

EFEITO DE TRATAMENTOS DE ENVELHECIMENTO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA DE MAGNÉSIO AZ91D¹

Viviam Serra Marques Pereira²
Renato Altobelli Antunes³
Mara Cristina Lopes de Oliveira⁴
Olandir Vercino Correa⁵

Resumo

O efeito de tratamentos térmicos de envelhecimento (T6) sobre a resistência à corrosão da liga de magnésio AZ91D foi estudado. Amostras solubilizadas a 445 °C por 24 h foram envelhecidas a 200 °C por tempos de 8 h, 16 h e 24 h. Todos os tratamentos foram realizados em forno mufla, sob atmosfera inerte (argônio), seguidos de resfriamento em água. Para observação das alterações microestruturais, utilizaram-se as técnicas de microscopia óptica e de MEV. O comportamento eletroquímico foi avaliado por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica, utilizando-se solução de Hanks, a 37 °C como eletrólito. O período de imersão foi de 7 dias. Com o tratamento de solubilização, ocorreu a dissolução do constituinte eutético, restando somente a matriz (fase α -Mg) saturada com alumínio, juntamente de resquícios de β -Mg₁₇Al₁₂. Com o tratamento de envelhecimento foram observados precipitados ricos em alumínio (β -Mg₁₇Al₁₂) sobre a matriz. A amostra envelhecida por 8 h foi a que mostrou menor valor de resistência à corrosão; as amostras tratadas por 16 h e 24 h apresentaram valores de impedância semelhantes, sendo que a amostra envelhecida por 16 h apresentou o melhor desempenho.

Palavras-chave: Liga de magnésio; Corrosão; Tratamento térmico; Biomaterial.

AGEING HEAT TREATMENTS EFFECT ON THE CORROSION RESISTANCE OF THE AZ91D MAGNESIUM ALLOY

Abstract

The effect of ageing heat treatments (T6) on the corrosion resistance of the AZ91D magnesium alloy was studied. Samples previously solutionized at 445 °C for 24 h were aged at 200 °C for 8 h, 16 h and 24 h. All the heat treatments were performed using a muffle type furnace, under inert atmosphere (argon), followed by water quenching. Optical microscopy and scanning electron microscopy techniques were used for microstructural characterization. The electrochemical behavior of the alloy was assessed through electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization tests, using Hanks solution at 37 °C as the electrolyte. The samples stayed immersed for 7 days. With the solution heat treatment, the eutectic constituent was dissolved, remaining the aluminum saturated α -Mg phase and some residual β -Mg₁₇Al₁₂. After ageing, the aluminum rich constituent precipitated over the matrix. The 8 h ageing sample presented the smallest corrosion resistance; the samples aged for 16 h and 24 h showed similar impedance values. The 16 h sample had the best corrosion performance.

Key words: Magnesium alloy; Corrosion; Heat treatment; Biomaterial.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Aluna de Iniciação Científica, Centro de Engenharia e de Ciências Sociais Aplicadas da Universidade Federal do ABC.

³ Doutor, Engenheiro de Materiais. Professor Adjunto, Centro de Engenharia e de Ciências Sociais Aplicadas da Universidade Federal do ABC

⁴ Doutora, Engenheira de Materiais. Pesquisadora. Electrocell Ind. Com. de Equipamentos Elétricos LTDA

⁵ Licenciado em Química. Técnico Sênior. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)

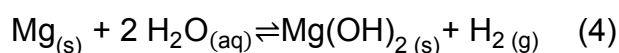
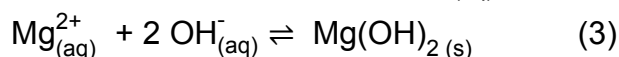
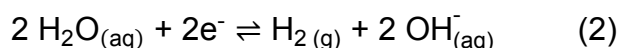
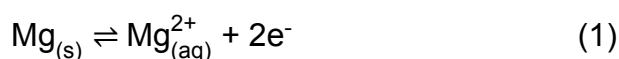
1 INTRODUÇÃO

O estudo de materiais biocompatíveis e biodegradáveis para aplicações na medicina (principalmente na fabricação de implantes) se tornou muito popular nas áreas de biomateriais, proteção contra corrosão e engenharia.⁽¹⁾

Os materiais utilizados normalmente, como as ligas de titânio e o aço inoxidável – para o caso de implantes constituídos por materiais metálicos – e o ácido poli-L-lático – para o caso de implantes poliméricos – apresentam algumas desvantagens. Os primeiros não são biocompatíveis, podem liberar íons tóxicos para o corpo humano e necessitam de uma segunda cirurgia para serem removidos, após a cura completa do tecido. Os implantes poliméricos podem apresentar propriedades mecânicas insatisfatórias e, ainda, possuem aplicações limitadas.⁽¹⁾

A aplicação de implantes biodegradáveis pode resolver esses problemas. Primeiramente, eles podem ser gradualmente dissolvidos, absorvidos, consumidos ou excretados durante ou após o tratamento do tecido ósseo, porque são compostos por elementos encontrados no corpo humano.^(2,3) O magnésio e suas ligas, muito utilizados na indústria devido à ótima razão resistência/peso, são vistos como fortes candidatos a substitutos dos materiais convencionais usados como implantes.⁽¹⁾ O magnésio metálico é biodegradável em meio fisiológico, sofrendo corrosão; o íon Mg^{2+} não prejudica o corpo humano; o magnésio pode acelerar o crescimento do novo tecido ósseo; e a densidade, o módulo elástico e a tensão de escoamento do magnésio são muito semelhantes às do osso humano.⁽²⁾

O magnésio e suas ligas são conhecidos pela sua degradação em meios aquosos via reações eletroquímicas (corrosão) que produzem hidróxido de magnésio e gás hidrogênio. As Equações de 1 a 4 mostram o processo de corrosão do magnésio em soluções aquosas:⁽³⁾



O hidróxido de magnésio se acumula sobre o magnésio metálico da matriz, formando uma camada de passivação. Porém, quando a solução corrosiva em que o material se encontra apresenta o íon cloreto e sua concentração chega a 30 mmol/L, o hidróxido de magnésio (insolúvel) começa a se converter em cloreto de magnésio ($MgCl_2$), que é altamente solúvel em água, dando-se, assim, início à corrosão por pite. As ligas de magnésio utilizadas *in vivo* estão sujeitas, então, a um severo processo de corrosão, pois a concentração de Cl^{-} no fluido corpóreo é de, aproximadamente, 150 mmol/L.⁽³⁾

A baixa resistência à corrosão do magnésio e suas ligas aliada ao papel benéfico que o elemento exerce no metabolismo humano o torna muito atraente para aplicações biomédicas. Tratando-se especificamente de implantes ortopédicos, o objetivo é aproveitar a deterioração que o magnésio sofre em função dos processos corrosivos em soluções aquosas salinas, tais como o fluido fisiológico humano, para utilizá-lo em implantes temporários, tais como estruturas de fixação. Assim, o material seria gradualmente absorvido pelo corpo humano, sem a necessidade de

realizar uma nova intervenção cirúrgica para sua remoção. Contudo, a taxa de corrosão é tão alta que o material é capaz de perder suas propriedades mecânicas antes que o tecido ósseo seja completamente tratado e, também, o hidrogênio gasoso formado durante a corrosão do magnésio é liberado em taxas muito altas, difíceis de serem controladas pelo corpo humano, podendo haver formação de cistos.⁽⁴⁾

O processo de produção de uma liga, os tratamentos que ela sofre, a seleção dos elementos de liga, entre outros fatores, afetam o tamanho dos grãos e sua distribuição pela matriz, que, por sua vez, alteram as propriedades do material.^(5,6) Diversos estudos comprovam a influência da microestrutura sobre o comportamento corrosivo de ligas de magnésio.⁽⁷⁻⁹⁾ Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos de tratamentos térmicos de envelhecimento (T6) sobre a resistência à corrosão da liga de magnésio AZ91D, em solução de Hanks a 37°C.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O material utilizado foi a liga de magnésio AZ91D, gentilmente cedida pela empresa Rima Industrial S/A, cuja composição química nominal é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química nominal da liga AZ91D.

Elemento	Al	Mn	Zn	Si	Fe	Cu	Ni	Mg
Massa (%)	8,30 – 9,70	0,15 (min.)	0,35 – 1,00	0,10 (máx.)	0,005 (máx.)	0,030 (máx.)	0,002 (máx.)	Bal.

2.2. Métodos

2.2.1 Tratamento térmico

Amostras previamente solubilizadas a 445°C por 24 h foram envelhecidas a 200 °C por tempos de 8 h, 16 h e 24 h, em atmosfera inerte (argônio), seguidos de resfriamento em água. Utilizou-se um forno mufla do Laboratório de Corrosão e Tratamentos de Superfície do IPEN, para todos os tempos e temperaturas, e todas as amostras foram encapsuladas em tubo de quartzo.

2.2.2 Caracterização microestrutural

As amostras foram atacadas quimicamente com solução composta por 60%p de etileno glicol, 20%p de ácido acético glacial e 1%p de ácido nítrico, para posterior observação no microscópio óptico. A técnica utilizada foi imersão a frio por 30 s.

As imagens no microscópio óptico foram feitas utilizando equipamento Olympus. As imagens de MEV e análises de EDS foram feitas utilizando microscópio LEO 440i, equipado com um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X Oxford Si(Li).

2.2.3 Impedância eletroquímica e levantamento de curvas de polarização

O arranjo experimental consistiu numa célula com três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado, fio de platina como contra-eletrodo e a liga AZ91D como eletrodo de trabalho. As amostras foram imersas em solução de Hanks, cuja composição é dada na Tabela 2, a 37°C durante 7 dias. Ao longo deste período a evolução do comportamento eletroquímico foi investigada por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A faixa de frequências

investigada foi de 100 kHz a 10 mHz, com amplitude do sinal de perturbação de 10 mV e 10 pontos por década de frequência. As medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto. Ao final do período de imersão, foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica com taxa de varredura de 1 mV.s^{-1} , entre -500 mV em relação ao potencial de circuito aberto e 0 (zero) V. Todos os potenciais mencionados no texto são dados em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Em todas as medidas eletroquímicas foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT100 com módulo FRA (Frequency Response Analyser).

Tabela 2. Composição química da solução de Hanks

Componente	Concentração (mol/L)
NaCl	0,1369
KCl	0,0054
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,0008
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,0013
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0,0003
KH ₂ PO ₄	0,0004
C ₆ H ₁₂ O ₆ .H ₂ O	0,0050

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização Microestrutural

A microestrutura da liga sem tratamento térmico é apresentada na Figura 1. Na Figura 1(a) tem-se uma visão geral da microestrutura da liga, por meio de uma imagem feita em microscópio óptico e, na Figura 1(b), uma imagem feita com microscópio eletrônico de varredura mostra o constituinte eutético presente na liga como recebida.

Na Figura 2 são apresentadas as microestruturas da liga após os tratamentos de solubilização a 450°C por 24 h e de envelhecimento por 8 h, 16 h e 24 h. As imagens foram obtidas através de microscopia eletrônica de varredura.

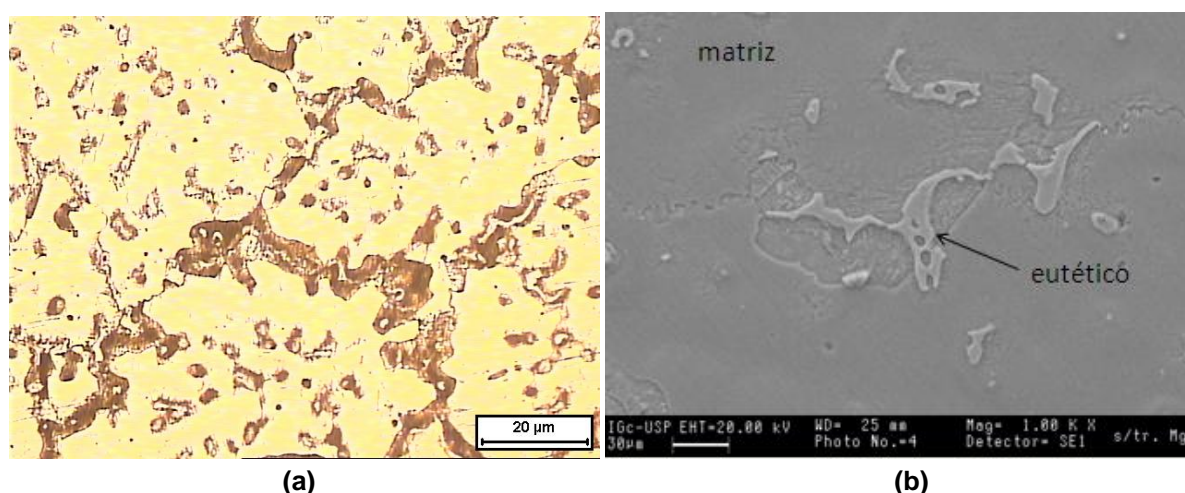


Figura 1. (a) Micrografia ótica da liga AZ91D com recebida, aumento de 100x, (b) Micrografia eletrônica da liga como recebida, aumento de 1000x.

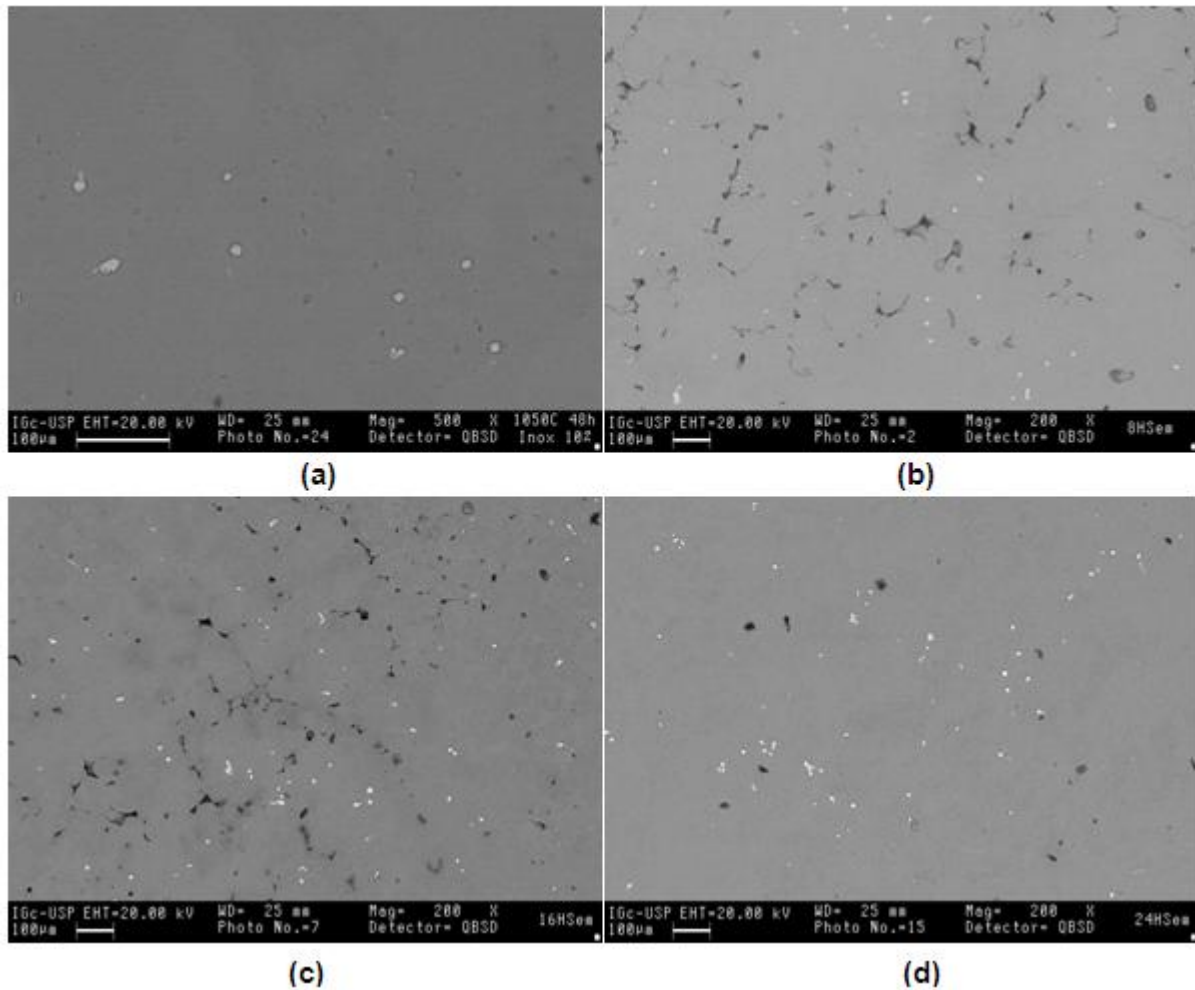


Figura 2. (a) Microestrutura apresentada pela liga após tratamento T4-24 h, aumento de 500 x, elétrons retroespalhados. Microestrutura após envelhecimento por (b) 8 h, (c) 16 h e (d) 24 h, aumento de 200 x, elétrons retroespalhados.

Na Figura 3, são mostrados alguns detalhes da microestrutura da liga após os tratamentos de envelhecimento.

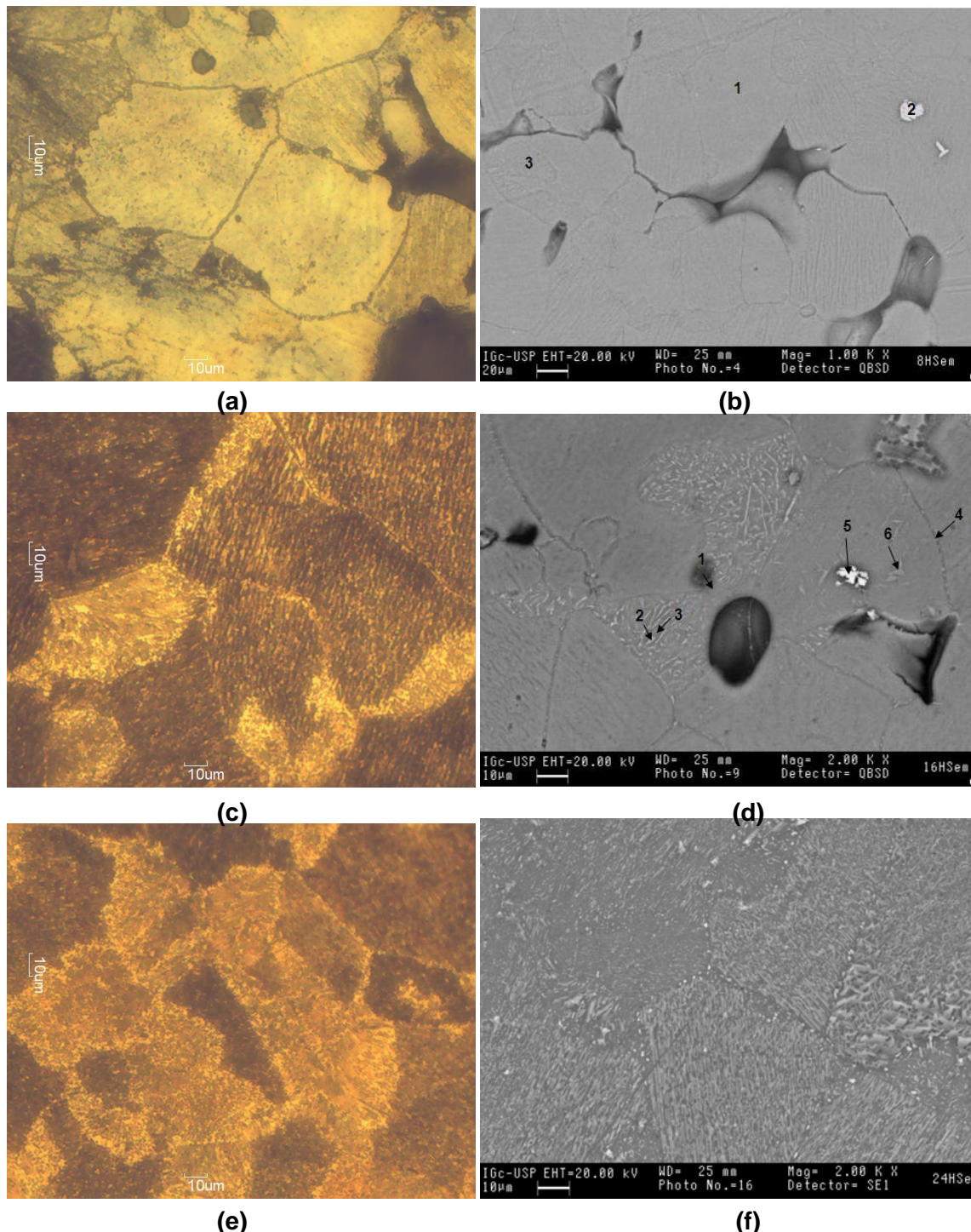


Figura 3. (a) Microestrutura após T6-8h, microscópio óptico, 400 x, (b) MEV, 1000 x, elétrons retroespalhados; (c) Microestrutura após T6-16h, microscópio óptico, 400 x, (d) MEV, 2000 x, elétrons retroespalhados; (e) Microestrutura após T6-24h, microscópio óptico, 400 x e (f) MEV, 2000 x, elétrons secundários.

A Tabela 3 apresenta os resultados de análise química por EDS. As análises foram realizadas nos pontos indicados nas Figuras 3(b) e 3(d). São apresentadas as porcentagens atômicas dos principais elementos presentes na liga.

Tabela 3. Porcentagens atômicas dos principais elementos da liga, obtidas nas análises químicas das Figuras 3 (b) e (d)

Elemento (% at)	Figura 3 (b)			Figura 3 (d)					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
Mg	78,12	4,26	80,50	80,94	79,66	89,26	76,40	20,00	83,11
Al	7,24	54,50	10,16	5,29	13,55	5,36	6,69	47,19	5,27
Zn	0,32	21,45	0,35	0,27	0,42	0,33	0,35	15,04	0,34

3.2 Ensaio Eletroquímicos

Nas Figuras 4 e 5 são mostrados, respectivamente, os diagramas de Nyquist e as curvas de polarização para as amostras envelhecidas por 8 h, 16 h e 24 h. Os ensaios foram realizados em solução de Hanks e o período máximo de imersão foi de 7 dias.

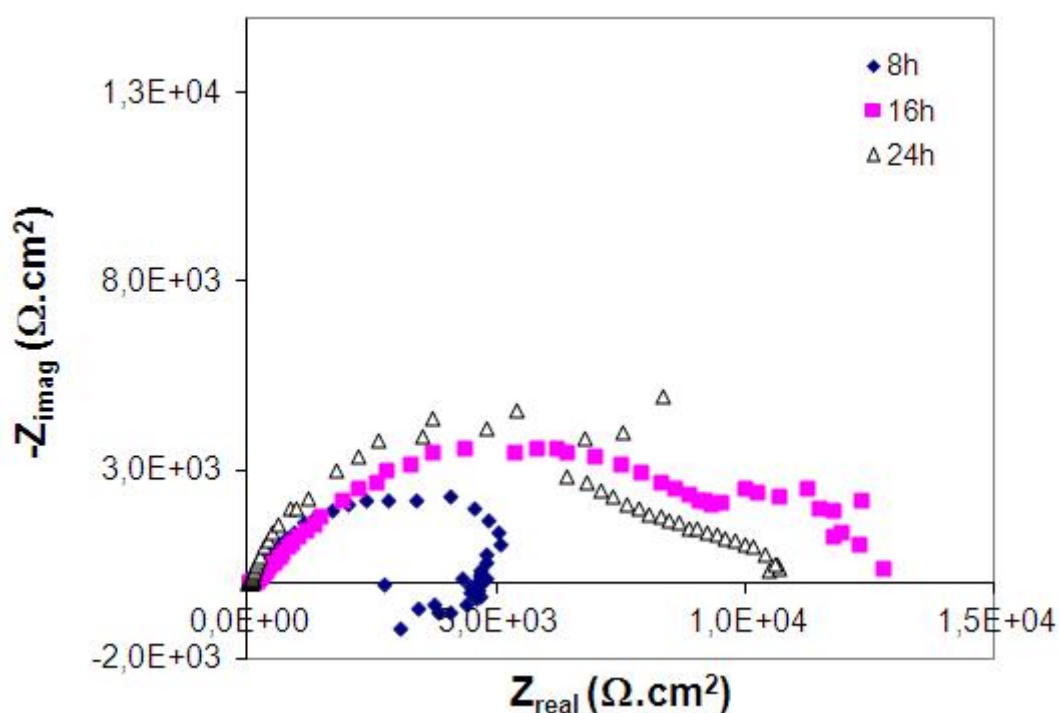


Figura 4. Diagramas de Nyquist para amostras envelhecidas por 8h, 16h e 24 h, imersas durante 7 dias.

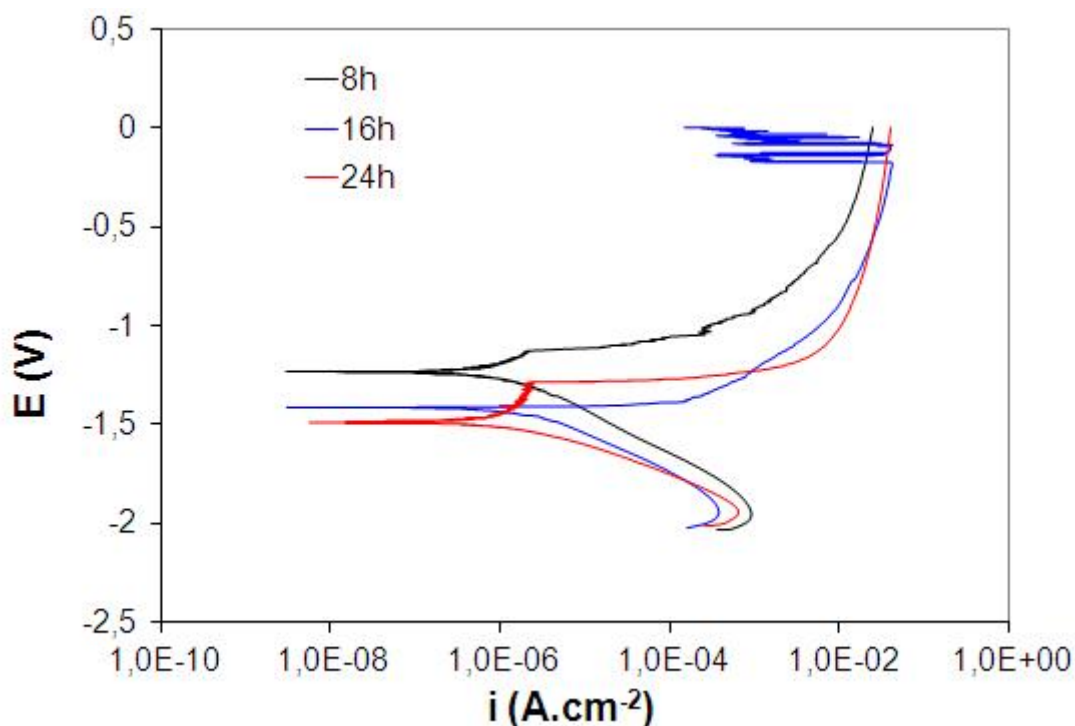


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica para amostras envelhecidas por 8 h, 16 h e 24 h, obtidas após 7 dias de imersão em solução de Hanks.

A Tabela 4 apresenta os valores de potencial de corrosão e densidade de corrosão determinados a partir das curvas de polarização da Figura 5.

Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos determinados a partir das curvas de polarização da Figura 5

	8 h	16 h	24 h
E_{corr} (V)	-1,238	-1,423	-1,487
i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	1,91	0,30	1,31

4 DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Microestrutural

A liga AZ91D, em seu estado bruto de fusão, apresenta uma matriz rica em magnésio (fase α -Mg) e um constituinte eutético distribuído ao longo dos contornos de grão, formada por lamelas de β -Mg₁₇Al₁₂ e da fase α -Mg (Figura 1).⁽¹⁰⁾ O constituinte β -Mg₁₇Al₁₂ é altamente catódico em relação à matriz. Durante o tratamento de solubilização, o constituinte eutético se dissolve, restando somente a fase α -Mg supersaturada com alumínio, com eventuais resíduos do eutético (Figura 2 a).⁽¹⁰⁾

Após os tratamentos de envelhecimento (200°C por 8 h, 16 h e 24 h), observou-se a formação de precipitados espalhados pela matriz e nos contornos de grão, preferencialmente. O envelhecimento fez com que átomos de Al se difundissem em direção aos contornos de grão para formar precipitados de β -Mg₁₇Al₁₂ (Figura 3 f), reduzindo a concentração de Al na matriz.⁽¹⁰⁾ Apesar de não ter sido feita uma análise quantitativa, pode-se observar que a distribuição dos precipitados sobre a matriz variou conforme os tempos de tratamento térmico. Pelas micrografias

eletrônicas mostradas na Figura 2, nota-se que a amostra envelhecida por 8 h apresentou uma quantidade menor de precipitados (regiões claras) do que as tratadas por 16 h e 24 h. Essas, por sua vez, ao menos qualitativamente, apresentaram quantidades de precipitados semelhantes.

As análises químicas feitas nos pontos indicados das Figuras 3 b e 3 d apresentaram resultados esperados. Na Figura 3 d, em 1 e 3 tem-se a matriz, rica em Mg, e em 2, uma região onde se encontrava um eutético antes da solubilização (o teor de Al é mais elevado do que em 1 e 3). Pela imagem, se vê que no ponto 4 encontra-se um precipitado nanométrico, porém sua análise química mostra uma porcentagem muito alta de Mg e baixa de Al, contrária ao esperado. Como o diâmetro do feixe de elétrons do microscópio é maior do que o precipitado (o primeiro é da ordem de micrometros enquanto que o segundo é nanométrico), no momento da análise não foi possível medir somente a composição do precipitado, adquirindo-se também valores da matriz adjacente. Já os pontos 5 e 6 correspondem ao que era esperado, um precipitado e uma região da matriz com resquício de eutético, respectivamente.

Na Figura 3 b, as análises feitas nas regiões indicadas por 1 e 3 indicaram que se tratava da mesma fase. Ambos com teores altos de magnésio e baixos de alumínio, tratando-se, portanto, da matriz. Na região 3 observa-se um caráter lamelar na estrutura, mostrando que ali, antes da solubilização, havia um eutético. O constituinte indicado pelo ponto 2 contém alto teor de alumínio, se tratando, assim, de um precipitado formado durante o tratamento de envelhecimento por 8 h.

4.2 Ensaio Eletroquímicos

Pelos diagramas de Nyquist mostrados na Figura 3, pode-se observar que os valores de impedância das amostras envelhecidas por 16 h e 24 h foram similares, enquanto que a amostra de 8 h apresentou impedância mais baixa. O aumento na quantidade de precipitados na matriz produziu um incremento na resistência à corrosão da liga. Este fato foi também observado por Zhou, Shen e Aung.⁽¹⁰⁾ Assim, é provável que a quantidade de precipitados formados durante o envelhecimento seja um fator importante para determinar o comportamento de corrosão da liga. De fato, o caráter catódico dos precipitados ricos em Al em relação à matriz de magnésio tem influência marcante sobre o comportamento eletroquímico da liga AZ91D. Precipitados ricos em manganês também apresentam um efeito semelhante. Estas características são amplamente documentada na literatura.^(10,11)

A caracterização eletroquímica do material foi complementada com a obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica, mostradas na Figura 5. A partir das curvas de polarização, foi determinado o potencial de corrosão de cada amostra juntamente da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), valores apresentados na Tabela 4. A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) é relacionada com a cinética dos processos de corrosão que ocorrem na superfície do eletrodo. Quanto maior o valor da i_{corr} , mais baixa é a resistência à corrosão do material. Os valores obtidos de densidade de corrosão mostram uma concordância com os de impedância. As impedâncias das amostras de 16 h e 24 h foram similares e mais elevadas do que a de 8 h. Do mesmo modo, a densidade de corrente para a amostra de 16 h foi a mais baixa, seguida pelo material envelhecido por 24 h. De acordo com Zhou, Shen e Aung,⁽¹⁰⁾ os precipitados ricos em Al formados durante o tratamento T6 da liga AZ91D agem como microcatodos conectados a um anodo de dimensões muito superiores (a matriz de Mg- α). Desse modo, a velocidade de corrosão tende a ser reduzida com a

formação dos precipitados. Esse efeito, contudo, depende também da distribuição dos precipitados na matriz. Esses autores chamam atenção, ainda, para o fato de que os precipitados podem aumentar a tendência à corrosão por pite da liga AZ91D.

5 CONCLUSÕES

A alteração microestrutural provocada pelo tratamento de envelhecimento influenciou a resistência à corrosão da liga. A amostra tratada por 16 h teve uma impedância maior do que a de 8 h e similar à de 24 h. Verificou-se um efeito marcante do tempo de envelhecimento sobre a resistência à corrosão da liga AZ91D. Este resultado indica que o comportamento eletroquímico da liga pode ser controlado por meio de alterações microestruturais específicas decorrentes de condições controladas de tratamento térmico. Deste modo, a velocidade de corrosão da liga em meio fisiológico pode ser controlada. Esta característica pode ser explorada com o objetivo de desenvolver estruturas de fixação de fraturas como pinos e parafusos, garantindo sua integridade estrutural durante o período de tempo necessário para que ocorra a cicatrização completa da fratura.

Agradecimentos

À empresa Rima Industrial S/A pela liga cedida; ao Eng. Dr. Isaac Jamil Sayeg, pelas imagens feitas com MEV e à UFABC pela bolsa tipo PIC (Programa De Iniciação Científica) concedida.

REFERÊNCIAS

- 1 XUE, D., YUN, Y., SCHULZ, M.J., SHANOV, V. Corrosion protection of biodegradable magnesium implants using anodization, **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 215-223, 2011.
- 2 SONG, Y.W., SHAN, D.Y., HAN, E.H. Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application. **Materials Letters**, v. 62, p. 3276-3279, 2008.
- 3 WITTE, F., HORT, N., VOGT, C., COHEN, S., KAINER, K. U., WILLUMEIT, R., FEYERABEND, F. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 12, p. 63-72, 2008.
- 4 STAIGER, M.P., PIETAK, A.M., HUADMAI J., DIAS G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. **Biomaterials**, v. 27, p. 1728-1734, 2006.
- 5 ZHANG, S., ZHANG, X., ZHAO, C., LI, J., SONG, Y., XIE, C., TAO, H., ZHANG, Y., HE, Y., JIANG, Y., BIAN, Y. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. **Acta Biomaterialia**, v. 6, p. 626-640, 2010.
- 6 ALVAREZ-LOPEZ, M., PEREDA, M.D., DEL VALLE, J.A., FERNANDEZ-LORENZO, M., GARCIA-ALONSO, M.C., RUANO, O.A., ESCUDERO, M.L.. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with diferente grain sizes in simulated biological fluids. **Acta Biomaterialia**, v. 6, p. 1763-1771, 2010.
- 7 ZHAO, M.-C., LIU, M., SONG, G., ATRENS, A. Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1939-1953, 2008.
- 8 GHALI, E., DIETZEL, W., KAINER, K.-U. General and localized corrosion of magnesium alloys: A critical review. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 13, p. 7-23, 2004.
- 9 SONG, G., ATRENS, A., DARGUSCH, M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D. **Corrosion Science**, v. 41, p. 249-273, 1999.

- 10 ZHOU, W., SHEN, T., AUNG N. N. Effect of heat treatment on corrosion behavior of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluid. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1035-1041, 2010.
- 11 AUNG, N. N., ZHOU, W. Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behavior of AZ91D magnesium alloy. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, p. 1397-1401, 2002.