

Avaliação da corrosão de ligas de magnésio por ensaios de imersão e evolução de hidrogênio

Ana Caroline Crema de Almeida Fontes, Carlos Nelson Elias

Instituto Militar de Engenharia (IME)

Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

elias@ime.eb.br

RESUMO: O presente estudo teve como objetivo avaliar as propriedades de corrosão por imersão e a evolução de hidrogênio de duas ligas não comerciais de magnésio (Mg-39Ca e Mg-3Gd-5Ca) desenvolvidas para utilização como implantes bioabsorvíveis. Foram realizados ensaios de corrosão por imersão e captação de hidrogênio. As análises foram realizadas nas amostras antes e após o tratamento térmico de homogeneização a 400 °C durante 10 horas. Os resultados mostraram que o tratamento térmico de homogeneização aumenta a resistência à corrosão das ligas. A liga Mg-39Ca submetida ao tratamento térmico apresentou as menores taxas de corrosão por imersão e a menor taxa de evolução de hidrogênio.

PALAVRAS-CHAVE: Liga Mg-Ca. Liga Mg-Ca-Gd. Corrosão por imersão. Evolução de hidrogênio.

ABSTRACT: The present study aimed to evaluate the immersion corrosion properties and hydrogen evolution of two non-commercial magnesium alloys (Mg-39Ca and Mg-3Gd-5Ca) developed for use with bioabsorbable implants. Corrosion tests by immersion and hydrogen uptake were performed. Analyzers were performed on samples before and after the homogenization heat treatment at 400 °C for 10 hours. The results showed that the homogenization heat treatment increases the corrosion resistance of the alloys. The heat-treated Mg-39Ca alloy presented the lowest rates of immersion corrosion and the lowest evolution rate of hydrogen.

KEYWORDS: Mg-Ca alloy. Mg-Ca-Gd alloy. Corrosion by immersion. Hydrogen evolution.

1. Introdução

O Magnésio (Mg), por apresentar baixa resistência à corrosão, normalmente é usado na forma de liga para melhorar esta propriedade [1]. Entre todos os metais aplicados na engenharia, o Mg tem potencial de corrosão (E_{Corr}) de aproximadamente -1,7 V em soluções contendo íons cloreto e é o metal que possui o menor potencial padrão ($E_0 = 2,37 \text{ V}$ a 25 °C) [2].

Apesar da baixa resistência à corrosão para aplicação na engenharia, na área dos biomateriais a elevada taxa de degradação característica do Mg e suas ligas possuem propriedades adequadas para emprego como implantes bioabsorvíveis.

A principal vantagem destes implantes é o fato de ser desnecessária uma segunda cirurgia para sua remoção, reduzindo ou excluindo os inconvenientes a longo prazo apresentados por implantes permanentes [2,3]. No entanto, as aplicações das ligas à base de Mg ainda são modestas devido às altas taxas de degradação e consequente perda de propriedades mecânicas em ambientes com níveis de pH entre 7,4 e 7,6, que condiz com o pH de sistemas fisiológicos [4]. Outra característica das ligas de Mg é que, ao reagir com soluções aquosas, é produzido gás hidrogênio podendo resultar na formação de bolsas de gás na área implantada [5].

Portanto, apesar da corrosão do Mg ser

interessante do ponto de vista de fabricação de implantes absorvíveis, a corrosão pode ser muito rápida e não fornecer tempo hábil para o organismo consolidar a fratura e ocorrer a regeneração óssea. Esta é a razão da importância dos elementos de liga que serão adicionados ao Mg para modificar sua resistência à corrosão e controlar as reações envolvidas no processo durante a degradação.

2. Metodologia

No presente trabalho foram estudadas duas novas composições de ligas à base de Mg: magnésio-cálcio (Mg-Ca) e magnésio-cálcio-gadolínio (Mg-Ca-Gd). As ligas foram fabricadas por fundição pelo grupo do Professor Dexue Liu (Lanzhou University of Technology, Lanzhou - China) e fornecidas na forma de barras. As barras das ligas no estado como fundidas foram cortadas nas dimensões de 1,0 x 1,0 x 0,1 cm. Para os cortes foi utilizada a cortadeira modelo Brillant 210 e o disco de Coríndon com 0,6 mm de espessura (ATM - GmbH).

Antes dos ensaios de corrosão, as amostras foram submetidas a polimento da superfície semelhante à preparação metalográfica. Inicialmente, foram usadas lixas de carboneto de silício (SiC) de granulometria 320 (Arotec), seguido pelo polimento com pasta de diamante (Struers) de 9 µm, 6 µm e 3 µm. O polimento foi finalizado com sílica coloidal (Struers).

Para o ensaio de imersão, foram utilizadas 3 amostras de cada liga. As amostras tiveram suas dimensões medidas com um paquímetro (para cálculo da área de superfície) e suas massas quantificadas em uma balança analítica do modelo Ohaus Adventurer da Toledo, com precisão de 3 casas decimais. Em seguida,

cada amostra foi inserida em um tubo que foi preenchido com 50 mL de soro fisiológico e os tubos foram armazenados em estufa a 36 °C.

Após 24 horas de imersão, as amostras foram retiradas dos tubos, lavadas, fotografadas, limpas em solução ácida à base de H_2SO_4 e pesadas novamente. Os tubos tiveram suas soluções trocadas por novas e as amostras foram imersas mais uma vez. Esse procedimento foi realizado 3 vezes (24, 48 e 72 horas). Este ensaio foi uma adaptação da Norma Técnica NACE/ASTM TM0169 G0031 12A Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals uma vez que ainda não existem Normas específicas para as aplicações em questão.

Para a captação de hidrogênio (H_2) a amostra foi imersa em NaCl (9 mg/mL) e coberta com um funil cuja saída dava para o interior de um tubo graduado. Esse tubo também estava cheio de soro fisiológico e conforme o hidrogênio ia sendo liberado ele ocupava o espaço do soro no interior do tubo fazendo o nível de solução baixar. Após 17 horas de imersão o ensaio foi finalizado. O volume de líquido deslocado foi considerado como sendo o volume de hidrogênio produzido. Este ensaio foi baseado na metodologia proposta por SONG [6].

3. Resultados e discussão

Nas figuras 1-A, B e C são mostradas as amostras de Mg-39Ca não homogeneizada após o ensaio de degradação durante 24, 48 e 72 horas de imersão em solução salina. Pode-se observar que a corrosão ocorreu em toda a superfície das amostras, porém com profundidades de penetração heterogênea. Após as 72 horas de ensaio foi difícil de remover a amostra da imersão sem ocorrer a fratura. Como pode-se

observar na **figura 1-C**, a liga ficou reduzida a uma pequena porção de material sem qualquer semelhança com a forma cilíndrica inicial. Nas **figuras 1-D, E e F** são mostradas as imagens de uma amostra da mesma liga após o tratamento de homogeneização com imersão durante 24, 48 e 72 horas, respectivamente. A corrosão também ocorreu por toda a superfície. Em uma análise visual verificou-se que a degradação após o tratamento térmico de homogeneização foi mais homogênea e com menor perda de massa em relação a antes da homogeneização (**figuras 1-A, B e C**). A corrosão foi homogênea em toda a superfície da amostra sem torná-la frágil permitindo o manuseio após o ensaio.

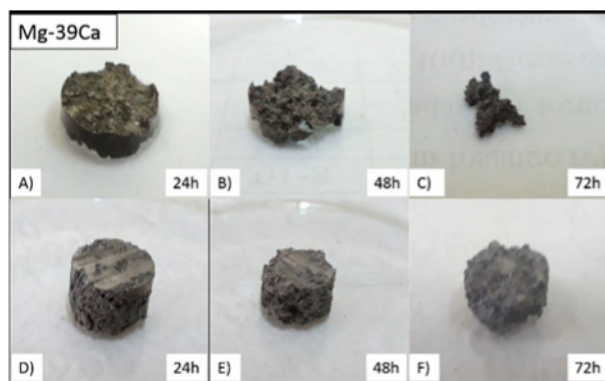


Fig. 1 - Amostras da liga Mg-39Ca após 24, 48 e 72 horas de imersão em soro fisiológico a 36 °C. Imagens A, B e C antes do tratamento térmico de homogeneização e D, E e F após a homogeneização.

A corrosão da liga Mg-5Gd-3Ca sem tratamento térmico foi homogênea (**figuras 2-A, B e C**). Na amostra Mg-5Gd-3Ca ocorreu a deposição de óxido branco na superfície, o qual não foi identificado na amostra Mg-39Ca.

Nas **figuras 2-D, E e F** são mostradas as imagens das amostras homogeneizada após 24, 48 e 72 horas de imersão. Visualmente, os grupos de amostras com e sem tratamento

térmico sofreram corrosões com comportamento similares sem grandes diferenças na quantidade de material degradado.

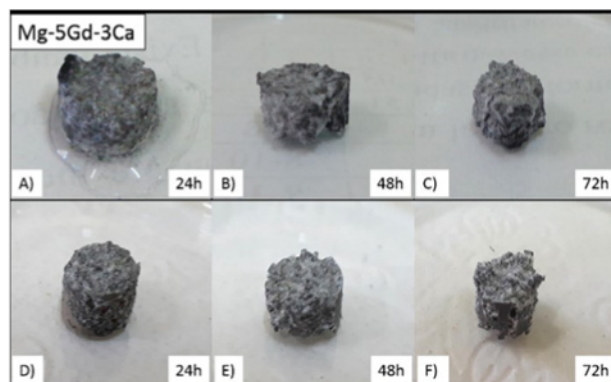


Fig. 2 - Amostras da liga Mg-5Gd-3Ca após 24, 48 e 72 horas de imersão em soro fisiológico a 36 °C. Imagens A, B e C referentes antes do tratamento térmico de homogeneização e D, E e F após a homogeneização.

No gráfico da **figura 3** são apresentados os dados da evolução da perda de massa em função do tempo de imersão das amostras. Os valores são referentes à massa de material no período do ensaio em relação à massa inicial, por isso todas os valores das massas iniciais das amostras iniciam em 100%. A perda de massa apresentou um comportamento linear. Com a aplicação de regressões foi possível obter as equações das retas e fazer extrapolação dos resultados. Para a amostra Mg-39Ca no estado como não homogeneizada, a relação entre a perda de massa e o tempo de imersão foi $M = -1,27 \times h + 101,84$, onde M é a massa (em mg) e h o tempo de imersão em horas. Para a amostra após o tratamento de homogeneização, a equação foi $M = -0,66 \times h + 106,02$. No caso da amostra Mg-5Gd-3Ca foram encontradas as equações $M = -0,81 \times h + 99,17$ (não homogeneizada) e $M = -0,67 \times h + 99,30$ (homogeneizada).

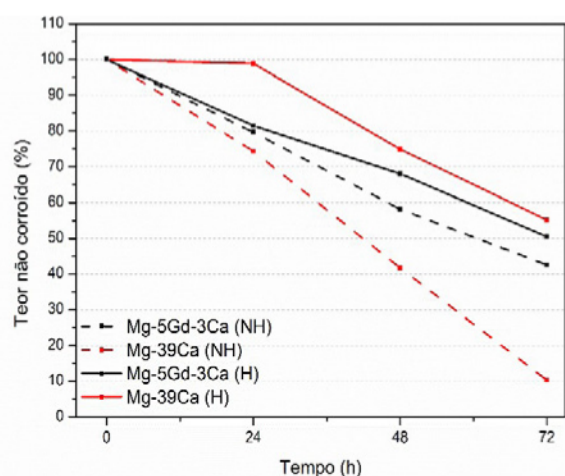


Fig. 3 – Perda da massa da amostra em função do tempo de imersão em soro fisiológico. Amostras não homogeneizadas (NH) e homogeneizadas (H).

Na **tabela 1** são apresentados os valores dos parâmetros das equações da reta calculados para cada uma das 4 condições de ensaio. A quarta coluna é uma estimativa da extrapolação para um tempo de 500 horas de ensaio. Todos os valores são negativos, indicando a perda de massa da amostra. A ordem decrescente de perda de massa foi a Mg-39Ca (NH), seguida por Mg-5Gd-3Ca (NH), Mg-5Gd-3Ca (H) e Mg-39Ca (H).

Tab. 1 – Equações das retas obtidas por regressão linear da variação da perda de massa em função do tempo de imersão em soro fisiológico das ligas não homogeneizada (NH) e homogeneizada (H).

Mg-39Ca		
Equação da reta		h = 500 h
NH	$M = 1,27 \times h + 101,84$	-533,16
H	$M = 0,66 \times h + 106,02$	-223,98
Mg-5Gd-3Ca		
Equação da reta		h = 500 h
NH	$M = -0,81 \times h + 99,17$	-305,83
H	$M = -0,67 \times h + 93,30$	-235,70

Para estimar as taxas de corrosão foi utilizada a **equação 1** proposta pela norma NACE TM0169/ G31-12a:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{k - w}{\text{Área } T - D} \quad (1)$$

Onde,

K: constante para obter a taxa em mm/ano

W: perda de massa, em gramas

Área: área, em cm²

T: tempo de imersão, em horas

D: densidade, em g/cm³

A taxa de corrosão da liga Mg-39Ca sem tratamento térmico foi de aproximadamente 284,49 mm/ano. A liga Mg-5Gd-3Ca apresentou taxa de corrosão de 153,11 mm/ano no estado antes da homogeneização. Após o tratamento térmico de homogeneização a liga Mg-39Ca apresentou taxa de corrosão de 133,35 mm/ano e a Mg-5Gd-3Ca 119,97 mm/ano. Embora a menor perda de massa em função do tempo seja a da liga Mg-39Ca (H) (**tabela 1** e **figura 3**), a menor estimativa de taxa de corrosão calculada pela **equação 1** foi a da liga Mg-5Gd-3Ca (H). A causa provável desse resultado é a diferença de densidade das ligas. A liga Mg-5Gd-3Ca possui densidade levemente mais elevada, de 1,79g/cm³ e a liga Mg-39Ca, 1,65g/cm³.

Os resultados mostraram que a liga sem adição de gadolínio apresentou degradação superior (cerca de 1,8 vezes) no estado não homogeneizada. As amostras homogeneizadas da liga Mg-39Ca apresentaram taxa de corrosão semelhante a liga com Gd. Analisando as ligas individualmente, observou-se que com

o tratamento térmico ocorreu queda de 53% na taxa de corrosão da amostra Mg-39Ca. Este resultado mostra que o tratamento térmico aumenta a resistência à corrosão desta liga. No gráfico da **figura 4**, estão indicadas as taxas de corrosão com as barras de desvio padrão para cada material em cada condição de tratamento.

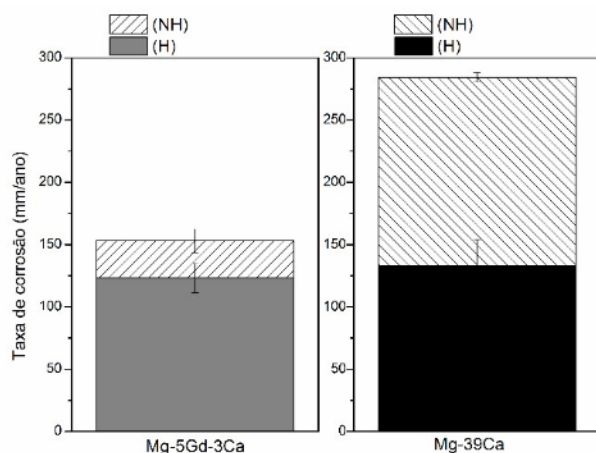


Fig. 4 - Taxas de corrosão médias (mm/ano) das ligas, não homogeneizada (NH) e homogeneizada (H).

Na **figura 5** são apresentadas as imagens dos ensaios de captação de H_2 para as amostras da liga Mg-39Ca, antes e após o tratamento térmico de homogeneização, onde as setas vermelhas indicam as posições das amostras. A **figura 5-A** é referente ao momento inicial da imersão da amostra, sem tratamento térmico. Desde o momento em que a amostra foi inserida no recipiente contendo soro fisiológico, houve a evolução de bolhas com fluxo visível a olho nu. Observou-se que após 17 horas de imersão, as amostras da liga Mg-39Ca (NH) estavam completamente degradadas e, por este motivo, o tempo de ensaio foi interrompido e padronizado para este tempo. O volume

de H_2 captado, foi aproximadamente 38 mL, apresentando a maior produção de hidrogênio entre todas as amostras.

Mostra-se na **figura 5-C** a amostra Mg-39Ca (H) após a homogeneização. Pode-se observar que o comportamento foi totalmente diferente em relação às amostras MG-39Ca (NH). Desde a imersão da amostra houve pouca liberação de H_2 e após 17 horas a amostra ainda apresentava volume sólido considerável. No detalhe do canto inferior direito, pode-se ver a amostra seca e fora da solução. Foram detectados poucos pontos de corrosão na superfície, mas sem afetar a integridade física da amostra. A captação de H_2 neste caso foi de 17 mL.

Ainda na **figura 5**, mostra-se as imagens do ensaio para a amostra Mg-5Gd-3Ca antes e após a homogeneização. Na **figura 5-E**, o momento inicial da imersão da liga sem tratamento térmico e na **figura 5-F** a mesma amostra após 17 horas. Quando a amostra foi imersa, houve a formação de um fluxo de bolhas, porém em menor quantidade que a amostra Mg-39Ca (NH). O eletrólito ficou turvo com um tom esbranquiçado e a amostra ao ser retirada e seca, estava com pontos de corrosão e identificada a deposição de um óxido branco na superfície. A captação de H_2 foi de 31mL. Pode-se observar na **figura 5-G** a amostra da liga Mg-5Gd-3Ca após a homogeneização e no momento inicial da imersão. O comportamento foi semelhante ao anterior. Após 17 horas (**figura 5-H**), o eletrólito apresentava alteração na cor e a amostra ao ser retirada e seca, também apresentava deposição de um óxido branco. A captação de H_2 neste caso foi de 27,5 mL apresentando a terceira maior produção de hidrogênio.

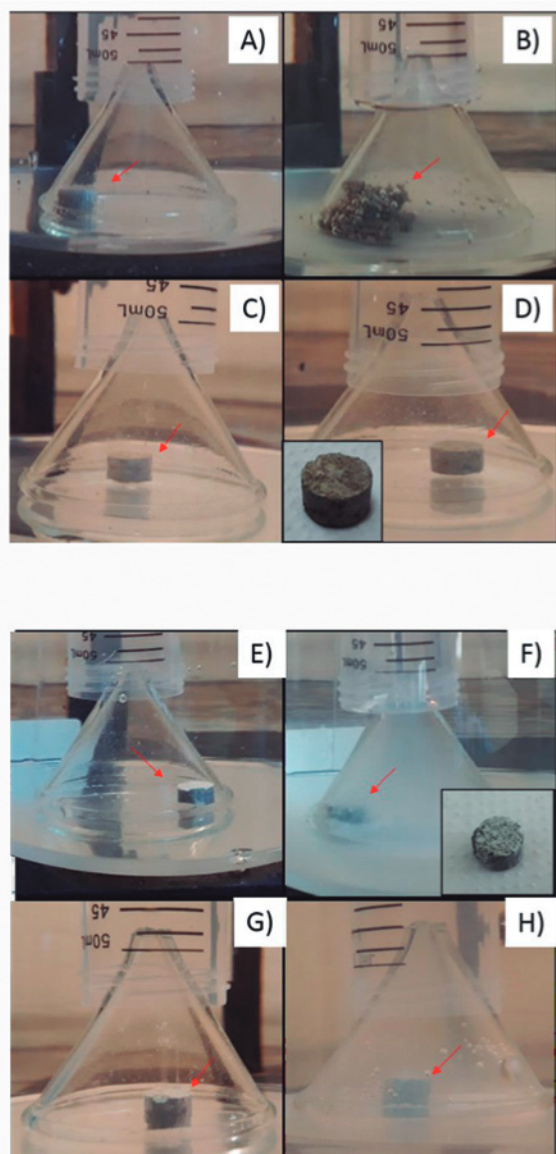


Fig. 5 – Ensaios de captação de hidrogênio. (A) início do ensaio da amostra Mg-39Ca sem tratamento térmico; (B) após 17 horas de imersão, mostrando a amostra totalmente desfeita; (C) amostra com tratamento térmico no início do ensaio; (D) amostra após 17 horas de imersão com poucos danos superficiais; (E) início do ensaio da amostra Mg-5Gd-3Ca sem tratamento térmico; (F) amostra Mg-5Gd-3Ca após 17 horas de imersão; (G) amostra com tratamento térmico

no início do ensaio e (H) após 17 horas de imersão.

Os dados da variação da liberação de hidrogênio com o tempo de ensaios são mostrados na **figura 6**. As retas indicam a variação do volume de H_2 (mL) em função do tempo (horas) de imersão em soro fisiológico, com as respectivas equações das retas. A amostra que apresentou a maior evolução de hidrogênio foi a Mg-39Ca (NH) e a equação da reta foi $V_{H_2} = 2,21 \times \text{tempo}(h)$. A situação que apresentou a segunda maior produção de hidrogênio foi para a amostra Mg-5Gd-3Ca (NH), com a equação da reta $V_{H_2} = 1,82 \times \text{tempo}(h)$. No caso da Mg-5Gd-3Ca (H), a produção de hidrogênio ficou em terceiro lugar com equação da reta $V_{H_2} = 1,62 \times \text{tempo}(h)$. Por fim, a amostra Mg-39Ca (H) apresentou o melhor resultado, com menor produção de hidrogênio e equação da reta $V_{H_2} = 1,03 \times \text{tempo}(h)$. A produção de H_2 pela amostra Mg-39Ca (H) foi inferior a 50% da amostra Mg-5Gd-3Ca (H) que apresentou a menor resistência à corrosão.

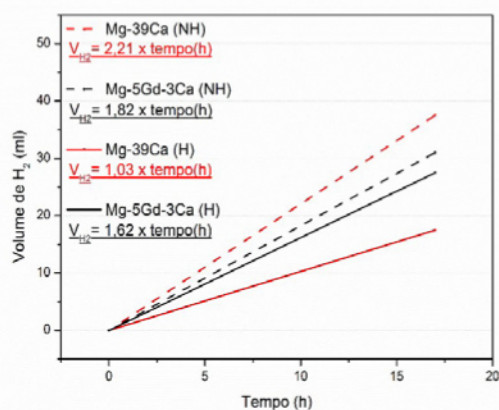


Fig. 6 – Captação de hidrogênio (mL) em função do tempo (horas) e as equações que regem as retas.

5. Conclusões

- O tratamento térmico de homogeneização das ligas Mg-5Gd-3Ca e Mg-39Ca aumenta a

resistência à degradação em solução salina e em soro fisiológico.

- As ligas sem adição de Gd apresentaram melhor resistência à corrosão com o tratamento térmico com queda de 53% na taxa de corrosão em relação à sem tratamento térmico.

- A liga Mg-5Gd-3Ca apresentou redução de 22% na taxa de corrosão.

- A amostra Mg-39Ca homogeneizada foi a

que produziu menor evolução de gás hidrogênio entre as quatro condições. O tratamento térmico reduziu a produção de H₂ em 50% para esta amostra.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PPGCM/IME e CNPq (141884/2017-7).

Referências bibliográficas

- [1] SONG G L, ATRENS A. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*. 1999; 1:11-33.
- [2] STAIGER M P, PIETAK A M, HUADMAI J, DIAS G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*. 2006; 27(9):1728-1734.
- [3] CHEN Y, XU Z, SMITH C, SANKAR J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. *Acta Biomaterialia*. 2014; 10(11):4561-4573.
- [4] KANNAN M B, RAMAN R K S. In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid. *Biomaterials*. 2008; 29(15):2306-2314.
- [5] PERSAUD-SHARMA D, MCGORON A. Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications. *Journal of biomimetics, biomaterials, and tissue engineering*. 2012; 12:25-39.
- [6] SONG G, ATRENS A, STJOHN D. An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys. *Magnesium Technology*. 2001;255-262.