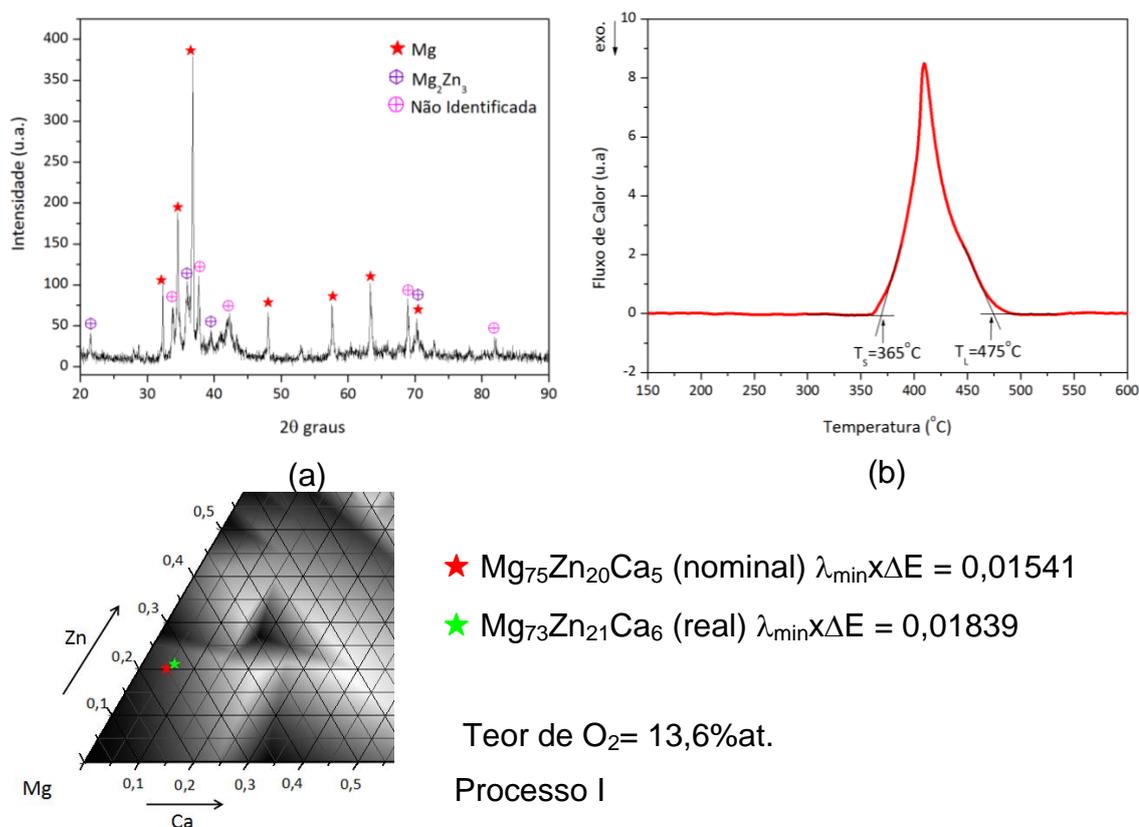


Figura 4.22 (a) Difratograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $\text{Mg}_{75}\text{Zn}_{20}\text{Ca}_5$ produzida pelo Processo I.

O difratograma apresenta picos bem definidos, indicando que a amostra se encontra no estado cristalino. Esses picos se referem às seguintes fases: Mg e Mg_2Zn_3 , além de picos não identificados. Já o termograma apresentou um pico endotérmico de fusão, que se inicia em 365°C e termina em 475°C , ou seja, o intervalo de fusão é de 110°C .

Essa composição se apresenta cristalina apesar do baixo teor de cálcio, uma diferença entre ela e as três amostras anteriores (que apresentavam teor de cálcio baixo e amorfizaram) é o teor de magnésio que nessa última se encontra mais elevado (73%at.). Além disso, o valor de $\lambda_{\min} \times \Delta E$ é o menor (quando comparado aos valores das três últimas) e o intervalo de fusão é o maior (indicando que a composição está longe do eutético). Qualquer um desses fatores ou uma combinação deles pode ter prejudicado a formação de amorfo.

A última amostra produzida com teor de cálcio de 5%at. foi a de composição nominal **Mg₅₉Zn₃₆Ca₅**. Foram fabricadas duas amostras, uma pelo processo I outra pelo processo III. O difratograma, termograma e informações como composições nominal, real, teor de oxigênio e valores de $\lambda_{\min} \times \Delta E$ da produzida pelo **processo I** encontram-se na figura 4.23.

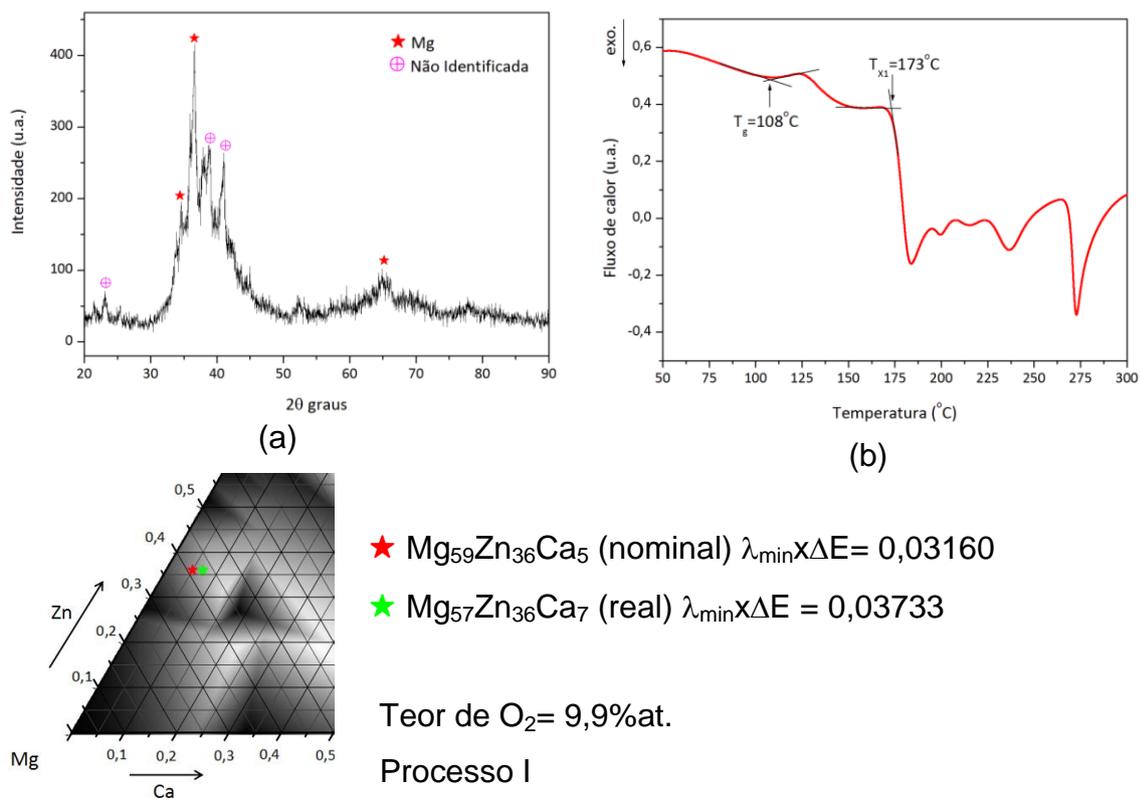


Figura 4.23 (a) Difratograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal Mg₅₉Zn₃₆Ca₅ produzida pelo Processo I

O difratograma é formado por uma banda difusa e por picos referentes a fase Mg e alguns picos não identificados, sugerindo que a ponta da amostra pode ser formada por cristais em uma matriz amorfa. O termograma apresentou uma inflexão associada a transição vítrea a 108 °C e picos exotérmicos relacionados a cristalizações, sendo que o início da cristalização ocorre a 173 °C. A composição real ficou bem próxima da composição nominal e o teor de oxigênio está em um nível intermediário quando comparado ao das outras amostras, como mostra a figura 4.23.

A figura 4.24 mostra micrografias de MEV realizadas ao longo da cunha elaborada desde a parte mais fina até a mais espessa.

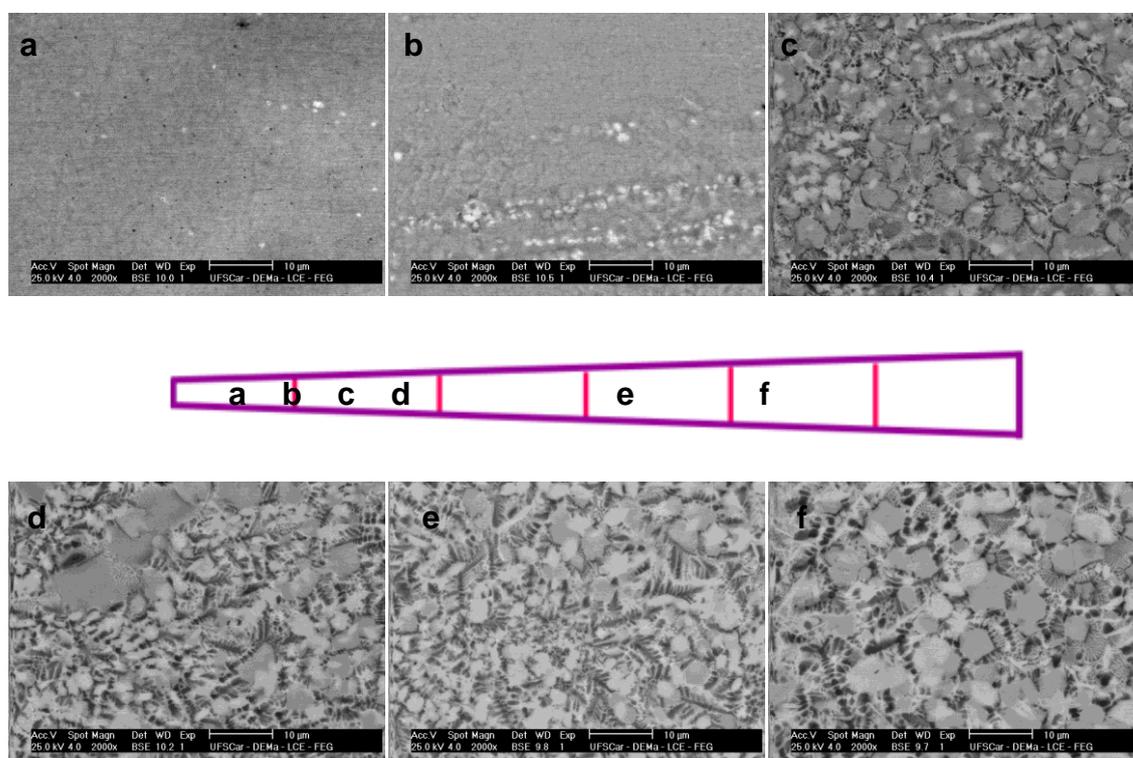


Figura 4.24 Micrografias de MEV em aumento de 2000x na extensão da amostra de composição nominal $Mg_{59}Zn_{35}Ca_5$ elaborada pelo processo I.

Observa-se que a base da cunha apresenta uma fase amorfa que vai desaparecendo conforme nos aproximamos do topo. As regiões mais espessas são totalmente cristalinas e possuem estrutura como a mostrada na figura 4.25.

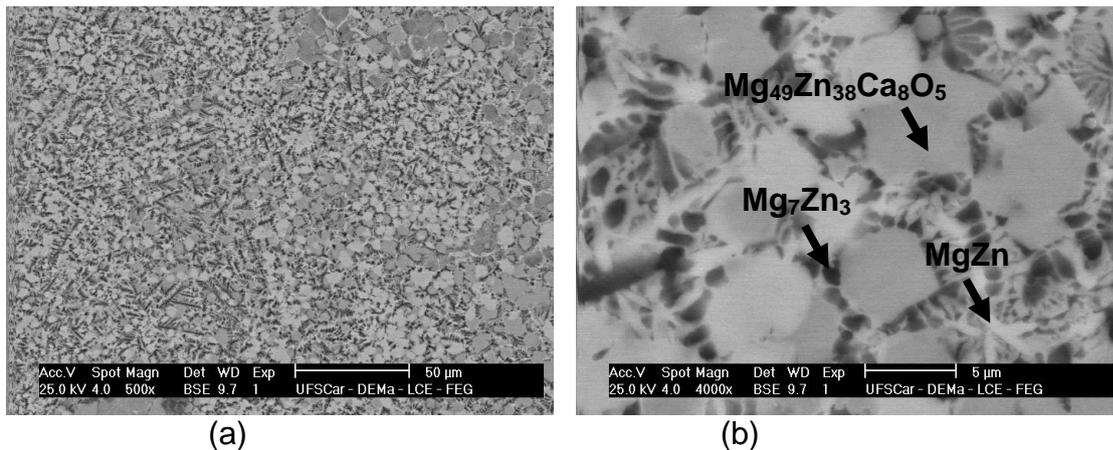


Figura 4.25 Micrografias de MEV do topo da amostra de composição $Mg_{59}Zn_{35}Ca_5$ elaborada pelo processo I em aumentos de (a) 500x e (b) 4000x

A região cristalina é formada por três fases, uma mais escura dendrítica e outras duas circulares. A mais escura teve a composição química analisada como $Mg_{60,8}Zn_{25,9}Ca_{4,1}O_{9,2}$ sendo relacionada ao intermetálico Mg_7Zn_3 se desconsideramos o oxigênio e cálcio. A fase mais clara tem a composição $Mg_{44,5}Zn_{39,0}Ca_{9,4}O_{7,1}$ sendo relacionada a fase $MgZn$ se forem desconsiderados o oxigênio e cálcio. Já a fase cinza é formada por $Mg_{49,1}Zn_{37,7}Ca_{7,9}O_{5,3}$ e não se relaciona a nenhum intermetálico listado na literatura.

Por fim, a última amostra de grande volume elaborada é a de composição nominal $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$ e foi fabricada pelo **processo III**. O difratograma e termograma das região mais fina da amostra além das informações sobre essa amostra se encontram na figura 4.26.

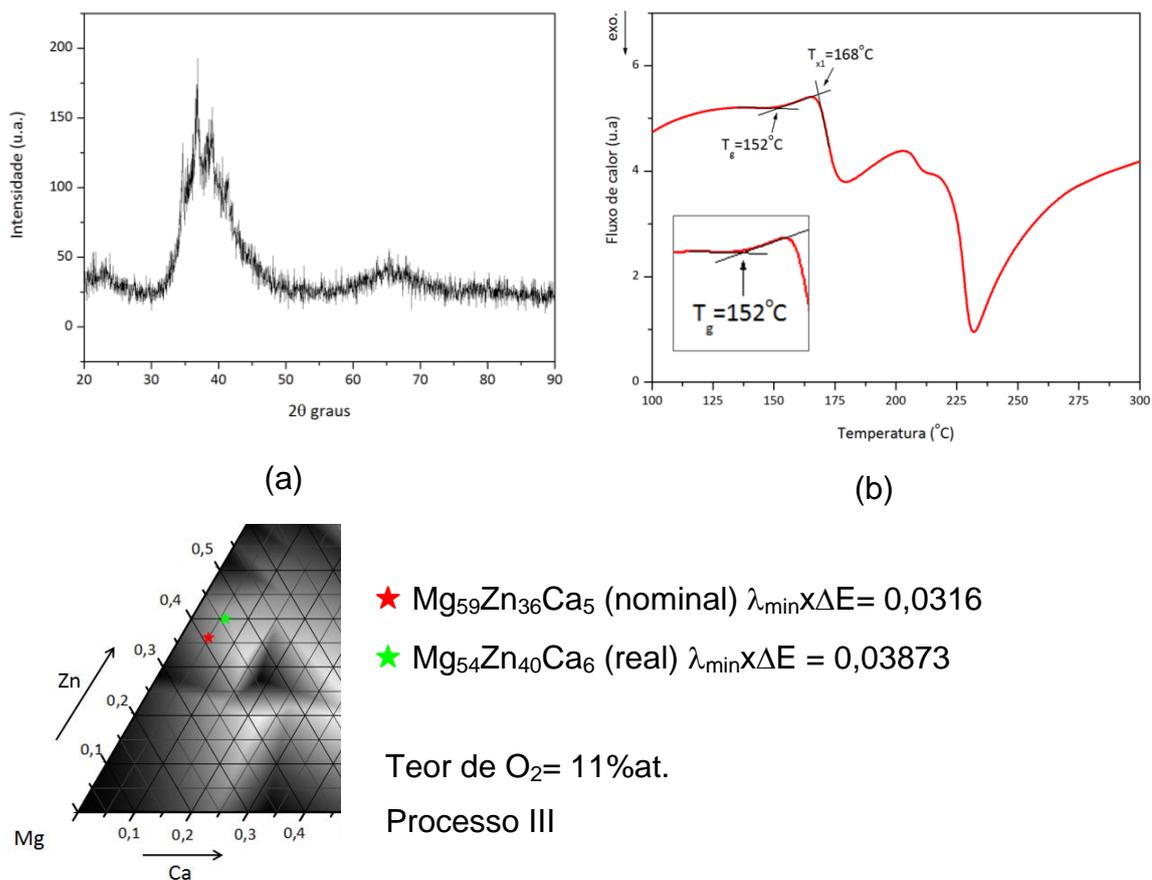


Figura 4.26 (a) Difratoograma, (b) termograma e informações da amostra de composição nominal $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$ produzida pelo Processo III

Observa-se que o difratograma é formado por uma banda difusa característica de amorfo. O termograma também acusa a presença de amorfo, visto que há uma transição de segunda ordem que corresponde a transição vítrea (T_g) a $152\text{ }^\circ\text{C}$ e picos exotérmicos relacionados a cristalizações, sendo que a primeira ocorre a $168\text{ }^\circ\text{C}$, mostrando um intervalo de líquido superresfriado (ΔT_x) de $16\text{ }^\circ\text{C}$. O teor de oxigênio encontrou-se elevado quando comparado com outras amostras, mas a composição real está próxima da nominal.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura retiradas ao longo da cunha produzidas encontram-se na figura 4.27. As micrografias das regiões menos espessas encontram ausência de contraste químico típico de amostras amorfas. Já as regiões mais espessas são formadas por fases cristalinas.

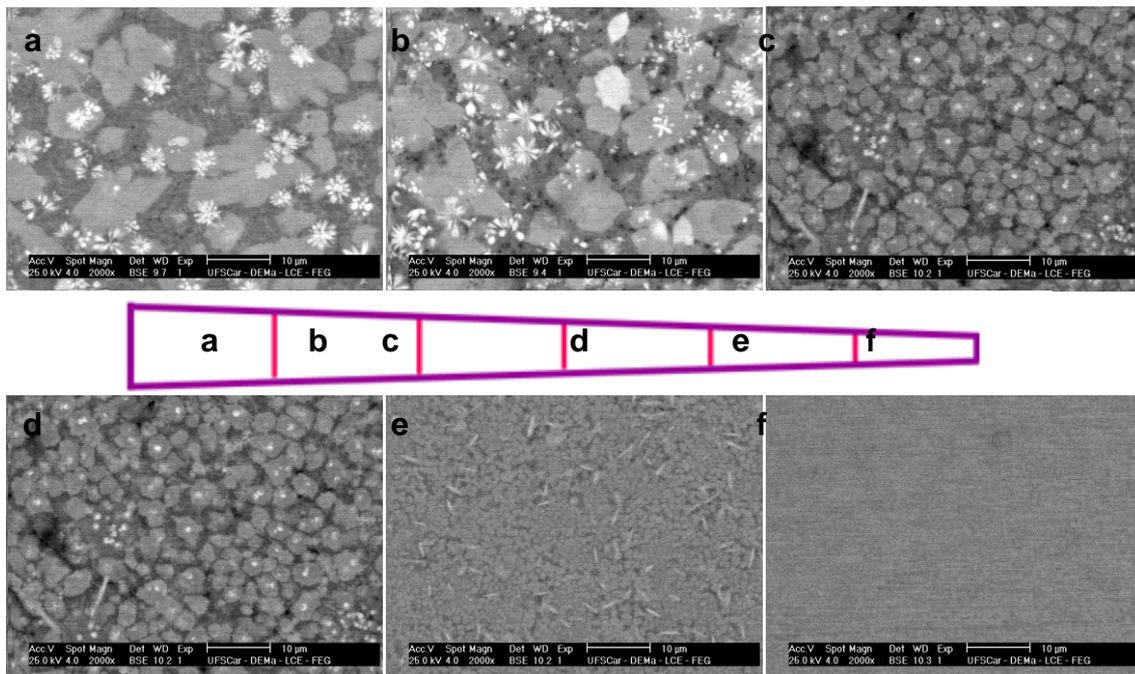


Figura 4.27 Micrografias de MEV realizadas ao longo da amostra e composição nominal $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$ obtida pelo processo III com aumento de 2000x

. A figura 4.28 apresenta o resultado da difração de raios X realizada na região mais espessas da amostra e a curva de calorimetria diferencial de varredura em temperaturas mais elevadas.

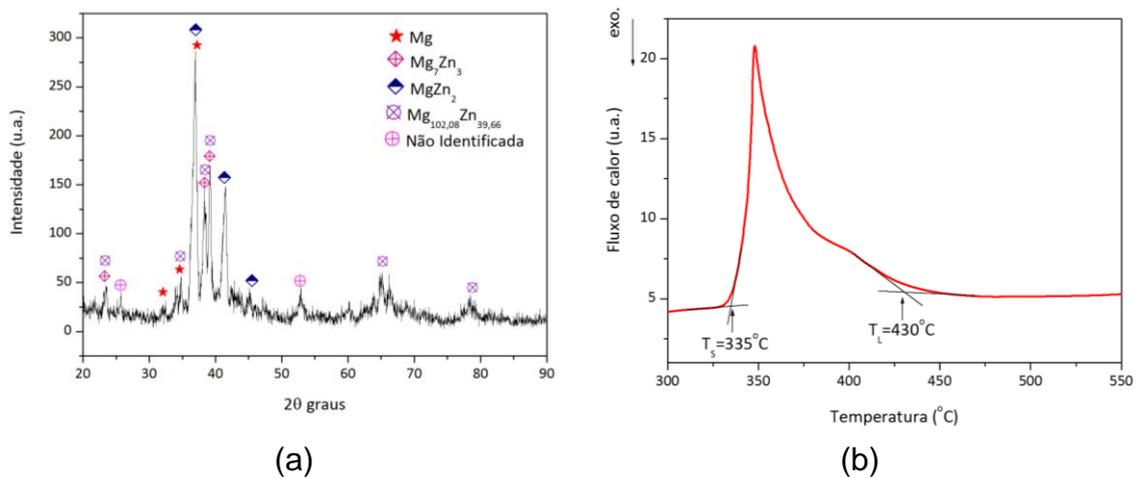


Figura 4.28 (a) Digratograma do topo da cunha e (b) termograma de temperaturas mais elevadas da cunha de composição nominal $Mg_{54}Zn_{36}Ca_5$ obtida pelo processo III

O difratograma mostra que as regiões mais espessas são cristalinas, indicando a presença das fases: Mg, Mg₇Zn₃, MgZn₂, Mg_{102,08}Zn_{39,66} além de fases não identificadas. Já o termograma em temperaturas mais elevadas mostram que a fusão da amostra começa em 335 °C e termina em 430 °C.

Por fim, é possível destacar que as ligas com teor de cálcio entre 5% e 6%at. e de magnésio entre 57% e 64%at. apresentaram os melhores resultados quanto a formação de fase amorfa. O teor de contaminação com oxigênio parece não ter influenciado de forma decisiva a formação de amorfo, visto que foi possível a obtenção desse estado em ligas com elevado teor de oxigênio. A princípio, as melhores composições formadoras de amorfo não foram necessariamente as que apresentaram valores elevados de $\lambda_{\min} \times \Delta E$ nem eutécticas, visto que os picos de fusão dos termogramas das amostras que amorfizaram não apresentam características de uma transformação eutética.

4.3 Formação de amorfo em amostras em formato de fita

As quatro composições escolhidas para processamento em “*melt-spinning*” englobam duas com teor de 5%at. de cálcio (Mg₆₇Zn₂₈Ca₅ e Mg₅₉Zn₃₆Ca₅) e duas com elevado valor de $\lambda_{\min} \times \Delta E$ (Mg₆₁Zn₁₇Ca₂₂ e Mg₅₁Zn₃₅Ca₁₄), a figura 4.28 mostra a indicação dessas composições no mapa $\lambda_{\min} \times \Delta E$.

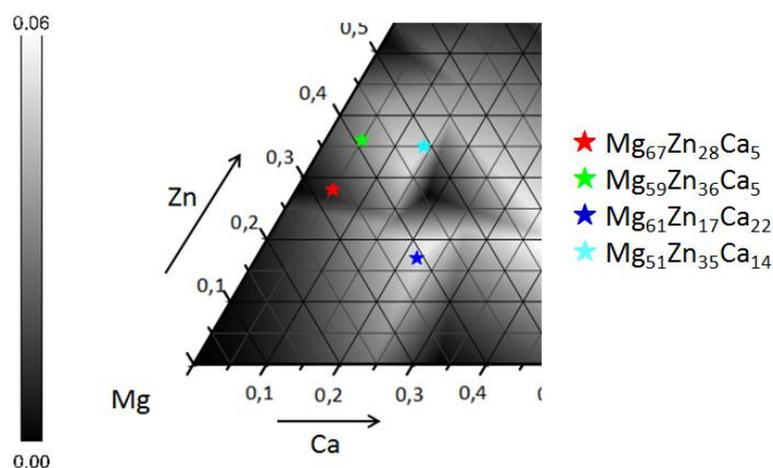


Figura 4.29 Indicação das composições das amostras elaboradas no formato de fita.

A figura 4.30 mostra os difratogramas de raios X e a figura 4.31 apresenta os termogramas das amostras em forma de fita. Os resultados da difração de raios X mostram que das quatro fitas fabricadas somente a de composição nominal $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ não apresentou uma banda difusa típica de amorfo, todas as outras possivelmente se encontram amorfas. Os termogramas apresentados confirmam os resultados obtidos pelos difratogramas: somente a liga de composição $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ não apresentou eventos térmicos referentes à transição vítrea e cristalização, todas as outras composições apresentaram eventos referentes a essas transformações em temperaturas indicadas pela tabela 4.1.

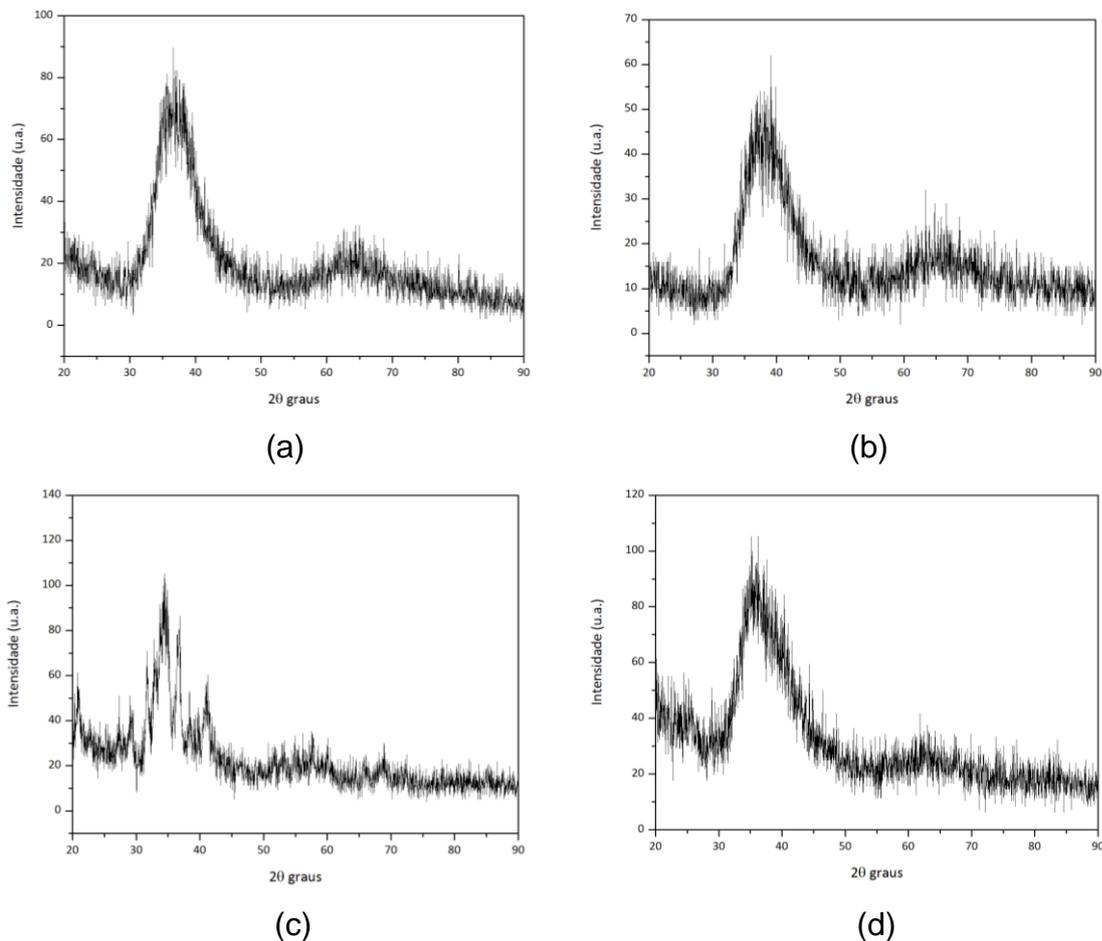


Figura 4.30 Difratogramas das fitas de composição nominal (a) $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$, (b) $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$, (c) $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ e (d) $Mg_{55}Zn_{31}Ca_{14}$

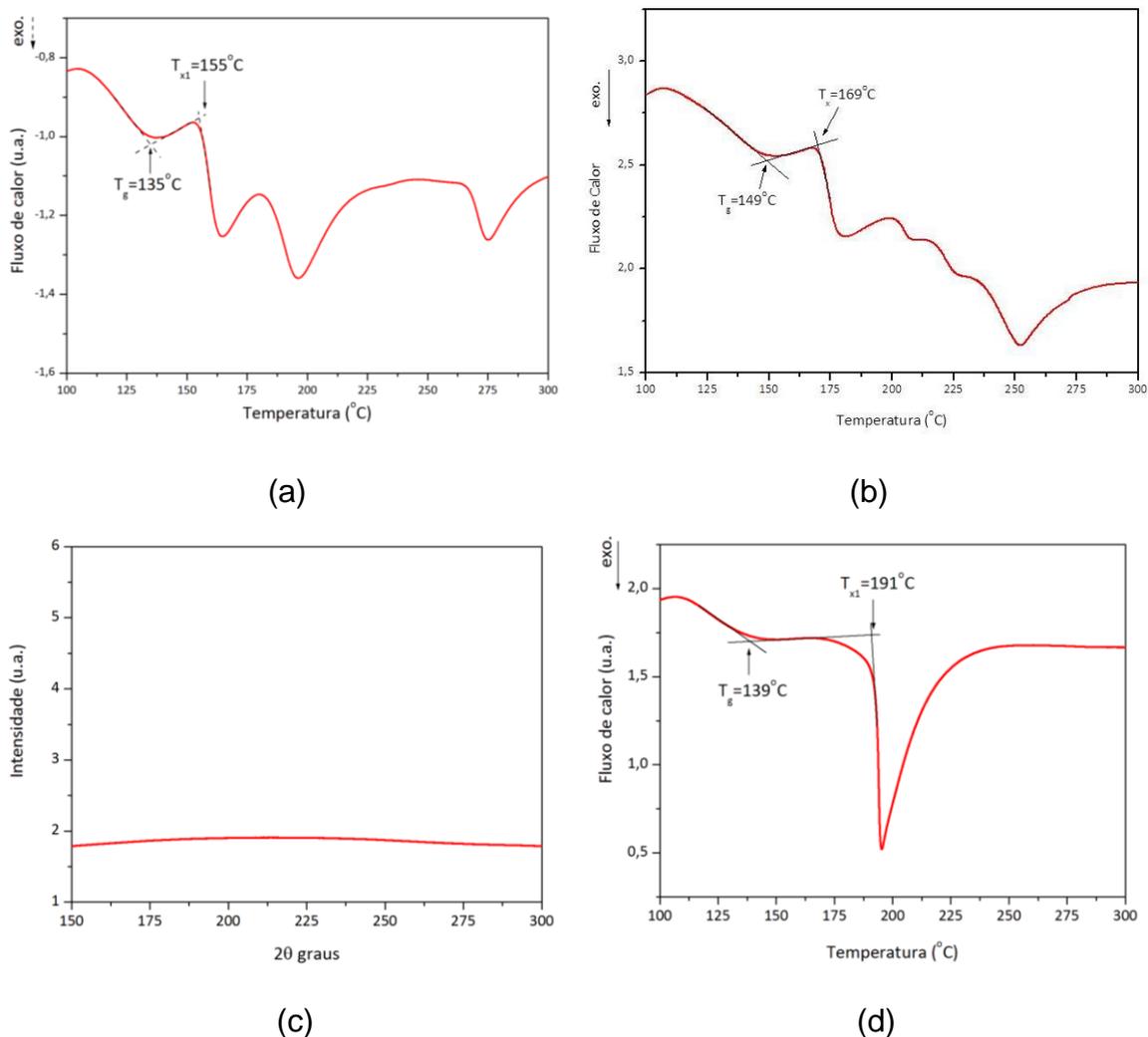


Figura 4.31 Termogramas das fitas de composição nominal (a) $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$, (b) $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$, (c) $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ e (d) $Mg_{51}Zn_{35}Ca_{14}$

Tabela 4.1 Temperaturas em que ocorreram os eventos térmicos das amostra em formato de fita

Composição	T_g (°C)	T_{x1} (°C)	ΔT_x (°C)
$Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$	135	155	20
$Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$	149	169	20
$Mg_{51}Zn_{35}Ca_{14}$	139	191	52

Pela análise desses resultados é possível reafirmar a elevada tendência de formação de amorfo de composições no sistema Mg-Zn-Ca com teor de

cálcio de 5%at. Além disso, eles mostram que apesar da impossibilidade de obtenção de amorfo em amostras de grande volume de composição $Mg_{51}Zn_{35}Ca_{14}$ tal fato é possível quando se trata do formato de fita, que proporciona taxas de resfriamento mais elevadas.

4.4 Eficiência dos processamentos utilizados

O processamento foi avaliado quanto à obtenção de amorfo, teor de oxigênio e proximidade entre composição real e composição nominal. A tabela 4.2 resume as principais informações das amostras elaboradas em forma de cunha.

Tabela 4.2 Dados referentes às amostras elaboradas pelos processos I, II e III.

Processo	Composição Nominal	Composição Real	Teor de oxigênio (%at.)	Amorfo ou Cristalino
I	$Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$	$Mg_{62}Zn_{15}Ca_{23}$	5,30	C
I	$Mg_{62}Zn_{36}Ca_3$	$Mg_{56}Zn_{41}Ca_3$	6,80	C
I	$Mg_{57,4}Zn_{36,8}Ca_{5,8}$	$Mg_{67}Zn_{35}Ca_8$	10,6	C
I	$Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$	$Mg_{60}Zn_{35}Ca_5$	12,5	A
I	$Mg_{75}Zn_{20}Ca_5$	$Mg_{73}Zn_{21}Ca_6$	13,6	C
I	$Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$	$Mg_{57}Zn_{36}Ca_7$	9,90	C
II	$Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$	$Mg_{57}Zn_{37}Ca_5$	14,8	A
III	$Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$	$Mg_{61}Zn_{15}Ca_{24}$	10,4	C
III	$Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$	$Mg_{58}Zn_{11}Ca_{24}$	6,60	C
III	$Mg_{51}Zn_{35}Ca_{14}$	$Mg_{50}Zn_{35}Ca_{15}$	16,8	C
III	$Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$	$Mg_{63}Zn_{30}Ca_6$	4,60	A
III	$Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$	$Mg_{54}Zn_{40}Ca_6$	11,0	A

* C – Cristalino

* A – Amorfo

Quanto à formação de amorfo é difícil estabelecer qual o processo mais eficiente, visto que em todos foi possível obter, no mínimo, uma amostra nesse estado.

Quanto à proximidade entre composição real a composição nominal o processo III se mostrou mais eficiente, tal fato se deve não somente a menor perda de elementos durante a fusão, mas principalmente devido à adição de um excesso de magnésio de 10% peso. para suprir as perdas desse durante o processamento.

Em relação ao teor de oxigênio podemos citar o processo III como mais eficiente por proporcionar amostras com teor baixo de oxigênio. As exceções (10,4%at. e 16,8%at.) se devem a problemas enfrentados durante a fusão em forno centrífugo: a mesma pré-liga teve de ser processada duas vezes, pelo fato do sistema de centrifugação ter sido acionado antes da fusão completa da carga na primeira tentativa.

5 CONCLUSÕES

- ❖ Considerando a região rica em magnésio do sistema Mg-Zn-Ca observou-se que as composições com maior facilidade de formação de amorfo foram as com baixo teor de cálcio (entre 5%at. e 6%at.) e teor de magnésio entre 54%at. e 60%at. Dentre as amostras com formato em cunha fabricadas foi possível obter amorfo com as seguintes composições nominais: $Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ e $Mg_{59}Zn_{36}Ca_5$.
- ❖ As amostras em formato de cunha de elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$ produzidas ($Mg_{65}Zn_{13}Ca_{22}$, $Mg_{61}Zn_{17}Ca_{22}$ e $Mg_{51}Zn_{35}Ca_{14}$) não formaram amorfo. Tal fato deve estar relacionado ao elevado teor de cálcio que influencia de forma negativa a tendência de formação de amorfo.
- ❖ O processamento de ligas no sistema Mg-Zn-Ca é uma etapa crítica, devido à elevada reatividade dos elementos magnésio e cálcio com o oxigênio. Mesmo quando realizado em atmosfera inerte de argônio a oxidação é inevitável. O resultado final é uma amostra com elevado teor de oxigênio na qual a composição nominal difere da real, isso porque ocorre uma perda preferencial do magnésio. Os melhores resultados foram obtidos no processamento em duas etapas: elaboração de uma “pré-liga” que depois é processada no formato final, sendo utilizado um excesso de 10%at. de magnésio para suprir as perdas.
- ❖ O processamento não permitiu a obtenção de amostras livres de oxigênio, de forma que uma possível formação de óxidos pode estar influenciando a formação de fase amorfa.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Propõe-se uma investigação mais profunda sobre a influencia do elemento cálcio na formação de amorfo, que em teores baixos contribui para uma elevação na TFA, mas em teores superiores a diminui, possivelmente devido a formação de intermetálicos como CaMg_2 e $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$.
- ❖ Também é proposta uma modificação no processamento. É sugerida a utilização de um gás protetor, como SF_6 , de forma a evitar a oxidação do banho e proporcionar um rendimento maior.
- ❖ Por fim, sugere-se que sejam fabricadas amostras de grande volume das seguintes composições: $\text{Mg}_{67}\text{Zn}_{28}\text{Ca}_5$ e $\text{Mg}_{59}\text{Zn}_{36}\text{Ca}_5$ e que essas tenham as propriedades mecânicas e corrosivas avaliadas, de forma a confirmar a viabilidade do emprego desse sistema em implantes biocorrosivos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials, principles and applications**. [S.l.]: CRC Press, 2002.
2. HIN, T. S. **Engineering Materials for Biomedical Applications**. [S.l.]: World Scientific Publishing Co., 2004. 1-15 p.
3. NASAB, M. B.; HASSAN, M. R. Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review. **Trends in Biomaterials & Artificial Organs**, 24, 2010. 69-82.
4. NIINOMI, M. Recent Metallic Biomaterials for Biomedical Application. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 2002. 477.
5. GU, X.; SHIFLET, G. J. Mg-Ca-Zn bulk metallic glasses with high strength and significant ductility. **Journal of Materials Research**, 20, 2005. 1935-1938.
6. YANG, Z. et al. Review on research and development of magnesium alloys. **Acta Metallurgica Sinica**, 2008. 313-328.
7. GU, X. et al. Corrosion of, and cellular responses of Mg-Zn-Ca bulk metallic glasses. **Biomaterials**, 2010. 1093-1103.
8. LI, Z. et al. The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone. **Biomaterials**, 2008. 1329-1344.
9. PENG, Q. et al. Preparation and properties of high purity Mg-Y biomaterials. **Biomaterials**, 31, 2010. 398-403.
10. STAIGER, M. P. et al. Magnesium and its alloys as orthopedic: a review. **Biomaterials**, 2006. 178.
11. MA, E.; XU, J. Biodegradable alloys, the glass window of opportunities. **Nature Materials**, 8, 2009. 855.
12. ZHANG, S. Research on the Mg-Zn alloys as degradable materials. **Acta Biomaterialia**, 2010. 626-640.
13. NIE, J. F.; MIDDLE, B. C. Precipitation hardening of Mg-Ca-(Zn) alloys. **Scripta Materialia**, 37, 1997. 1475-1481.
14. JARDIM, P. M. . S. G.; SANDE, J. B. V. Second phase formation in melt-

- spun formation Mg-Zn-Ca alloys. **Materials Science and Engineering A**, 2004. 196-205.
15. JARDIM, P. M.; SOLÓZOMO, G.; SANDE, J. B. V. Precipitate Crystal Structure Determination in Melt-Spun Mg-1,5wt%Ca-6wt%Zn alloy. **Microscopy and Microanalysis**, 2002. 487-496.
 16. ZHOU, T.; CHEN, D.; CHEN, Z. Microstructures and properties of rapidly solidified Mg-Zn-Ca alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 18, 2008. 101-106.
 17. TONG, L. B. et al. Influence of ECAP routes on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloys. **Materials Science and Engineering A**, 527, 2010. 4250-4256.
 18. ZBERG, B.; UGGOWITZER, P. J.; LÖFFLER, J. F. MgZnCa glasses without clinically observable evolution for biodegradable implants. **Nature Materials**, 2009. 887.
 19. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
 20. SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk Metallic Glass**. Boca Raton: CRC Press, 2011.
 21. KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. **Nature**, 187, 1960. 869-870.
 22. GREER, A. L. Materials Science - confusion by design. **Nature**, 366, 1993. 303-304.
 23. INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, 2000. 279.
 24. TURNBULL, D. Under what conditions can a glass be formed? **Contemporary Physics**, 1969. 473-478.
 25. MIRACLE, D. B. et al. Structure-forming principles for amorphous metals. **Materials Science and Engineering A**, 2004. 150-156.
 26. SENKOV, O. N.; SCOTT, J. M. Glass forming ability and thermal stability of ternary Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline**

- Solids**, 2005. 3087-3094.
27. EGAMI, T.; WASEDA, Y. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. **Journal of non-crystalline solids**, 1984. 113.
 28. SÁ LISBOA, R. et al. Topological instability as a criterion for design and selection of aluminium-based glass-former alloys. **Applied Physics Letters**, 86, 2005.
 29. ALIAGA, L. C. R. et al. Selection of good glass former compositions in Ni-Ti system using a combination of topological instability and thermodynamical criteria. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 354, 2008. 1932-1935.
 30. DE OLIVEIRA, M. F. et al. Thermodynamical and topological instability approaches for forecasting glass forming ability in the ternary Al-Ni-Y system. **Journal of Alloys and Compounds**, 464, 2008. 118-121.
 31. BOTTA, W. J. et al. Topological instability and electronegativity effects on glass forming ability of metallic alloys. **Philosophical Magazine Letters**, 88, 2008. 785-791.
 32. DE OLIVEIRA, M. F. et al. Topological instability, average electronegativity difference and glass forming ability of amorphous alloys. **Intermetallics**, 17, 2009. 183 - 185.
 33. SANTOS, F. S. et al. Evaluation of the glass forming ability in the Ni-Nb-Zr alloys system by the topological instability criterion. **Journal of Alloys and Compounds**, 2010. 313-315.
 34. DE OLIVEIRA, M. F. et al. Glass formation of alloys selected by lambda and electronegativity criteria in the Ti-Zr-Fe-Co system. **Journal of Alloys and Compounds**, 2010. 316-318.
 35. BUSCH, R.; LIU, W.; JOHNSON, W. L. Thermodynamics and kinetics of the Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ bulk metallic glasses forming liquid. **Journal of Applied Physics**, 83, 1998. 4134-4141.
 36. ZHENG, Q. et al. Critical size and strength of the best bulk metallic glass former in the Mg-Cu-Gd ternary system. **Scripta Materialia**, 2007. 161-164.
 37. SOUBEYRIOUX, J. L. et al. Synthesis and mechanical behavior of

- nanocomposites Mg-based bulk metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, 2007. 84-87.
38. XI, X. K. et al. Glass-forming Mg-Cu-RE (RE=Gd, Pr, Nd, Tb, Y and Dy) alloys with strong oxygen resistance in manufacturability. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2004. 105-109.
39. YUAN, G.; AMIYA, K.; INOUE, A. Structural relaxation, glass forming ability and mechanical properties of Mg-Cu-Ni-Gd alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 351, 2005. 729-735.
40. LI, Q. F. et al. Microstructure and mechanical properties of bulk Mg-Zn-Ca amorphous alloys and amorphous matrix composites. **Materials Science and Engineering A**, 2008. 301-308.
41. SENKOV, O. N.; SCOTT, J. M. Formation and thermal stability of Ca-Mg-Zn and Ca-Mg-Zn-Cu bulk metallic glasses. **Materials Letters**, 2004. 1375-1378.
42. SENKOV, O. N.; MIRACLE, D. B.; SCOTT, J. M. Development and characterization of Ca-Mg-Zn-Cu bulk metallic glasses. **Intermetallics**, 14, 2006. 1055-1060.
43. REN, Y. L. et al. Eutectic structure and bulk metallic glass formation in Mg-based alloys. **Intermetallics**, 2004. 1205-1209.
44. ZHAO, Y. Y.; MA, E.; XU, J. Reliable of compressive fracture strength of Mg-Zn-Ca bulk metallic glass; flaw sensitivity and Weibull statistics. **Scripta Materialia**, 2008. 496-499.
45. GENG, L. et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-4,0Zn-0,5Ca alloy. **Materials Letters**, 2009. 557-559.
46. WITTE, F. et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. **Biomaterials**, 2005. 3357-3563.
47. ASM Handbook - Casting. [S.l.]: [s.n.], 1992.
48. DE OLIVEIRA, M. F. et al. Phases formed during crystallization of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ metallic glass containing oxygen. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2002. 52-55.

49. WASIUR-RAHMAN, S.; MEDRAJ, M. Critical assessment and thermodynamic modeling of the binary Mg-Zn, Ca-Zn and ternary Mg-Ca-Zn systems. **Intermetallics**, 17, 2009. 847-864.
50. PARK, E. S.; KIM, D. H. Effect of atomic configuration and liquid stability on glass forming ability of Ca-based metallic glasses. **Applied Physics Letters**, 2005.
51. GORSSE, S. et al. Thermal analysis of glass forming ability in a Ca-Mg-Zn ternary alloy system. **Physical Review B**, 2006.
52. PARIS, M. R. Sur les alliages ternaires magnésium-zinc-calcium. **Comptes Rendus des Séances de l'académie des sciences**, 1933. 1634-1636.
53. ISLAM, F.; MEDRAJ, M. The phase equilibria in the Mg-Ni-Ca system. **Calphad**, 29, 2005. 289-302.
54. TAO, Z.; DING, C.; ZHEN-HUA, C. Microstructure and properties of rapidly solidified Mg-Zn-Ca alloys. **Transactions of Non-ferrous Metals of China**, 18, 2008. 101-106.
55. OLIVEIRA, M. F. et al. Topological instability, average electronegativity difference and glass forming ability of amorphous alloys. **Intermetallics**, 2009. 183.
56. EGAMI, T. The atomic structure of aluminium based metallic glasses and universal criterion for glass formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 1996. 575-582.

APÊNDICE A

Grupo	Composição		$\lambda_{\min} \times \Delta E$		T_g (°C)	T_{x1} (°C)	ΔT_x (°C)	T_s (°C)	T_L (°C)	ΔT fusao	%O at.	Fases cristalinas
	Nominal	Real	Nominal	Real								
Elevado $\lambda_{\min} \times \Delta E$	Mg ₆₅ Zn ₁₃ Ca ₂₂	n/a	0,04468	n/a	x	x	x	422	489	67	n/a	Mg, CaMg ₂ , Ca ₂ Mg ₆ Zn ₃
		Mg ₆₂ Zn ₁₅ Ca ₂₃	0,04468	0,04895	x	x	x	423	466	43	5,3	Mg, CaMg ₂ , Ca ₂ Mg ₆ Zn ₃
		Mg ₆₁ Zn ₁₅ Ca ₂₄	0,04468	0,04513	x	x	x	412	458	46	10,4	Mg, CaMg ₂ , Ca ₂ Mg ₆ Zn ₃
	Mg ₆₁ Zn ₁₇ Ca ₂₂	Mg ₅₈ Zn ₁₈ Ca ₂₄	0,05183	0,04863	x	x	x	429	476	47	6,6	Mg, CaMg ₂ , Ca ₂ Mg ₆ Zn ₃
	Mg ₅₁ Zn ₃₅ Ca ₁₄	Mg ₅₀ Zn ₃₅ Ca ₁₅	0,05100	0,03970	x	x	x	388	483	95	16,8	Mg, Ca ₂ Mg ₆ Zn ₃
Euté- tico	Mg ₆₂ Zn ₃₅ Ca ₃	Mg ₅₆ Zn ₄₁ Ca ₃	0,02314	0,03087	x	x	x	344	412	68	6,8	Mg, Mg ₇ Zn ₃ , MgZn ₂
	Mg _{57,4} Zn _{36,8} Ca _{5,8}	Mg ₅₇ Zn ₃₅ Ca ₈	0,03497	0,03911	x	x	x	346	438	92	10,6	Mg, MgZn, Mg ₇ Zn ₃
Teor de Ca de 5%at.	Mg ₆₇ Zn ₂₈ Ca ₅	Mg ₅₇ Zn ₃₇ Ca ₆	0,01088	0,03551	143	160	17	346	415	69	14,8	n/a
		Mg ₆₀ Zn ₃₅ Ca ₅	0,01088	0,03009	133	153	20	362	393	31	12,5	Mg, Mg ₄ Zn ₇ , Mg ₇ Zn ₃
		Mg ₆₄ Zn ₃₀ Ca ₆	0,01088	0,01908	138	150	12	339	405	66	4,6	Mg, MgZn, MgZn ₂ , Mg ₄ Zn ₇
	Mg ₇₅ Zn ₂₀ Ca ₅	Mg ₇₃ Zn ₂₁ Ca ₆	0,01540	0,01839	x	x	x	365	475	110	13,6	Mg, Mg ₃ Zn ₃
	Mg ₅₉ Zn ₃₆ Ca ₅	Mg ₅₇ Zn ₃₆ Ca ₇	0,03160	0,03733	108	173	65	n/a	n/a	n/a	9,9	n/a
		Mg ₅₄ Zn ₄₀ Ca ₆	0,03160	0,03873	152	168	16	335	430	95	11,0	Mg, Mg ₇ Zn ₃ , MgZn ₂ , Mg _{102,08} Zn _{39,66}

n/a – não avaliado

x- cristalina