

# INFLUÊNCIA DA EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL NA DUREZA DE UMA LIGA ZN-FE VOLTADA PARA BIOAPLICAÇÕES

**Palavras-Chave:** BIOAPLICAÇÕES, LIGAS ZN-FE, MICROESTRUTURA

**Autores:**

**GUILHERME CALIXTO CARNEIRO DE SOUSA, FEM – UNICAMP**

**ANDREI FIGUEIREDO DE PAULA, FEM – UNICAMP**

**ANDRE DOS SANTOS BARROS, FEM – UNICAMP**

**NOÉ CHEUNG, FEM – UNICAMP**

---

## INTRODUÇÃO:

Ligas à base de Zn têm ganhado atenção nas últimas décadas como materiais biodegradáveis para implantes médicos (LI et al., 2020). Embora as ligas à base de Fe e Mg sejam amplamente estudadas por sua biocompatibilidade e propriedades mecânicas, elas apresentam limitações, como corrosão e liberação de hidrogênio (PIERSON, et al., 2012). Por essa razão e devido ao papel crucial do Zn em processos fisiológicos, as ligas de Zn têm sido exploradas. Convém mencionar que a escolha dos elementos de liga é fundamental para a biossegurança. Atualmente, a maior parte das ligas à base de Zn disponíveis comercialmente contêm elementos, tais como Al, V, Cr e Ni, que afetam negativamente a biocompatibilidade para aplicações de Engenharia de Tecidos (KABIR et al., 2021). Para evitar impactos negativos na saúde humana, uma abordagem preferencial no desenvolvimento de novas ligas biodegradáveis à base de Zn é incorporar elementos biocompatíveis e/ou essenciais para funções biológicas no corpo humano, tais como o Fe.

Um ponto crucial no desenvolvimento de ligas à base de Zn é a utilização do Fe como elemento de liga. O Fe é biodegradável e essencial para o organismo humano, sendo o metal de transição mais abundante no corpo e participando de diversas funções biológicas. LIN et al. (2020) destacam que a adição de Fe ao Zn aumenta a resistência mecânica da liga. Além disso, espera-se que ligas Zn-Fe apresentem boa biocompatibilidade, pois seus produtos de degradação podem ser metabolizados e excretados. KAFRI et al. (2018a) observaram, em estudos in vivo, que ratos com implantes de Zn-2%Fe tiveram uma resposta similar ao grupo de controle com implantes inertes de ligas Ti-Al-V, indicando que a liga Zn-2%Fe é promissora para bioaplicações.

Segundo SHI et al. (2020a), a presença de fases secundárias grosseiras é uma preocupação em ligas à base de Zn contendo elementos como Fe, Ca e Sr. Isso ocorre devido à combinação de dois fatores: (1) a solubilidade desses elementos no Zn é baixa, e (2) os intermetálicos geralmente solidificam antes da matriz rica em Zn. Por exemplo, partículas grosseiras de  $FeZn_{13}$  foram identificadas nas ligas Zn-1,3%Fe (KAFRI et al., 2018b) e Zn-1%Mn-0,1%Fe (SHI et al., 2019), comprometendo a ductilidade. O tamanho e a morfologia das partículas  $FeZn_{13}$  dependem das condições térmicas durante a solidificação, como taxa de resfriamento e composição química, que influenciam a formação de características microestruturais. No entanto, os efeitos das condições de resfriamento na evolução microestrutural e dureza da liga Zn-2%Fe ainda são pouco explorados.

Considerando o exposto, o objetivo principal deste estudo é analisar a evolução microestrutural da liga Zn-2%Fe e sua relação com a dureza. Para tanto, o presente estudo utiliza a técnica de solidificação direcional transiente para investigar o processo de solidificação. Nesta técnica, o material é resfriado em uma única direção, permitindo a obtenção de uma ampla gama de condições térmicas de resfriamento ao longo do comprimento do lingote. Ao variar as condições de resfriamento, diferentes microestruturas são formadas, influenciando suas propriedades mecânicas.

## METODOLOGIA:

A Figura 1 apresenta uma visão geral da metodologia experimental adotada neste estudo, composta por seis etapas principais para a análise da liga Zn-2%Fe (% em peso). Os procedimentos incluem a fundição da liga, a produção de um lingote direcional, a extração de amostras, a caracterização microestrutural e os testes de dureza, descritos detalhadamente nos itens a seguir.

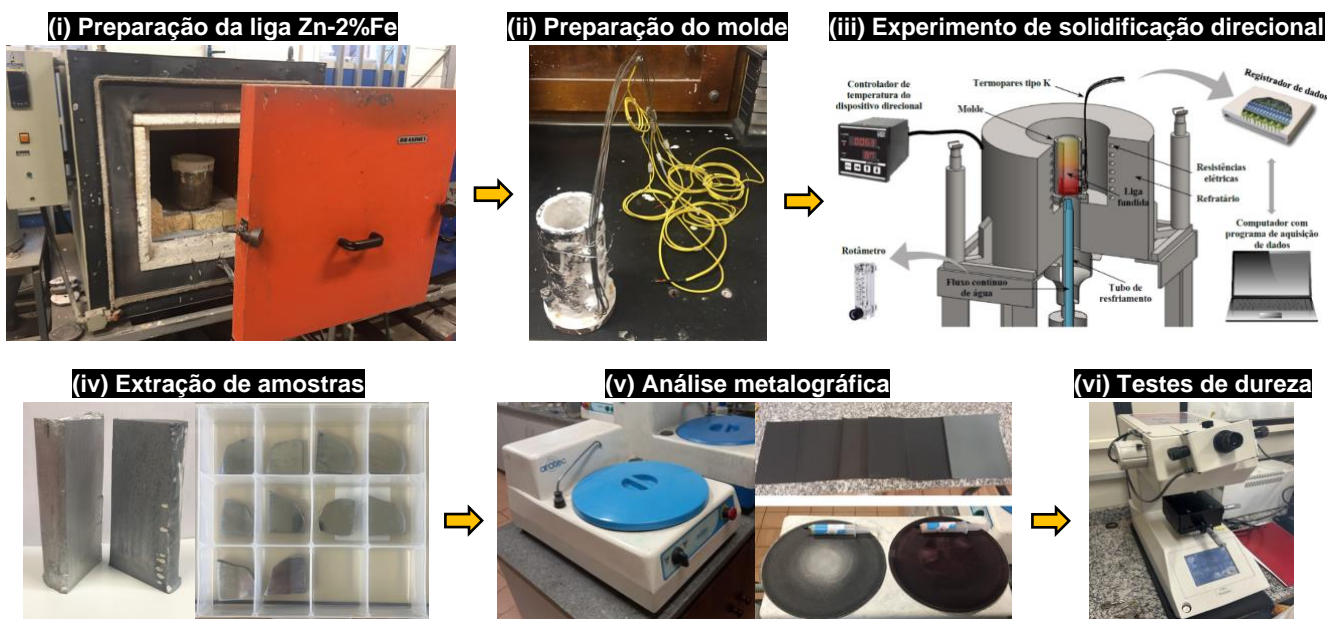


Figura 1 – Sequência resumida dos procedimentos experimentais adotados neste trabalho para caracterização da liga Zn-2%Fe.

**PREPARAÇÃO DA LIGA E DO MOLDE:** Inicialmente, foram determinadas por cálculos estequiométricos as quantidades necessárias de Zn e Fe comerciais (pureza de 99,9%) para preparar aproximadamente 2 kg da liga Zn-2%Fe (% em peso). Essas quantidades foram pesadas e colocadas em um cadinho de SiC, que foi levado a um forno mufla aquecido a 750 °C. Enquanto a fusão e homogeneização do Zn e Fe ocorriam, foi preparado o molde para o experimento de solidificação direcional. Esse molde cilíndrico de aço inoxidável (AISI 310), com base de aço carbono (AISI 1020), tinha raio interno de 30 mm e altura de 150 mm. O molde foi revestido internamente com material refratário à base de alumina para facilitar a remoção da peça fundida e evitar contaminação.

**SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL EM REGIME TRANSIENTE:** O molde, devidamente montado, foi colocado no dispositivo de solidificação direcional e a liga Zn-2%Fe foi vertida nele. O sistema de aquecimento do dispositivo foi então acionado. Os termopares tipo K que estavam dispostos ao longo do molde foram conectados a um registrador de dados LynxADS1000 para monitoramento térmico com uma frequência de 5 Hz. Quando o termopar mais próximo da base do molde detectou uma temperatura aproximadamente 1,1 vezes superior à temperatura liquidus, as resistências elétricas foram desativadas e o fluxo de água na base do molde foi ativado para iniciar a solidificação direcional. Os dados térmicos coletados durante o experimento foram utilizados para calcular as taxas de resfriamento na temperatura liquidus ( $\dot{T}_L$ ) e a velocidade da frente de solidificação ( $V_L$ ) com base nas derivadas temporais das relações entre temperatura e tempo, bem como entre posição e tempo, considerando o em função do tempo em que a isoterma liquidus atingiu termopar.

**EXTRAÇÃO DE AMOSTRAS E ANÁLISE METALOGRÁFICA:** O lingote obtido foi cortado em duas partes semicilíndricas iguais com uma serra de fita S1101 Starrett. Uma parte foi lixada até a granulação #1200 e atacada com água régia para análise macroestrutural. A outra parte foi usada para extrair amostras transversais para análise microestrutural que foram lixadas e polidas com lixas #100 a #1200 e pastas de diamante de 3 a ¼ µm, e atacadas com Nital 3% para revelar a microestrutura. Em seguida, foram analisadas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

**TESTES DE DUREZA:** As medições de dureza Vickers foram realizadas conforme ASTM E384, utilizando um equipamento Shimadzu HMV-2. Aplicou-se uma carga de 0,5 kgf por 15 segundos. O valor de dureza Vickers para cada amostra foi a média de 25 indentações.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Figura 2(a) mostra a macroestrutura do lingote, com grãos colunares e equiaxiais formando uma zona mista. Isso ocorre porque os grãos equiaxiais não impedem o avanço das dendritas colunares. À medida que a frente colunar cresce, alguns grãos equiaxiais ficam retidos nos canais intergranulares, enquanto outros sedimentam. Assim, ocorre uma competição entre nucleação equiaxial e crescimento colunar (JUNG et al., 2009). Em relação aos parâmetros térmicos de solidificação, a Figura 2(b) apresenta os perfis térmicos registrados durante o experimento de solidificação direcional. As curvas indicam que as regiões correspondentes a menores alturas dos termopares experimentaram variações de temperatura mais intensas. À medida que a altura dos termopares aumenta em relação à base do lingote, a taxa de resfriamento diminui, como indicado pela redução na intensidade das variações de temperatura. Estes resultados sugerem que o lingote solidificado direcionalmente foi submetido a diferentes condições térmicas ao longo do seu comprimento. Os dados térmicos obtidos foram utilizados para calcular os parâmetros térmicos de solidificação  $\dot{T}_L$  e  $V_L$ , cujos perfis em função da posição ao longo do comprimento do lingote são apresentados na Figura 2(c). Maiores valores de  $\dot{T}_L$  e  $V_L$  são observados na região do lingote próxima à interface metal-molde, ou seja, na base do lingote. Por outro lado, perfis decrescentes de  $\dot{T}_L$  e  $V_L$  ao longo do comprimento do lingote ocorrem devido ao aumento da resistência térmica associado ao crescimento da camada sólida durante a solidificação e ao aumento da resistência térmica na interface metal-molde.

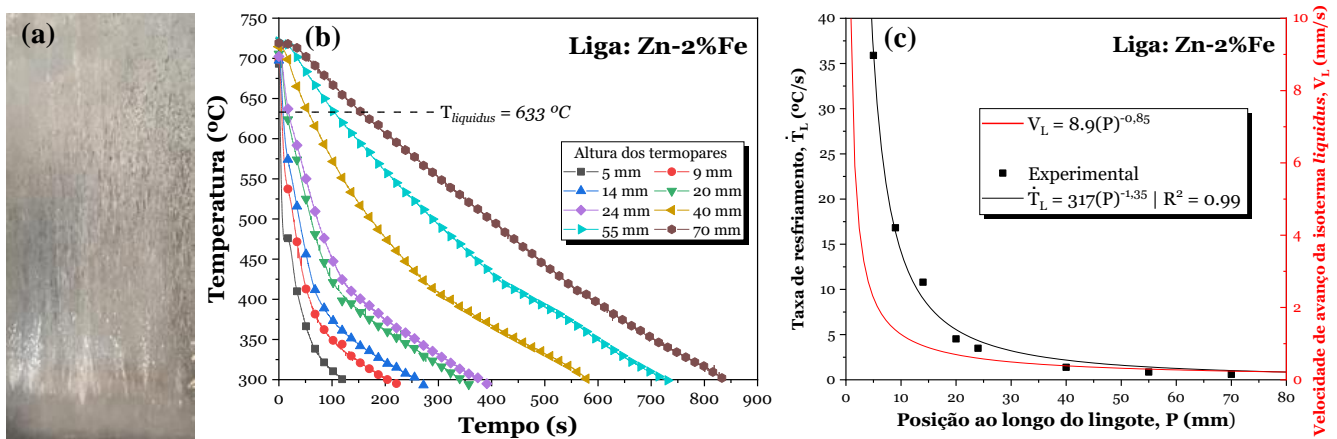


Figura 2 – (a) Macroestrutura do lingote produzido; (b) Curvas experimentais de resfriamento; (c) Perfis experimentais de  $\dot{T}_L$  e  $V_L$ .

As imagens obtidas por MO de amostras extraídas ao longo do comprimento do lingote de liga Zn-2%Fe, mostradas na Figura 3(a), revelam microestruturas semelhantes às encontradas nos estudos de KAFRI et al., 2018a e KAFRI et al., 2018b. Por associação com esses estudos e com o diagrama de fases Zn-Fe, pode-se inferir que a microestrutura exibe partículas de  $\text{FeZn}_{13}$  juntamente com uma matriz rica em Zn. Conforme esperado, as microestruturas mais refinadas correspondem às amostras que resfriaram mais rapidamente. Contudo, a variação nos parâmetros térmicos de solidificação não apenas promoveu o refinamento microestrutural, mas também causou alterações morfológicas significativas em ambas as fases, rica em Zn e  $\text{FeZn}_{13}$ . Essa variação resultou em quatro padrões microestruturais distintos ao longo do lingote. Em regiões de resfriamento mais intenso, a microestrutura apresentou partículas de  $\text{FeZn}_{13}$  com morfologia mais refinada, enquanto em regiões de resfriamento mais lento, as partículas se tornaram mais grosseiras e complexas. Em regiões de resfriamento mais intenso, correspondentes às posições relativas de 5 a 10 mm, a microestrutura do intermetálico  $\text{FeZn}_{13}$  apresentou uma morfologia mais circular (ZHANG et al., 2022). Na posição de 15 mm, houve uma transição microestrutural, com as partículas de  $\text{FeZn}_{13}$  exibindo um certo grau de alinhamento. Entre as posições relativas de 20 a 40 mm, as partículas de  $\text{FeZn}_{13}$  passaram a assumir formatos em L ou V, enquanto a matriz rica em Zn apresentou uma textura celular bem definida. No restante do lingote, a morfologia do  $\text{FeZn}_{13}$  tornou-se ainda mais grosseira e complexa, com as partículas exibindo formas mais intrincadas além dos formatos de bloco irregular, além de L ou V (SHI et al., 2020a). Além disso, a matriz rica em Zn passou a exibir uma morfologia lamelar. Essas alterações morfológicas indicam uma forte influência dos parâmetros térmicos sobre a evolução da microestrutura durante o processo de solidificação.

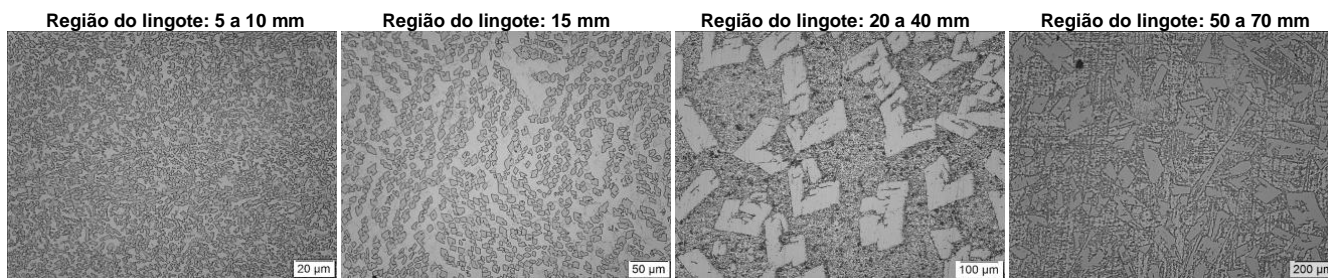


Figura 3 – Alterações morfológicas na microestrutura da liga Zn-2%Fe ao longo do comprimento do lingote.

A Figura 4 apresenta análises de EDS pontual e mapeamento elementar em micrografias obtidas por MEV em amostras da liga Zn-2%Fe, considerando duas diferentes morfologias microestruturais. As amostras foram extraídas das posições relativas de P5 e P40 mm. Em ambos os casos, as análises confirmam que o Fe está completamente presente nas partículas de  $FeZn_{13}$ . (Spectrum 1 e 2 para ambos os casos) Além disso, a matriz é composta exclusivamente por Zn (Spectrum 3 em ambos os casos), o que é esperado devido à baixa solubilidade do Fe no Zn. Na análise da amostra extraída da posição P40 mm, que mostrou uma alteração microestrutural na matriz rica em Zn, evidenciada pela presença de uma morfologia celular, observou-se que essa mudança morfológica não alterou a composição da matriz, que permaneceu com 100% de Zn (comparação entre o Spectrum 3 e o Spectrum 4 da análise referente à amostra P40 mm). Essas observações indicam que, embora a morfologia da matriz possa variar com as condições de resfriamento, sua composição química permanece inalterada.

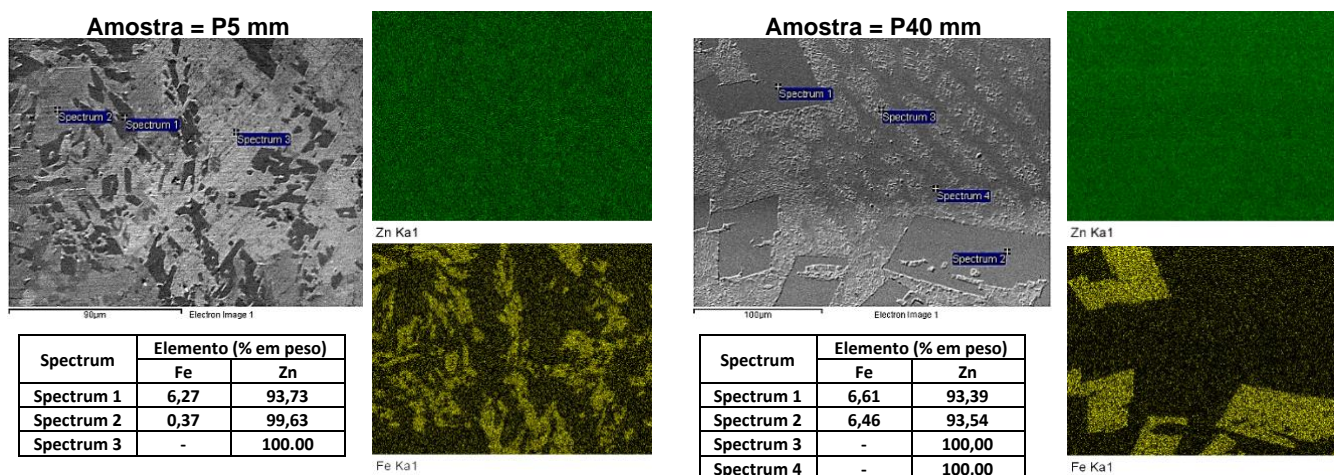


Figura 4 – Análises de MEV/EDS em amostras da liga Zn-2%Fe com diferentes morfologias microestruturais.

Um parâmetro microestrutural comum entre as microestruturas identificadas foi o espaçamento entre as partículas  $FeZn_{13}$ , que foi medido pelo método do triângulo (GÜNDÜZ e ÇADIRLI, 2002). Essa medição permitiu avaliar quantitativamente a variação microestrutural ao longo do comprimento do lingote. A Figura 5(a) mostra que o aumento de  $\bar{T}_L$  e  $V_L$  resulta no refinamento do espaçamento entre as partículas de  $FeZn_{13}$ , permitindo propor equações experimentais de potência que descrevem esse comportamento. No que se refere à análise de dureza, a Figura 5(b) demonstra que a dureza da liga Zn-2%Fe não aumenta com o refinamento microestrutural (redução do espaçamento entre as partículas de  $FeZn_{13}$ ), conforme sugerido pela literatura. Observa-se, na verdade, uma tendência oposta. Aumento da dureza parece estar mais associado à morfologia da microestrutura do que ao refinamento das partículas. No caso das amostras que solidificaram mais rapidamente (P5 e P10 mm), as partículas de  $FeZn_{13}$  apresentaram uma morfologia mais arredondada. Esse formato arredondado tende a reduzir a dureza devido à menor concentração de tensões nas extremidades das partículas. Na amostra P15 mm, onde ocorreu uma transição microestrutural com o alinhamento das partículas de  $FeZn_{13}$ , houve um ligeiro aumento na dureza. Esse aumento se intensificou à medida que a morfologia das partículas de  $FeZn_{13}$  passou a assumir formatos em L e V e a matriz rica em Zn apresentou uma morfologia celular (P20 a P40 mm). A presença de pontas nessas partículas parece influenciar no bloqueio da movimentação das discordâncias, o que resulta em um aumento da dureza. Finalmente, a dureza diminuiu com o surgimento de partículas de  $FeZn_{13}$  em formato de blocos irregulares e a matriz rica em Zn assumindo uma morfologia lamelar (P50 a P70 mm).

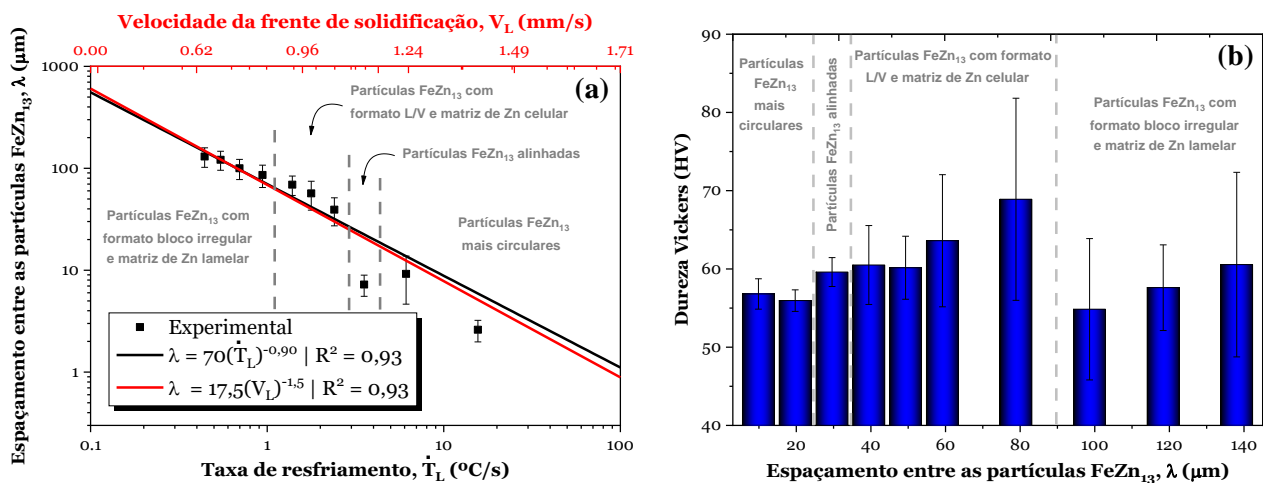


Figura 5 – (a) Relações do espaçamento entre as partículas  $FeZn_{13}$  –  $\lambda$  com  $\dot{T}_L$  e  $V_L$ ; (b) Dureza em função de  $\lambda$ .

## CONCLUSÕES:

A partir dos resultados apresentados neste estudo, podem-se obter as seguintes conclusões:

- O intervalo de taxas de resfriamento e velocidades da frente de solidificação alcançados por meio do experimento de solidificação direcional transiente permitiu a observação de diferentes graus de refinamento microestrutural e quatro morfologias microestruturais distintas.
- Apesar das variações morfológicas, as fases presentes na microestrutura são as mesmas. A matriz é composta exclusivamente por Zn. O Fe é encontrado totalmente presente nas partículas de  $FeZn_{13}$ . Mudanças morfológicas não alteraram a composição da matriz, que permaneceu com 100% de Zn.
- O refinamento do espaçamento entre as partículas de  $FeZn_{13}$ , que foi um parâmetro microestrutural comum entre as diferentes morfologias, pode ser representado como uma função dos parâmetros térmicos de solidificação, utilizando equações no formato de potência.
- A dureza da liga Zn-2%Fe não aumenta com o refinamento microestrutural, ou seja, a redução do espaçamento entre as partículas de  $FeZn_{13}$ . Em vez disso, a morfologia das partículas intermetálicas e da matriz rica em Zn exerce um impacto mais significativo na dureza da liga Zn-2%Fe.

## BIBLIOGRAFIA

- GÜNDÜZ, Mehmet, ÇADIRLI, Emin. Directional solidification of aluminium–copper alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 327, n. 2, p. 167-185, 2002.
- JUNG, H. et al. Columnar to equiaxed transition during directional solidification in refined Al-based alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n. 1-2, p. 739-746, 2009.
- KABIR, Humayun, et al. Recent research and progress of biodegradable zinc alloys and composites for biomedical applications: Biomechanical and biocorrosion perspectives. **Bioactive materials**, v. 6, n. 3, p. 836-879, 2021.
- KAFRI, Alon, et al. In vivo performances of pure Zn and Zn–Fe alloy as biodegradable implants. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 29, p. 1-8, 2018a.
- KAFRI, Alon, et al. The suitability of Zn–1.3% Fe alloy as a biodegradable implant material. **Metals**, v. 8, n. 3, p. 153, 2018b.
- LI, H.F. et al. Opportunities and challenges of biodegradable Zn-based alloys. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 46, p. 136-138, 2020.
- LIN, Jiajia, et al. Microstructure of biodegradable Zn-Fe alloys and mechanical and corrosion properties. **JOM**, v. 72, p. 3661-3671, 2020.
- SHI, Zhang-Zhi, et al. (Fe, Mn)  $Zn_{13}$  phase and its core-shell structure in novel biodegradable Zn-Mn-Fe alloys. **Materials & Design**, v. 162, p. 235-245, 2019.
- SHI, Zhang-Zhi, et al. Enhancement in mechanical and corrosion resistance properties of a biodegradable Zn-Fe alloy through second phase refinement. **Materials Science and Engineering: C**, v. 116, p. 111197, 2020a.
- SHI, Zhang-Zhi, et al.  $FeZn_{13}$  intermetallic compound in biodegradable ZnFe alloy: Twinning and its shape effect. **Materials Characterization**, v. 164, p. 110352, 2020b.
- ZHANG, Mingshan, et al. Microstructure, mechanical properties and in vitro degradation properties of ZnFe alloys. **Materials Characterization**, v. 192, p. 112220, 2022.