



## COTEQ 090

# INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DE UM TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA AZ91D EM SOLUÇÃO FISIOLÓGICA

Viviam S. M. Pereira<sup>1</sup>, Mara C. L. de Oliveira<sup>2</sup>, Olandir V. Correa<sup>3</sup>, Renato A. Antunes<sup>4</sup>

*Copyright 2011, ABENDI.*

*Trabalho apresentado durante a 11ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos no evento CONBRASCORR.*

*As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.*

## SINOPSE

O objetivo do trabalho foi investigar o efeito de um tratamento térmico de solubilização (T4) sobre a resistência à corrosão da liga de magnésio AZ91D em solução de NaCl 0,9%p a 37 °C. O material foi testado também na condição de estrutura bruta de fusão para comparação dos resultados. A microestrutura antes e após o tratamento térmico foi analisada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva. O comportamento de corrosão das amostras foi investigado ao longo de 14 dias de imersão no eletrólito. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. O material com estrutura bruta de fusão apresentou a fase matriz (Mg- $\alpha$ ) e uma fase eutética constituída por lamelas de fase  $\alpha$  e uma fase rica em Al. As amostras solubilizadas apresentaram dissolução preferencial da fase rica em Al. Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram uma diminuição potencial de corrosão das amostras submetidas ao tratamento térmico, assim como um aumento da densidade de corrente de corrosão. O mecanismo responsável por este comportamento foi explicado com base nas diferenças microestruturais identificadas entre as amostras antes e após o tratamento térmico de solubilização.

---

1 Graduanda, Bacharelado em Ciência e Tecnologia – UFABC

2 Doutora, Engenheira de Materiais – Electrocell Ind. Com. Equip. Elétricos LTDA

3 Técnico em Metalurgia – IPEN

4 Doutor, Engenheiro de Materiais - UFABC

---

## SINOPSE

O objetivo do trabalho foi investigar o efeito de um tratamento térmico de solubilização (T4) sobre a resistência à corrosão da liga de magnésio AZ91D em solução de NaCl 0,9%p a 37 °C. O material foi testado também na condição de estrutura bruta de fusão para comparação dos resultados. A microestrutura antes e após o tratamento térmico foi analisada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva. O comportamento de corrosão das amostras foi investigado ao longo de 14 dias de imersão no eletrólito. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. O material com estrutura bruta de fusão apresentou a fase matriz (Mg- $\alpha$ ) e uma fase eutética constituída por lamelas de fase  $\alpha$  e uma fase rica em Al. As amostras solubilizadas apresentaram dissolução preferencial da fase rica em Al. Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram uma diminuição potencial de corrosão das amostras submetidas ao tratamento térmico, assim como um aumento da densidade de corrente de corrosão. O mecanismo responsável por este comportamento foi explicado com base nas diferenças microestruturais identificadas entre as amostras antes e após o tratamento térmico de solubilização.

Palavras-chave: AZ91D; solubilização; corrosão

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos convencionais utilizados como implantes são, essencialmente, neutros *in vivo*. Isto significa que, quando utilizados como dispositivos de fixação de fraturas tais como placas, pinos e parafusos, eles devem ser removidos após a cicatrização por meio de uma nova intervenção cirúrgica no paciente (1). Este procedimento representa um custo adicional para o sistema público de saúde e também um sofrimento adicional para o paciente.

Neste contexto, a pesquisa sobre o uso de biomateriais metálicos à base de magnésio vem crescendo nos últimos anos. Este elemento é biocompatível e essencial para o metabolismo humano, sendo encontrado naturalmente no tecido ósseo (2,3). Sua resistência à corrosão é intrinsecamente baixa, sendo esta uma grande desvantagem para muitas aplicações de engenharia. No entanto, é justamente esta característica, aliada ao papel benéfico que o elemento exerce no metabolismo humano que o torna mais atraente para aplicações biomédicas. Especificamente, o objetivo é aproveitar a deterioração que o magnésio sofre em função dos processos corrosivos em soluções aquosas salinas 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. Este é um conceito tecnológico interessante. Contudo, o principal problema é que o magnésio puro sofre degradação química muito rápida em contato com o fluido fisiológico, perdendo sua integridade mecânica antes que o tecido tenha atingido uma cicatrização suficiente. Outro aspecto complicador é que, durante o processo de corrosão, hidrogênio gasoso é liberado a uma taxa que pode ser muito rápida para ser controlada pelo corpo, formando cistos (4).

A utilização bem-sucedida de implantes ortopédicos à base de magnésio passa, portanto, pelo aumento de sua resistência à corrosão. Deste modo, existe a necessidade de desenvolvimento de ligas à base de magnésio em substituição ao magnésio puro, com o objetivo de diminuir a velocidade do processo de corrosão em meio fisiológico,

evitando os efeitos perniciosos que ela traz para a consolidação de uma fratura, mas mantendo sua característica de absorção pelo corpo ao longo do tempo.

Existem relatos bem-sucedidos na literatura sobre a aplicação de ligas de magnésio com adições de alumínio, zinco e manganês como biomateriais metálicos (5,6). Mesmo com estes materiais, a taxa de corrosão deve ser controlada para evitar a deterioração prematura sob condições fisiológicas. Neste sentido existem diferentes técnicas de modificação superficial das ligas de magnésio utilizadas com o objetivo de aumentar sua resistência à corrosão, tais como anodização (7), revestimentos de conversão (8), filmes inorgânicos depositados por técnicas à base de plasma (9) e eletrodeposição (10). No entanto, métodos baseados na aplicação de revestimentos podem representar um aumento de custo do material, em função da necessidade de uma nova etapa de processamento durante a fabricação do implante. Além disto, existe também a preocupação com a biocompatibilidade dos materiais que constituem o revestimento (5). Existem, ainda, investigações que comprovam a influência da microestrutura sobre o comportamento de corrosão das ligas de magnésio (11,12). Deste modo é possível controlar a taxa de corrosão destes materiais por meio de procedimentos de tratamento térmico que visam à precipitação de fases específicas ou o controle do tamanho de grão pela combinação de etapas de processamento mecânico e térmico (5,6,13). O objetivo do trabalho aqui apresentado foi investigar o efeito de um tratamento térmico de solubilização (T4) sobre a resistência à corrosão da liga de magnésio AZ91D em solução de NaCl 0,9%p a 37 °C.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Material

O material avaliado neste trabalho foi a liga de magnésio AZ91D, cuja composição química nominal é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química da liga AZ91D.

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

### 2.2 Tratamento térmico de solubilização (T4)

O tratamento térmico de solubilização (T4) consistiu no aquecimento de amostras da liga AZ91D a 445°C por 24 h em forno resistivo sob atmosfera de argônio. Em seguida, as amostras foram resfriadas em água.

### 2.3 Ensaios eletroquímicos

As amostras para os ensaios eletroquímicos foram lixadas com lixas de carbetto de silício até #1000, sendo então lavadas com água deionizada e acetona. Foram preparadas amostras da liga solubilizada segundo as condições descritas na seção 2.2 e também com estrutura bruta de fusão para comparação dos resultados. 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 NaCl 0,9% a 37 °C durante 14 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 de 14 dias de imersão, foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica com taxa de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup>, 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).

#### 2.4 Caracterização microestrutural

A microestrutura da liga AZ91D como recebida e após o tratamento térmico de solubilização foi observada por microscopia óptica utilizando microscópio Olympus e por microscopia eletrônica de varredura.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As microestruturas da liga AZ91D como recebida e após solubilização a 445 °C por 1 24 h (T4) são mostradas na Fig. 1.

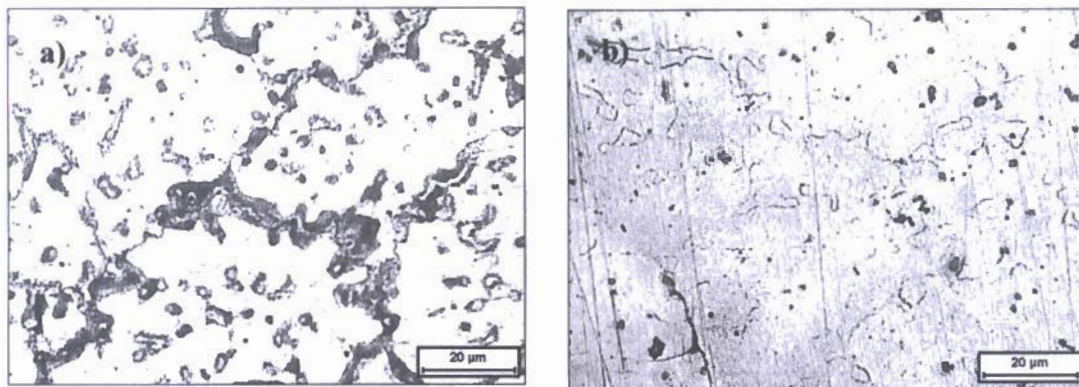


Figura 1. Micrografias ópticas da liga AZ91D como recebida e solubilizada a 445 °C por 24 h (T4) (aumento de 100 x).

A microestrutura do material no estado bruto de fusão é caracterizada pela presença da fase matriz Mg- $\alpha$  e uma fase eutética. Após o tratamento térmico T4 a microestrutura da liga foi modificada. A fase eutética foi dissolvida e a microestrutura é caracterizada apenas pela fase Mg- $\alpha$  supersaturada. Estes resultados estão em excelente acordo com a literatura (5). A fase eutética é formada por lamelas de fase Mg- $\alpha$  e uma fase rica em Al, a qual é altamente catódica em relação à fase matriz e pode levar à formação de microcélulas galvânicas, acentuando a corrosão da fase matriz adjacente. Este efeito foi identificado por diversos autores (11,14).

A composição da fase eutética foi confirmada por meio de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). A fase eutética, segundo a literatura, é identificada como  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (5). A proporção entre Mg e Al na fase eutética, conforme analisado por EDS está próxima à relatada para a fase  $\beta$ , a qual é catódica em relação à matriz de

magnésio. Na Fig. 2. é apresentada uma micrografia de MEV da liga AZ91D como recebida e os espectros de EDS das fases eutética e matriz.

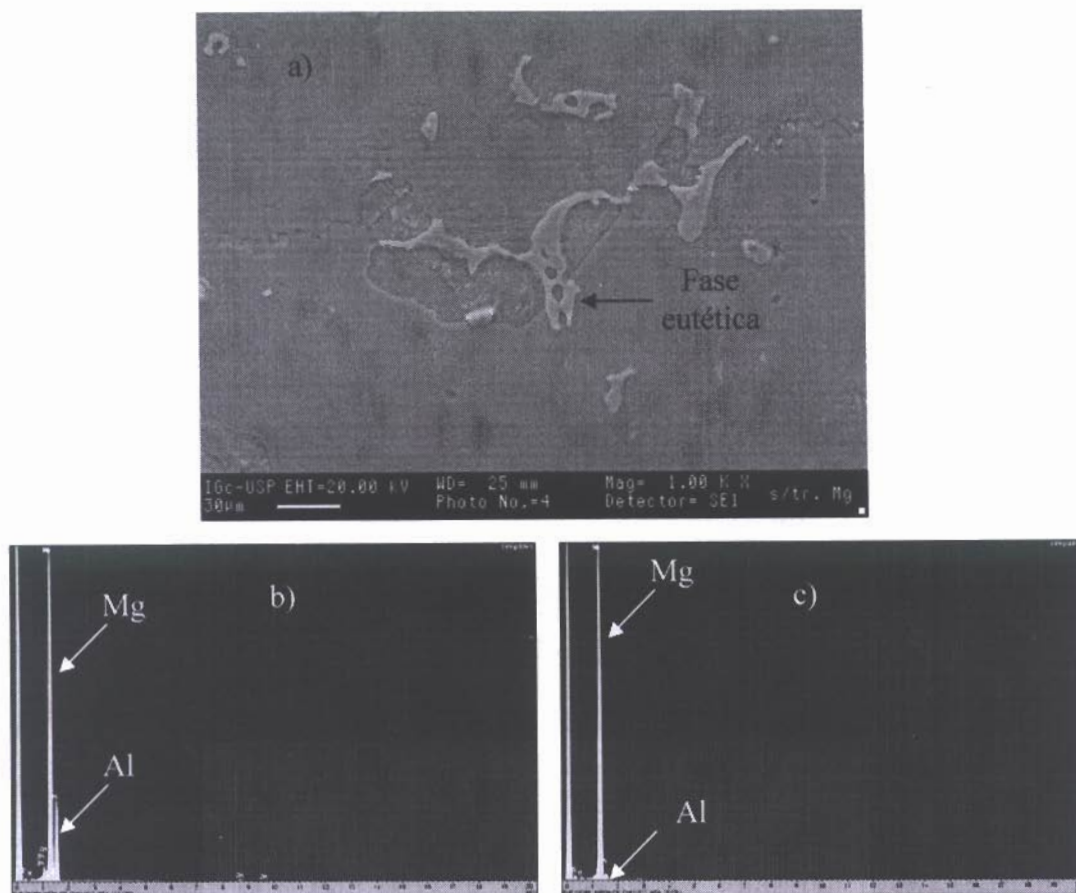


Figura 2. a) Micrografia de MEV da liga AZ91D como recebida; b) Espectro de EDS da fase eutética; c) Espectro de EDS da fase matriz.

Diagramas de EIE da liga AZ91D como recebida após diferentes períodos de imersão em solução de NaCl 0,9%p a 37 °C são mostrados na Fig. 2.

Os diagramas de Bode da Fig. 2a são caracterizados por um máximo próximo a 100 Hz que se desloca para frequências mais baixas com o tempo de imersão. Do mesmo modo, o valor de ângulo de fase correspondente a este pico diminui com o tempo de imersão. A partir de 1 Hz até 0,01 Hz os diagramas apresentaram uma região com dispersão dos pontos experimentais e valores de ângulo de fase próximos a 0°. Este comportamento foi também identificado por Zhao et al. (15) para a liga AZ91D em solução de NaCl. De acordo com Badawy et al. (16) a constante de tempo relacionada ao ponto de máximo corresponde à resposta eletroquímica de um filme de óxido protetor formado sobre a superfície do eletrodo. Para a liga AZ91D este filme seria de  $Mg(OH)_2$ .

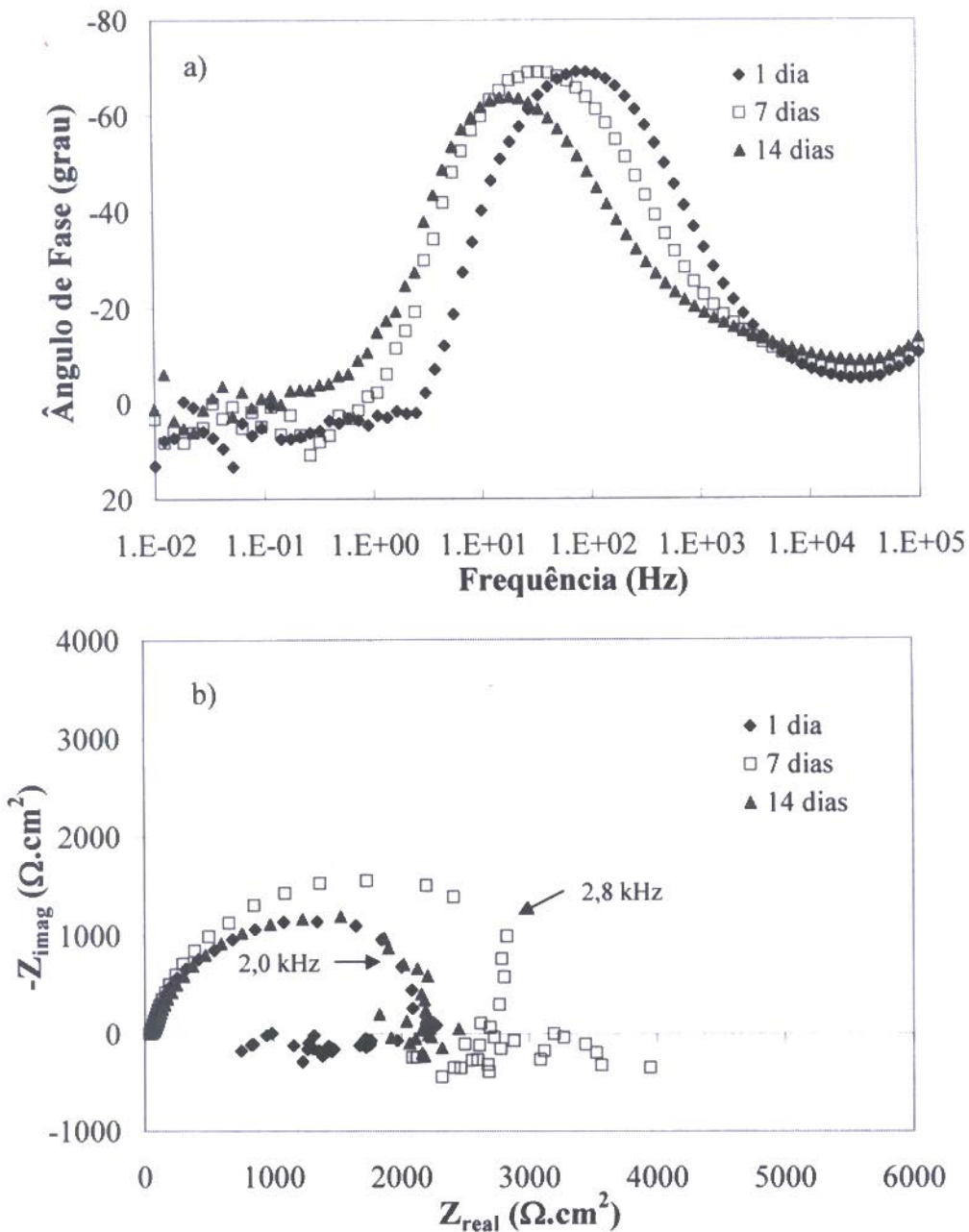


Figura 2. Diagramas de EIE da liga AZ91D como recebida após diferentes períodos de imersão em solução de NaCl 0,9%p a 37 °C: (a) Ângulo de fase; (b) Nyquist.

Na Fig. 2b os diagramas de Nyquist mostram a presença de dois arcos capacitivos, um em alta frequência o que é bem definido e se estende até por volta de 2 kHz. Nesta região de médias frequências está o segundo arco capacitivo, o qual é pequeno em relação ao primeiro, porém está sempre presente. O arco capacitivo em alta frequência foi atribuído por Turhan et al. (17) aos fenômenos de corrosão na interface eletrodo/eletrólito. O segundo arco capacitivo é relacionado à concentração de íons  $Mg^{2+}$  em áreas fraturadas do filme de óxido formado sobre o magnésio e a processos de transporte de massa no filme em crescimento durante a imersão do metal no eletrólito (18,19). Na região de baixa frequência há um arco indutivo, independentemente do período de imersão. Este comportamento é comum para as ligas de magnésio, tendo sido verificado por diversos autores (17,20). Este fenômeno ocorre se a dissolução do

metal (Me) durante sua imersão no eletrólito gerando íons em solução ( $\text{Me}^+$ ) envolve uma transição intermediária como, por exemplo, uma espécie adsorvida  $(\text{MeOH})_{\text{ads}}$ . No caso do magnésio, assume-se que o comportamento indutivo está relacionado à presença de espécies adsorvidas tais como  $\text{Mg}(\text{OH})^+_{\text{ads}}$ , e  $\text{Mg}^+_{\text{ads}}$ . É interessante notar, ainda, nos diagramas de Nyquist da Fig. 2b que o raio do arco capacitivo (associado à resistência de transferência de carga da amostra) aumenta entre 1 e 7 dias de imersão, sugerindo que a liga AZ91D estaria desenvolvendo uma camada de óxido mais protetora com o aumento do tempo de imersão. Entretanto, após 14 dias, observa-se que houve uma diminuição do raio do arco capacitivo, sugerindo que a camada de óxido formada sobre a liga não apresenta estabilidade ao longo do tempo.

Diagramas de EIE da liga AZ91D solubilizada a 445 °C por 24 h (T4) após diferentes períodos de imersão em solução de NaCl 0,9%p a 37 °C são mostrados na Fig. 3.

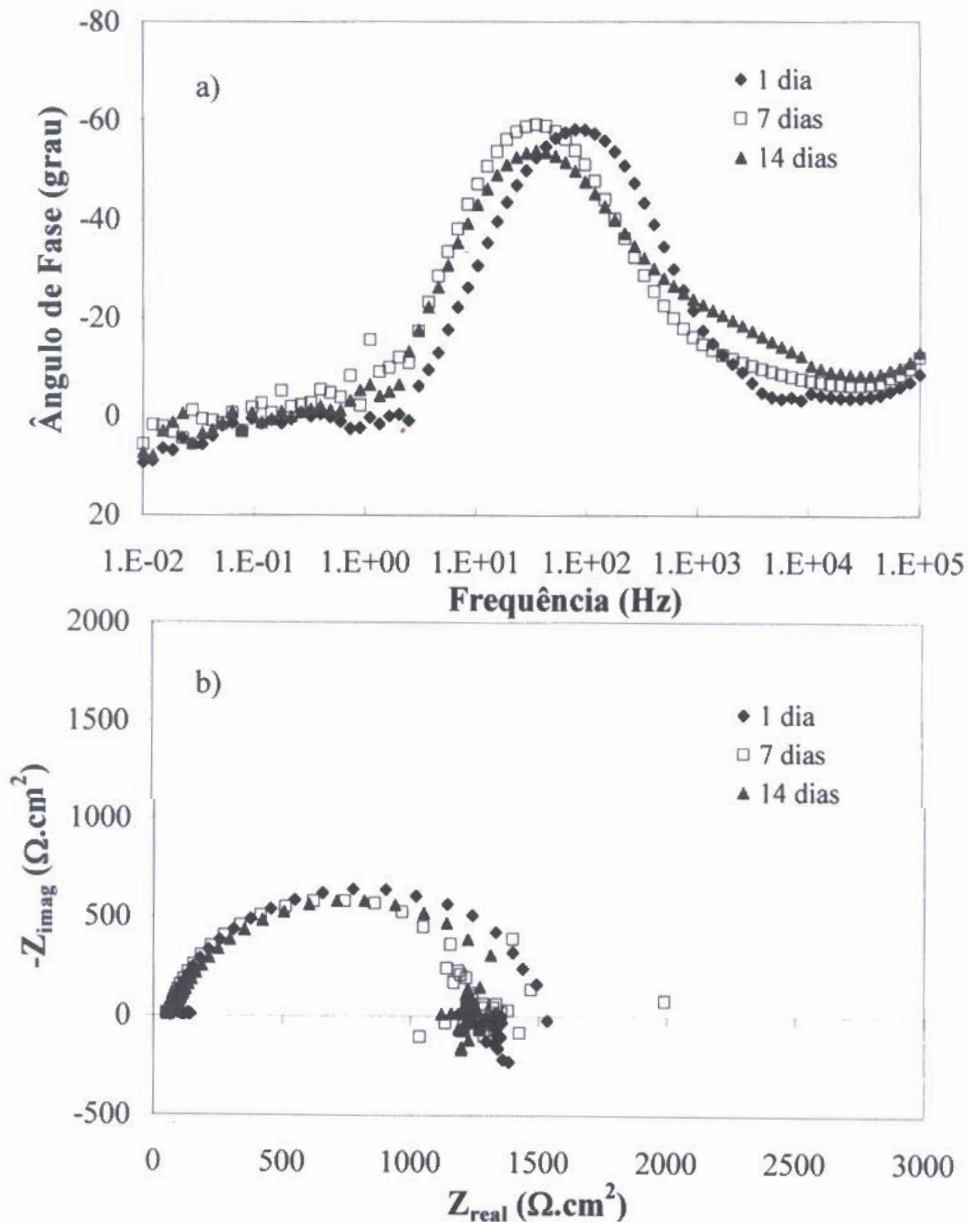


Figura 3. Diagramas de EIE da liga AZ91D solubilizada a 445 °C por 24 h (T4) após diferentes períodos de imersão em solução de NaCl 0,9%p a 37 °C: (a) Ângulo de fase; (b) Nyquist.

As mesmas características descritas nos diagramas de Bode e Nyquist da liga AZ91D como recebida estão também presentes nos diagramas da liga submetida ao tratamento de solubilização (T4). Os diagramas de ângulo de fase são caracterizados por um máximo na região de médias frequências que se desloca para frequências mais baixas com o tempo de imersão. Em frequências abaixo de 1 Hz os valores de ângulo de fase se aproximam de zero. Nos diagramas de Nyquist, por outro lado, existem diferenças mais significativas. Por exemplo, a presença de dois arcos capacitivos não é clara como nos diagramas referentes à liga não solubilizada. O segundo arco capacitivo em médias frequências parece menos definido. Com base no significado físico de cada um dos arcos capacitivos, conforme discutido para a liga como recebida, pode-se inferir que, para a liga solubilizada, o processo de corrosão na interface eletrodo/eletrólito domina a resposta eletroquímica do material, tornando a resposta dos íons de  $Mg^{2+}$  em áreas fraturadas do filme de óxido insignificante. Além disso, os valores de impedância da amostra submetida ao tratamento T4 são mais baixos em relação aos da liga como recebida. Assim, a dissolução da fase eutética rica em Al parece ter um efeito negativo sobre a resistência à corrosão da liga AZ91D. Zhou et al. (5) chegaram a uma conclusão semelhante. A explicação para este comportamento está relacionada às alterações microestruturais sofridas pela liga após o tratamento de solubilização. A dissolução da fase eutética catódica em relação à matriz durante o tratamento T4 faz com que sua área sofra uma redução muito acentuada em relação à área da matriz. Assim, pode ocorrer corrosão localizada da matriz adjacente à fase eutética residual que, porventura, não tenha se dissolvido durante o tratamento T4. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga AZ91D como recebida e após o tratamento T4 foram obtidas a fim de confirmar esta possibilidade. Os resultados são apresentados na Fig. 4.

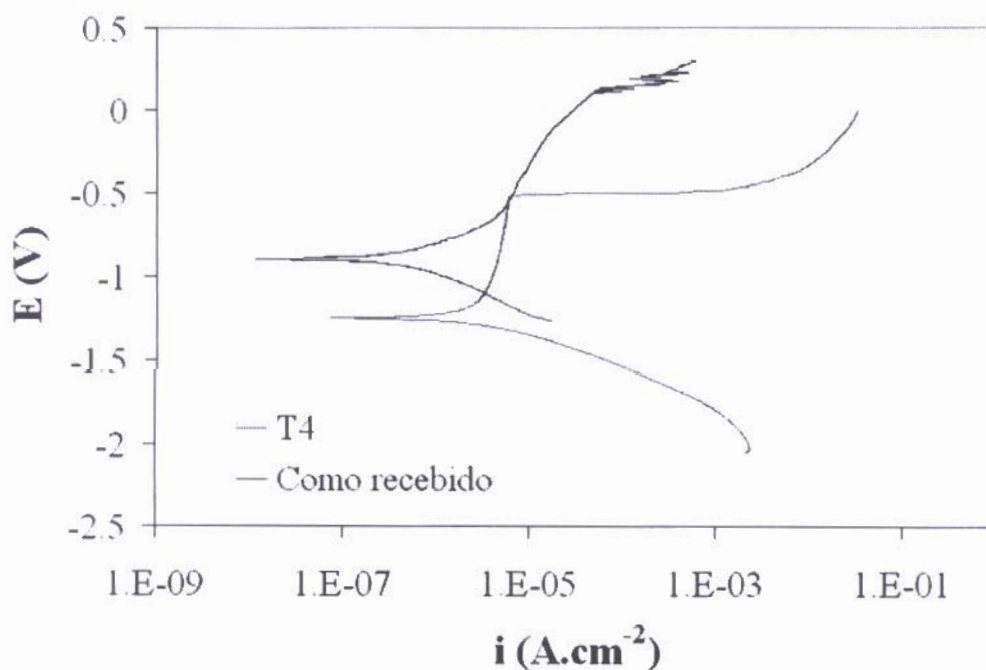


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica da liga AZ91D como recebida e solubilizada a 445 °C por 24 h (T4) após 14 dias de imersão em solução de NaCl 0,9%p a 37 °C.

Conforme observado na Fig. 4 o tratamento de solubilização provocou uma diminuição do potencial de corrosão da liga AZ91D, bem como um aumento da densidade de corrente



de corrosão. Do mesmo modo, verifica-se a presença de um potencial de quebra de passividade para  $E = -0.5$  V. A amostra como recebida não apresentou este comportamento. Conforme mencionado acima, a dissolução da fase eutética durante o tratamento T4 aumenta a tendência à corrosão localizada da liga AZ91D (5), o que pode explicar o aparecimento do potencial de quebra observado na curva de polarização da amostra solubilizada.

#### 4. CONCLUSÕES

O tratamento térmico T4 causou uma diminuição da resistência à corrosão da liga AZ91D, conforme observado nos diagramas de EIE e nas curvas de polarização potenciodinâmica. A dissolução da fase eutética rica em alumínio, que é catódica em relação à fase matriz Mg- $\alpha$ , aumentou a tendência da liga à corrosão localizada, tornando mais ativa no meio de ensaio. O uso do tratamento T4 de forma isolada não se mostrou eficiente para promover um controle adequado da velocidade de corrosão da liga AZ91D, visando sua aplicação em dispositivos biomédicos.

#### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro. À empresa Rima Industrial S/A pelo fornecimento das amostras utilizadas neste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- 1) Park, J.B. and Kim Y. K., In: Park J. B., Bronzino J. D., editors. Biomaterials principles and application. Boca Raton: CRC Press; 2003.
- 2) Saris, N.E.L., "Magnesium: An update on physiological, clinical and analytical aspects", *Clinica Chimica Acta*, 294, 1-26 (2000).
- 3) Okuma, T., "Magnesium and bone strength", *Nutrition*, 17, 679-680 (2001).
- 4) Witte, F., Kaese, V., Hafferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A. and Wirth, C.J., "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response", *Biomaterials*, 26, 3557-3563 (2005).
- 5) Zhou, W., Shen, T. and Aung, N.N., "Effect of heat treatment on corrosion behaviour of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluid", *Corrosion Science*, 52, 1035-1041 (2010).
- 6) Alvarez-Lopez, M., Pereda, M.D., Del Valle, J.A., Fernandez-Lorenzo, M., Garcia-Alonso, M.C., Ruano, O.A. and Escudero, M.L., "Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids", *Acta Biomaterialia*, 6, 1763-1771 (2010).
- 7) Zhang, Y., Yan, C., Wang, F. and Li, W., "Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution", *Corrosion Science*, 47, 2816-2831 (2005).
- 8) Chiu, K.Y., Wong, M.H., Cheng, F.T. and Man, H.C., "Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants", *Surface and Coatings Technology*, 202, 590-598 (2007).
- 9) Yang, J., Cui, F.-Z., Lee, I.S. and Wang, X., "Plasma surface modification of magnesium alloy for biomedical application", *Surface and Coatings Technology*, 205, S182-S187 (2010).

- 10) Song, Y.W., Shan, D.Y. and Han, E.H., "Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application", *Materials Letters*, 62, 3276-3279 (2008).
- 11) Song, G., Atrens, A. and Dargusch, M., "Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D", *Corrosion Science*, 41, 249-273 (1999).
- 12) Ambat R., Aung N. N. and Zhou W., "Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy", *Corrosion Science*, 42, 1433-1455 (2000).
- 13) Miao Q., Hu L.-X., Sun H.-F., Wang E.D., "Grain refinement and property improvement of AZ31 Mg alloy by hot rolling", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, s326-s330 (2009).
- 14) Zhao M.-C., Liu M., Song G., Atrens A., "Influence of the  $\beta$ -phase on the corrosion of the Mg alloy AZ91", *Corrosion Science*, 50, 1939-1953 (2008).
- 15) Zhao M., Wu S., An P., Luo J., "Study on the deterioration process of a chromium-free conversion coating on AZ91D magnesium alloy in NaCl solution", *Applied Surface Science*, 253, 468-475 (2006).
- 16) Badawy W.A., Hilal N.H., El-Rabiee M., Nady H., "Electrochemical behavior of Mg and some Mg alloys in aqueous solutions", *Electrochimica Acta*, 55, 1880-1887 (2010).
- 17) Turhan M.C., Lynch R., Killian M.S., Virtanen S., "Effect of acidic etching and fluoride treatment on corrosion performance in Mg alloy AZ91D (MgAlZn)", *Electrochimica Acta*, 55, 250-257 (2009).
- 18) Song G., Atrens A., Wu X., Zhang B., "Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride", *Corrosion Science*, 40, 1769-1791 (1998).
- 19) Baril G., Pébère N., "The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions", *Corrosion Science*, 43, 471-484 (2001).
- 20) Li Q., Xu S., Hu J., Zhang S., Zhong X., Yang X., "The effects to the structure and electrochemical behavior of zinc phosphate conversion coatings with ethanolamine on magnesium alloy AZ91D", *Electrochimica Acta*, 55, 887-894 (2010).