

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

Resistência à corrosão das Ligas ZK30 e ZK60 visando aplicação
biomédica

Juliana Grolli Lucca

Trabalho de Diplomação

Orientadora: Prof.^a Dra. Célia de Fraga Malfatti
Co-orientador: Prof. MSc. Ing. Joel da Silva Rodrigues

Porto Alegre

2017

“A única coisa que não deve se curvar ao julgamento
da maioria é a consciência de uma pessoa. ”

Harper Lee

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação, pelo conhecimento transmitido, compreensão e apoio durante todos esses anos.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) pela oportunidade de aprendizado e pela amizade de todos os colegas que passaram por lá. A Joel da Silva Rodrigues pela atenção e auxílio na realização dos experimentos e pela compreensão durante a realização desse trabalho.

Aos meus pais, Romildo Lucca e Ires Grolli Lucca, pelo constante incentivo, pelo amor, pela educação que me proporcionaram e por sempre acreditarem em mim. A minha irmã Letícia pelas boas conversas, pelas risadas e pela paciência ao longo desse tempo. A minha tia Dorilda pelo constante apoio e por me fazer acreditar que esse dia chegaria. Essa conquista também é de todos vocês.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	9
1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Ligas de Magnésio em Aplicações Biomédicas	14
2.2 Corrosão das Ligas de Magnésio	16
2.2.1 Mecanismo Eletroquímico da Corrosão	16
2.2.2 Evolução de Hidrogênio	18
2.2.3 Alcalinização	19
2.2.4 Corrosão galvânica	19
2.2.5 Corrosão da fase matriz	20
2.2.6 Influência de outras fases	20
2.2.7 Corrosão por pites.....	21
2.3 Estratégias para atenuação da corrosão.....	21
2.3.1 Modificação da liga	21
2.3.2 Revestimentos.....	24
2.3.3 Tratamento Térmico	25
2.4 Técnicas Eletroquímicas	26
2.4.1 Polarização potenciodinâmica	26
2.4.2 Potencial de Circuito Aberto	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Materiais e Soluções.....	30
3.2 Caracterização da Microestrutura.....	31
3.3 Teste de Imersão.....	31
3.4 Evolução de Hidrogênio.....	32

3.5	Testes Eletroquímicos	33
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	Microestrutura	35
4.2	Testes de Imersão	38
4.3	Evolução de Hidrogênio	42
4.4	Testes Eletroquímicos	39
5.	CONCLUSÕES.....	44
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Efeito balão provocado pela utilização de implante de Mg em ratos. Adaptado de (NOVIANA et al., 2016)	16
Figura 2 Ilustração esquemática da corrosão na interface metal/solução. Inicialmente, temos a dissolução do Mg em Mg ²⁺ ; em seguida temos a formação de um filme parcialmente protetivo cobrindo a superfície do metal que na presença de íons cloreto transforma Mg(OH) ₂ em MgCl ₂ ; depois ocorre a formação de Hidroxiapatita consumindo Ca ²⁺ e PO ₄ ³⁻ e por fim ocorre a desintegração do material, liberando partículas do substrato. Fonte: (ZHEN; XI; ZHENG, 2013)	18
Figura 3 Variação de pH em soluções de HCl diluído (100ml; pH Inicial = 3,5) em relação ao tempo de imersão de ligas de Mg (amostras de 10cm X 7cm X 1mm). Fonte: (SONG, 2013)	19
Figura 4 Ilustração do comportamento duplo (efeito galvânico e efeito barreira) de outras fases na corrosão de uma liga de Mg. Fonte: (SONG, 2013)	21
Figura 5 Resumo Das Propriedades (A) Resistência À Tração, (B) Alongamento E (C) Taxa De Oxidação De Ligas Binárias Mg-X Em Estado Bruto De Fusão Em Função Da Quantidade, em wt%, Do Elemento De Liga. Fonte: (ZHENG; GU; WITTE, 2014)....	22
Figura 6 Macromorfologias das ligas WE43, ZK30 e ZK60 em solução de Hanks.Fonte: (HUAN et al., 2010)	24
Figura 7 Taxas de corrosão de ligas de Mg-Sr após imersão em solução SBF solução HBSS (Hank's Balanced Salt Solution) por 360h a 37°C. Mg-0,5Sr, Mg-1Sr e Mg-2Sr foram chamadas de J0, J1 e J2 respectivamente. Fonte: (BRAR; WONG; MANUEL, 2012).....	25
Figura 8 Representação esquemática das polarizações anódica e catódica. Fonte:(MCCAFFERTY,2010)	27
Figura 9 Curvas de Polarização das ligas AZ91D e Mg-1,5Zn-0,6Zr imersas em solução de Hanks a 37°C.....	28
Figura 10 Arranjo experimental para determinação de potencial de corrosão. Adaptado de (WOLYNEC, 2013).....	28
Figura 11 Potencial de Circuito Aberto (OCP) para as ligas WE43 e ZK60 em SBF e solução Ringer a 37C em diferentes intervalos de tempo. Fonte:(IBRAHIM et al., 2015).....	29
Figura 12 Ensaio de Evolução de Hidrogênio.....	33
Figura 13 Teste de OCP realizado nas amostras em estufa para manter a temperatura de 37°C	33
Figura 14 Diagrama ternário Mg-Zn-Zr a 25°C	35

Figura 15 Diagrama de fases Mg-Zn.....	36
Figura 16 Microestruturas das amostras (a) ZK30 e (b) ZK60 ambas com aumento de 400x obtidas por microscópio óptico.....	37
Figura 17 Imagem de MEV do contorno de grão da liga (a) ZK30 e (b) ZK60 - EDS de ponto indicando intermetálico Mg-Zn.....	37
Figura 18 Taxa de corrosão obtida pelo ensaio de imersão para as amostras ZK30 e ZK60 em solução Hanks e Kokubo.....	38
Figura 19 Valores de pH medidos durante os ensaios de imersão.....	39
Figura 20 (a) Curvas de polarização das amostras ZK30 e ZK60 depois de imersões em solução Hanks e Kokubo a 37°C; (b) Método de Tafel para as curvas de polarização da ZK30 e ZK60 em solução de Hanks e (c) Método de Tafel para as curvas de polarização da ZK30 e ZK60 em solução Kokubo.....	40
Figura 21 Potencial de Circuito Aberto (OCP) para as amostras de ZK30 e ZK60 em solução Kokubo e Hanks.....	41
Figura 22 Evolução de Hidrogênio para as amostras de ZK30 e ZK60 nas soluções Kokubo e Hanks no período de 72h.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Comparação das propriedades de diferentes biomateriais e o tecido ósseo	15
Tabela 2 Efeito dos elementos nas ligas de magnésio	23
Tabela 3 Composição das ligas utilizadas ZK30 e ZK60	30
Tabela 4 Composição das soluções Kokubo e Hank utilizadas. Os valores são para o preparo de 1000ml de solução. Adaptado da norma ASTM F2129-15 de 2015.....	31
Tabela 5 Potenciais de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e inclinação da reta catódica de Tafel (b_c) das ligas ZK30 e ZK60 nas soluções Hanks e Kokubo determinados a partir dos dados das curvas de polarização.	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Ca	Cálcio
GPa	Gigapascal
H ₂	Gás Hidrogênio
HBSS	<i>Hank's Balanced Salt Solution</i>
Mg	Magnésio
MPa	Megapascal
OCP	Potencial de Circuito Aberto
SBF	<i>Simulated Body Fluid</i>
SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio
Sr	Estrôncio
V	Volt
wt%	Porcentagem em peso
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

RESUMO

Metais são extensamente utilizados como implantes ou dispositivos biomédicos e ferramentas cirúrgicas, pois possuem propriedades interessantes como alta resistência a corrosão, biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste e excelentes propriedades mecânicas quando comparados com outros materiais. Dentre os metais utilizados para aplicações biomédicas, a maior parte se destina a implantes permanentes que devem ser removidos do paciente após a regeneração completa do tecido. Uma alternativa para esses implantes permanentes são os implantes biodegradáveis que são absorvidos pelo paciente durante o processo de regeneração do tecido. O magnésio se destaca como implante biodegradável, pois não é tóxico para o corpo humano, já que há necessidade de consumo de cerca de 250-300 mg/dia desse metal. No entanto, a rápida corrosão do magnésio promove a liberação de gás hidrogênio que em grandes quantidades acumula-se sob a pele causando o efeito balão. Nesse contexto, elementos de liga têm sido adicionados para diminuir a taxa de corrosão do magnésio. Desta forma, o presente trabalho avaliou duas ligas de magnésio, ZK30 (Mg-Zn-Zr) e ZK60 (Mg-Zn-Zr), quanto a resistência à corrosão em solução Kokubo e Hanks as quais simulam fluidos corpóreos. Para isso foram feitas análises de microestrutura das amostras, ensaios de imersão para avaliação da taxa de corrosão e aumento de pH nas soluções, ensaios de polarização potenciodinâmica e OCP (Potencial de Circuito Aberto) e por fim, foram realizados ensaios para determinação da evolução de hidrogênio. Os resultados mostraram uma melhor resistência à corrosão das amostras de ZK30 quando comparados com a ZK60. No entanto, os valores de evolução de hidrogênio ainda são elevados quando comparados ao valor estimado como aceitável para o corpo humano.

Palavras-chave: Ligas de Magnésio. Biomateriais. Degradável. Corrosão.

ABSTRACT

Metals are widely used as biomedical implants or devices and surgical tools because they possess interesting properties such as high corrosion resistance, biocompatibility, high wear resistance and excellent mechanical properties when compared to other materials. Among the metals used for biomedical applications, most are used as permanent implants that must be removed from the patient after the tissue healing process is completed. An alternative to these permanent implants are the biodegradable implants that are absorbed by the patient during the process of tissue regeneration. Magnesium stands out as a biodegradable implant, since it is not toxic to the human body. It is necessary to consume about 250-300 mg / day of this metal. However, the rapid corrosion of magnesium promotes the release of hydrogen gas that in large amounts accumulates under the skin causing the balloon effect. In this context, alloying elements have been added to decrease the corrosion rate of magnesium. The present work evaluated two magnesium alloys, ZK30 (Mg-Zn-Zr) and ZK60 (Mg-Zn-Zr), for corrosion resistance in Kokubo and Hanks solution which simulate body fluids. The samples were analyzed for microstructure, immersion tests to evaluate the corrosion rate and pH increase in the solutions, potentiodynamic polarization tests and OCP (Open Circuit Potential) and finally, tests were carried out to determine the evolution of hydrogen. The results showed a better corrosion resistance of ZK30 samples when compared to ZK60. However, hydrogen evolution values are still high when compared to the estimated value acceptable to the human body.

Key-words: Magnesium Alloys. Biomaterials. Degradable. Corrosion.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a demanda do mercado de implantes está em alta no mundo. Existem cerca de 1,8-2,0 milhões de casos de uso de articulações artificiais no mundo. De acordo com o USA Today, em 2013 aproximadamente 1 milhão de stents foram implantados apenas nos Estados Unidos. Existem 4 tipos de materiais utilizados como biomateriais: metais, cerâmicos, polímeros e compósitos (SZABO, 2013; ZENG et al., 2008). Metais possuem alta resistência mecânica e a fratura quando comparados com polímeros ou cerâmicos, tornando-se uma opção mais viável em aplicações que necessitam suportar cargas maiores (IBRAHIM et al., 2015).

Os metais utilizados para aplicação biomédica necessitam ter alta resistência a corrosão, boa biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste e excelentes propriedades mecânicas (AGRAWAL et al., 2014). Os metais mais utilizados como biomateriais são aço inoxidável (316L), ligas de titânio (Ti6Al4V) e ligas de cromo-cobalto encontraram uma grande variedade de aplicações (ZENG et al., 2008). No entanto, esses metais possuem algumas limitações como liberar íons tóxicos e/ou partículas através de processo corrosivo ou de desgaste o que leva a inflamação dos tecidos e conseqüentemente a redução da biocompatibilidade e perda do tecido. Outra limitação, está ligada ao fato de que esses metais são usados como implantes permanentes, ou seja, para sua remoção é necessário realizar uma segunda cirurgia trazendo mais custos ao paciente e até mesmo podendo causar a morte do mesmo (STAIGER et al., 2006).

Tendo em vista todas essas limitações, faz-se necessário buscar novas alternativas de materiais para aplicação biomédica. Uma dessas alternativas é a utilização de metais biodegradáveis. Espera-se que esses metais biodegradáveis sofram corrosão gradualmente sem que haja uma resposta negativa do sistema quanto a liberação de produtos de corrosão e então esses metais se dissolverão completamente assim que o tecido esteja curado, sem a liberação de resíduos do implante. Pensando nesses aspectos, os componentes principais dos materiais biodegradáveis devem ser elementos metálicos que possam ser metabolizados pelo corpo humano e demonstrar taxas e modo de degradação apropriadas no corpo humano (ZHENG; GU; WITTE, 2014).

Características como não toxicidade e sem efeitos adversos na dissolução do magnésio associados a aspectos essenciais e benéficos de sistemas que favorecem a força e o crescimento

dos ossos, são fatores que foram levados em consideração para a seleção do magnésio e de suas ligas para implantes de osso e stents cardiovasculares. Estudos mostram que magnésio e suas ligas exibem um módulo elástico próximo ao do osso o que minimiza os efeitos da redução de densidade (stress-shielding) transferindo parte da carga aplicada para o osso (VERISSIMO et al., 2017). Apesar de possuir boas características, o magnésio apresenta algumas limitações. Magnésio é o material de engenharia mais ativo e sua resistência a corrosão costuma ser a propriedade que limita suas aplicações (ATRENS et al., 2013).

Apesar de ser um requisito que o magnésio sofra corrosão em qualquer solução aquosa, incluindo ambientes biológicos, para ser utilizado como um implante biodegradável, a corrosão do magnésio ocorre com alta taxa de dissolução e com liberação de gás hidrogênio que pode se acumular em regiões adjacentes ao implante vindo a interferir na cicatrização dos tecidos (KOTHE, 2015; THOMAS et al., 2015; VIRTANEN, 2011). A fim de reduzir o impacto dessas limitações propõe-se a utilização de elementos de liga como uma forma de diminuir a taxa de corrosão e como consequência a redução da liberação de hidrogênio (HUAN et al., 2010). No entanto, é preciso avaliar os possíveis produtos de corrosão formados por essas ligas, pois alguns íons metálicos podem ter efeitos tóxicos no corpo humano (AGRAWAL et al., 2014).

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é avaliar a resistência a corrosão das ligas ZK30 e ZK60 para aplicação biomédica. A taxa de corrosão dessas ligas de magnésio será determinada por ensaio de imersão, polarização potenciodinâmica e evolução de hidrogênio em soluções que imitam fluido corpóreo (SBF) – Kokubo e Hanks.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas de Magnésio em Aplicações Biomédicas

Os materiais metálicos possuem um papel essencial como biomateriais reparando ou substituindo tecidos desgastados. Os metais comumente usados como biomateriais são, por exemplo, aço inoxidável, ligas de titânio e ligas a base de cobalto e cromo. As limitações para o uso desses metais incluem a possibilidade de liberar íons metálicos e/ou partículas tóxicas por meio de corrosão ou desgaste, levando a inflamação do tecido e, dessa forma, redução da sua biocompatibilidade; a incompatibilidade de propriedades mecânicas do implante e do tecido ósseo, por exemplo, os metais possuem maior módulo de elasticidade, que pode levar a redução da estimulação do crescimento ósseo.

Biomateriais metálicos são geralmente neutros *in vivo*, o que os torna viáveis como implantes permanentes, como é o caso de placas e pinos usados em fraturas mais sérias, mas muitos desses implantes devem ser removidos através de um segundo procedimento cirúrgico, após o tecido ter se regenerado por completo aumentando o custo do procedimento para o paciente (STAIGER et al., 2006). Todas essas limitações fizeram com que implantes biodegradáveis fossem considerados como uma solução, pois estes quando usados permanecem apenas por um determinado tempo, apropriado para que haja a recuperação do tecido degenerado (AGARWAL et al., 2016).

Devido a sua biocompatibilidade, sua decomposição e não toxicidade para o corpo humano, o magnésio se torna candidato para implante degradável (SILLEKENS; BORMANN, 2012). Os primeiros artigos sobre magnésio como biomaterial datam do fim do século XIX e indicaram uma significativa redução do tempo de cura do tecido e uma aceleração da mineralização das fraturas ósseas sem que tenha sido observado algum efeito tóxico provocado pelo material. A rápida degradação do implante de magnésio e a formação de gás hidrogênio no processo de corrosão diminuiu o interesse pelo material e apenas no fim dos anos 70, a resistência à corrosão das ligas de magnésio foram substancialmente melhoradas com o uso de elementos de liga para que a formação do hidrogênio fosse, então, suprimida. Recentemente, o avanço tecnológico trouxe de volta o interesse na aplicação do magnésio como implante, pois tornou-se viável a obtenção de magnésio de alta pureza, introduziu-se novos métodos de

processamento e desenvolveu-se novas ligas de magnésio (KOTHE, 2015; SILLEKENS; BORMANN, 2012).

As propriedades mecânicas do magnésio, como módulo de elasticidade, assim como a sua densidade, são próximas das propriedades do tecido ósseo atraindo interesse para esse material para uso em implantes (SILLEKENS; BORMANN, 2012). A Tabela 1 compara os dados das propriedades mecânicas de diferentes materiais utilizados em implantes em relação as propriedades do tecido ósseo humano. Pode –se observar que o magnésio possui valores próximos aos do tecido ósseo conforme mencionado anteriormente. Além disso, os íons de magnésio são metabólitos comuns com um consumo diário de 250 – 300 mg/dia e são naturalmente armazenados nos ossos (AGARWAL et al., 2016).

Tabela 1 Comparação das propriedades de diferentes biomateriais e o tecido ósseo

Propriedade	Tecido ósseo	Magnésio	Liga de Titânio	Liga de Cromo e Cobalto	Aço Inoxidável
Densidade (g/cm ³)	1,8 - 2,1	1,74 - 2,0	4,4 – 4,5	8,3 – 9,2	7,9 – 8,1
Módulo de Elasticidade (GPa)	3 – 20	41 – 45	110 – 117	230	189 – 205
Limite de Elasticidade (MPa)	130 – 180	65 – 100	758 – 1117	450 – 1000	170 – 310
Resistência à Fratura (MPa.m ^{1/2})	3 - 6	15 - 40	55 - 115	N/A	50 - 200

Adaptado de STAIGER et al., 2006

O maior problema relacionado ao uso do magnésio como biomaterial é a sua alta taxa de corrosão quando em meio eletrolítico e em meios com alta concentração de cloreto do sistema fisiológico. A exposição a esses meios provoca a diminuição da sua integridade mecânica antes que o tecido seja recuperado por inteiro e a função do implante esteja completa. A corrosão resulta na formação de gás hidrogênio H₂ que, se rapidamente absorvido, pode levar ao efeito balão *in vivo* como pode ser visto na Figura 1 (AGARWAL et al., 2016; HUAN et al., 2010; LIU et al., 2013).

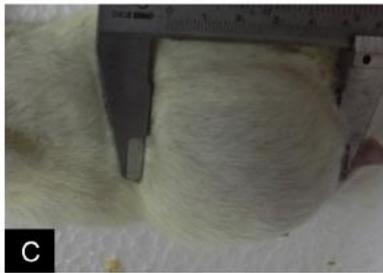


Figura 1 Efeito balão provocado pela utilização de implante de Mg em ratos. Adaptado de (NOVIANA et al., 2016)

Existem vários métodos para melhorar a corrosão do magnésio e diminuir os efeitos da liberação de H_2 como, por exemplo, utilizar elementos de liga, realizar tratamento superficial e formar compósitos com o magnésio como matriz. Dentre todos esses métodos, a utilização de elementos de liga é o mais comum. (HUAN et al., 2010; LIU et al., 2013) Os métodos serão discutidos na seção 2.3.

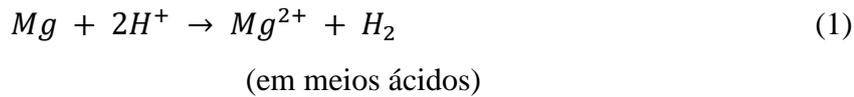
2.2 Corrosão das Ligas de Magnésio

As características e o modo como ocorre a corrosão das ligas de Mg tem grande importância nas suas aplicações, pois apenas ao entender o comportamento corrosivo das ligas de Mg que pode-se corretamente usa-las nas mais diversas aplicações e também selecionar a proteção mais eficiente para a liga (SONG, 2013).

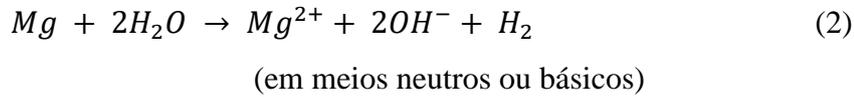
2.2.1 Mecanismo Eletroquímico da Corrosão

A dissolução de implantes feitos de Mg envolve a produção de hidróxidos ($Mg(OH)_2$) e gás H_2 em meio fisiológico (AGARWAL et al., 2016). A reação total de corrosão das ligas de Mg, também estudadas para essa aplicação, não foi estudada sistematicamente. Apesar disso, pode-se esperar que a reação de corrosão para as ligas é similar as reações do Mg puro (ZHEN; XI; ZHENG, 2013).

A reação de corrosão pode ser descrita da seguinte forma (SONG, 2013):



ou

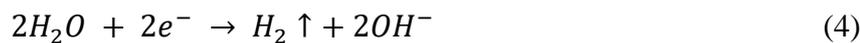


A reação 2, que representa a reação que ocorre no sistema fisiológico (pH= 7,4), pode ser decomposta nas seguintes reações:

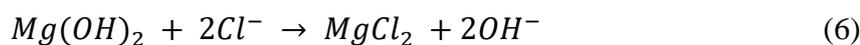
Reação Anódica:



Reação Catódica:



Imediatamente após entrar em contato com fluido corpóreo, ocorre a oxidação do magnésio de acordo com a reação 3 e os elétrons gerados são consumidos na redução da água, representada na reação 4. Essas reações ocorrem com formação de pilha galvânica entre a matriz metálica e as moléculas orgânicas que se adsorvem na superfície. Em ambientes fisiológicos, Mg puro está muito susceptível a corrosão devido ao seu alto potencial eletroquímico que resulta na migração de íons da superfície metálica para o fluido adjacente. Esse processo resulta na formação de uma camada de hidróxido ($Mg(OH)_2$) na superfície do material que, quando cobre a superfície por inteiro, forma uma camada passiva. Apesar de atuar como barreira, essa camada é levemente solúvel e susceptível a quebras, principalmente na presença de íons cloreto como pode ser visto na Figura 2 para uma liga de Mg-Ca (AGARWAL et al., 2016). A reação 6 mostra a decomposição desse hidróxido na presença de íons cloreto.



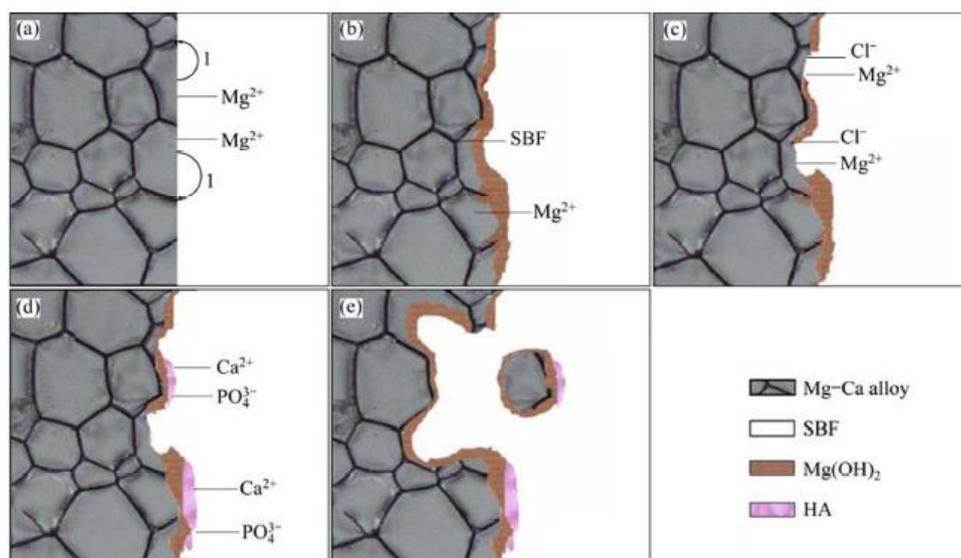


Figura 2 Ilustração esquemática da corrosão na interface metal/solução. Inicialmente, temos a dissolução do Mg em Mg^{2+} ; em seguida temos a formação de um filme parcialmente protetivo cobrindo a superfície do metal que na presença de íons cloreto transforma $Mg(OH)_2$ em $MgCl_2$; depois ocorre a formação de Hidroxiapatita consumindo Ca^{2+} e PO_4^{3-} e por fim ocorre a desintegração do material, liberando partículas do substrato. Fonte: (ZHEN; XI; ZHENG, 2013)

2.2.2 Evolução de Hidrogênio

A evolução de hidrogênio acompanha a dissolução de Mg e também de suas ligas em soluções aquosas e soluções que imitam fluido corpóreo (SBF), sendo que esse processo é um dos mais importantes na corrosão de Mg (SONG, 2013). Em ensaios *in vivo* observa-se que a liberação de H_2 e a subsequente formação de cavidades de gás forma-se imediatamente após o procedimento de implantação estar completo, indicando que a reação do implante de Mg com o fluido corpóreo é instantânea (NOVIANA et al., 2016). No entanto, em outro estudo *in vivo*, verificou-se que as bolhas de gás em porquinhos da Índia só apareceu 1 semana após a cirurgia de colocação de pino de AZ91 e desapareceu completamente depois de 2-3 semanas, indicando que os porquinhos da Índia conseguem gradualmente liberar, absorver ou consumir as bolhas geradas. Assim, os pesquisadores definiram que com uma taxa de evolução de hidrogênio menor do que a gerada pela AZ91 pode não ocorrer a formação das bolhas e, portanto, definiu-se que com uma taxa de evolução de hidrogênio de $0,01 \text{ ml/cm}^2/\text{dia}$, seis vezes menor do que a da AZ91, seria a taxa tolerada *in vivo* (SONG, 2007).

2.2.3 Alcalinização

As reações (3) e (4) mostram uma relação entre a dissolução de Mg e a formação de OH^- ou o consumo de H^+ durante a corrosão que pode resultar num aumento do valor de pH da solução. No entanto, o aumento de pH geralmente fica em torno de $\sim 10,5$, mesmo que o processo corrosivo continue, o que resulta na deposição de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (SONG, 2013). Em testes in vivo, a alcalinização provoca inflamação na superfície em torno do implante, indicando que há uma alteração no balanço químico no ambiente biológico prejudicando o processo de cura (LI et al., 2016).

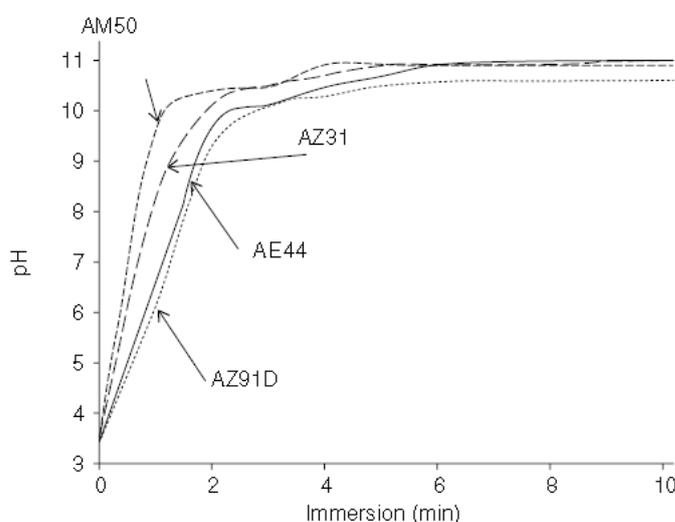


Figura 3 Variação de pH em soluções de HCl diluído (100ml; pH Inicial = 3,5) em relação ao tempo de imersão de ligas de Mg (amostras de 10cm X 7cm X 1mm). Fonte: (SONG, 2013)

O efeito da alcalinização varia de acordo com a liga de Mg conforme mostra a Figura 3 e pode ser afetado pela relação entre da área da superfície e o volume da solução em que a amostra foi exposta sendo que a alcalinização é maior em amostra grandes imersas em volumes pequenos de solução (SONG, 2013).

2.2.4 Corrosão galvânica

A corrosão galvânica ocorre quando dois metais com potenciais eletroquímicos estão em contato e imersos em soluções condutoras. No entanto, devido à falta de uniformidade em termos de composição e microestrutura pode ocorrer corrosão galvânica no interior da liga. Essas células micro galvânicas dominam a corrosão da liga sendo que a matriz de magnésio

sempre atua como ânodo e sofre preferencialmente a corrosão, pois magnésio é extremamente ativo e nesses casos corrói preferencialmente. No mesmo material, a corrosão galvânica pode ocorrer entre a matriz e partículas intermetálicas, áreas com concentrações diferentes de solução sólida dos elementos de liga dentro da fase matriz; fases no contorno de grão; e/ou impurezas (AGARWAL et al., 2016; SONG, 2013; ZENG et al., 2008).

2.2.5 Corrosão da fase matriz

Por ser o maior constituinte da liga e por sua corrosão ser preferencial em relação as outras fases, a fase matriz irá definir o comportamento corrosivo da liga. Para uma liga de Mg contendo Al, a fase matriz será uma fase única de Mg-Al que se torna menos ativa em relação a corrosão com o aumento da quantidade de Al, ou seja, a diferença de concentração da solução sólida pode resultar em diferenças de potencial de corrosão e atividade anódica/catódica, levando a formação de uma célula micro galvânica dentro do grão, pois a quantidade de Al é maior ao longo do contorno de grão (SONG, 2013).

No grupo das ligas que não contém Al, a matriz que tipicamente contém Zr possui um grão mais refinado. Nessas ligas, as áreas centrais do grãos permanecem intactas enquanto que o contorno de grão corrói severamente, mostrando que a distribuição de Zr no grão não é uniforme e que o Zr estabiliza o Mg no centro do grão, protegendo o grão contra a corrosão (SONG, 2013).

2.2.6 Influência de outras fases

A maioria das fases intermetálicas de magnésio são mais nobres que a matriz de magnésio. Essas fases podem ter o papel de cátodos e acelerar a corrosão da matriz. Como a densidade de corrente aumenta com o aumento da área superficial do cátodo, é esperado que a corrosão da liga de Mg aumente a medida que a quantidade de uma fase secundária aumente. O modo como a fase secundaria irá agir depende da continuidade e quantidade dessa fase. Se a quantidade for baixa e a distribuição descontínua, então efeito galvânico será predominante, mas se a fase estiver efetivamente separada por grãos, irá agir como uma barreira para retardar a corrosão de grão em grão (SONG, 2013). Esse efeito pode ser melhor visualizado na Figura 4.

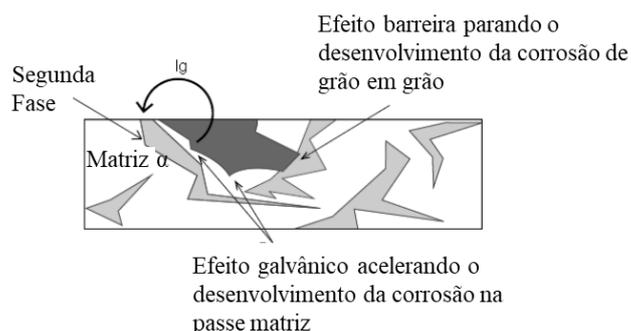


Figura 4 Ilustração do comportamento duplo (efeito galvânico e efeito barreira) de outras fases na corrosão de uma liga de Mg. Fonte: (SONG, 2013)

2.2.7 Corrosão por pites

A corrosão por pites ocorre quando pequenas áreas do material são submetidas a um ataque rápido enquanto que o resto da superfície do material permanece quase que inalterada. Após a nucleação inicial dos pites, as impurezas presentes na microestrutura do metal, aceleram a corrosão do material por meio da diferença galvânica. Os pites aumentam a tensão em certos pontos o que pode levar a formação de trincas, levando a falha do implante em condições normais de carregamento (AGARWAL et al., 2016; ZENG et al., 2008).

2.3 Estratégias para atenuação da corrosão

Levando-se em consideração o modo como pode ocorrer a corrosão do magnésio e de suas ligas e fatores que possam influenciar aumentando a taxa de corrosão desses materiais, pode se definir estratégias para diminuir essa taxa.

2.3.1 Modificação da liga

Pensando em uma potencial utilização desse metal como um biomaterial, a vida útil desse componente não será muito longa, devido à alta taxa de corrosão (ZENG et al., 2008). A adição apropriada de elementos de liga é um passo essencial para melhorar propriedades mecânicas e a resistência a corrosão do magnésio, principalmente quando são elementos que tem potencial similar ao do magnésio (-2,37 V [vs SHE]) ou então fases intermetálicas formadas por esses elementos que possuam essa mesma característica, pois reduzem a corrosão

galvânica interna (KOTHE, 2015; STAIGER et al., 2006). Para aplicação biomédica, é preciso levar em consideração a toxicidade que alguns desses elementos de liga possuem. Na Tabela 2 pode-se relacionar outros elementos aos seus efeitos nas ligas de magnésio.

A adição de zinco (Zn) com menos de 3 wt%, por exemplo, pode melhorar tanto a resistência à corrosão (Figura 5 (c)) como as propriedades mecânicas do magnésio (Figura 5 (a) e (b)), pois promove o endurecimento por solução sólida e o envelhecimento da liga (HUAN et al., 2010; LIU et al., 2013; ZHENG; GU; WITTE, 2014). Adicionando um terceiro elemento, pode se ainda atuar melhorando as propriedade mecânicas e a degradação dessas ligas. Zircônio (Zr), por exemplo, é usado para refinar o grão. Ainda não se sabe qual é o efeito exato do zircônio no corpo humano, mas estudos mostram que o mesmo possui boa biocompatibilidade tanto nos estudos *in vivo* como nos *in vitro* e boa osseointegração (HUAN et al., 2010; ZHENG; GU; WITTE, 2014).

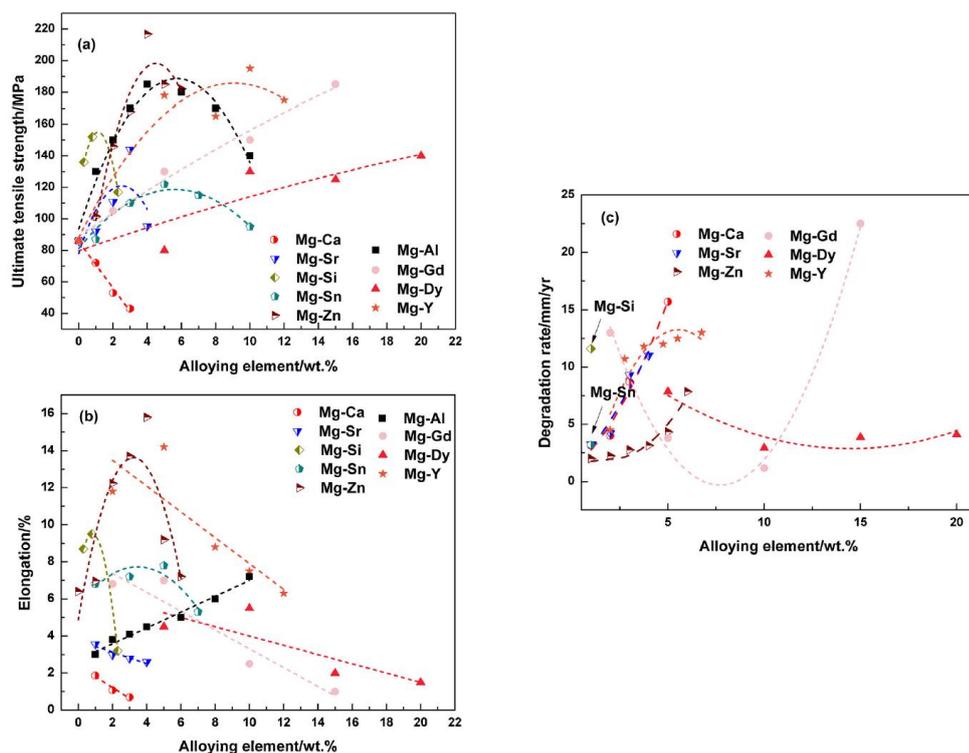


Figura 5 Resumo Das Propriedades (A) Resistência À Tração, (B) Alongamento E (C) Taxa De Oxidação De Ligas Binárias Mg-X Em Estado Bruto De Fusão Em Função Da Quantidade, em wt%, Do Elemento De Liga.

Fonte: (ZHENG; GU; WITTE, 2014)

Tabela 2 Efeito dos elementos nas ligas de magnésio

Elemento	Aspecto Tecnológico	Aspecto Biológico
Alumínio	Melhora a resistência e a ductilidade (solução sólida, precipitação e refino de grão); resistência à corrosão	Fator de risco para a doença de Alzheimer; pode causar danos na fibra muscular
Cálcio	Melhoras a resistência (solução sólida, precipitação e refino de grão) e resistência à fluência	Mineral mais abundante no corpo humano
Lítio	Reduz a resistência, mas melhora a ductilidade; reduz a resistência à corrosão e a densidade	Possíveis efeitos teratogênicos (malformação do feto no útero)
Manganês	Melhora a resistência mecânica e a ductilidade por refino de grão; melhora a resistência à fluência; melhora a resistência à corrosão quando combinado com o alumínio	Elemento traço essencial; papel importante no metabolismo e no sistema imune; neurotoxina em altas concentrações
Terras raras	Melhora a resistência à fluência e a resistência em altas temperaturas por solução sólida e precipitação; melhora a resistência à corrosão (forma filme na superfície); reduz a anisotropia	Muitos desses elementos possuem propriedade anticancerígenas
Silício	Reduz a ductilidade; melhora a resistência à fluência e a resistência em altas temperaturas por precipitação de nova fase; reduz a resistência à corrosão	
Estrôncio	Melhora a resistência e a ductilidade por refino de grão; melhora a resistência à fluência e a resistência em altas temperaturas	
Zinco	Melhora a resistência, mas reduz a ductilidade quando em altas concentrações (solução sólida, precipitação)	Elemento traço essencial do sistema imune, neurotoxina em altas concentrações
Zircônio	Melhora a resistência, ductilidade e resistência em altas temperaturas (alto refino de grão) na ausência de alumínio	

Adaptado de (SILLEKENS; BORMANN, 2012)

Ensaio de imersão foram usados para observar como se comportam as ligas de magnésio perante a ação de soluções que imitam o fluido corpóreo. Amostras de ZK30, ZK60 e WE43 foram colocadas em imersão em solução de Hanks por um período de 14 a 21 semanas

para avaliar a taxa de degradação observada na Figura 6. Comparando as ligas, a ZK60 mostrou a maior taxa de degradação, estando completamente degradada depois de 12 semanas. A amostra de ZK30 mostrou-se mais resistente indicando que esse material consegue manter a sua integridade estrutural e formato por pelo menos 5 meses. Estudando a taxa de degradação dessas ligas, a ZK30 torna-se interessante para aplicação biomédica, mesmo possuindo propriedades mecânicas inferiores a ZK60 (HUAN et al., 2010).

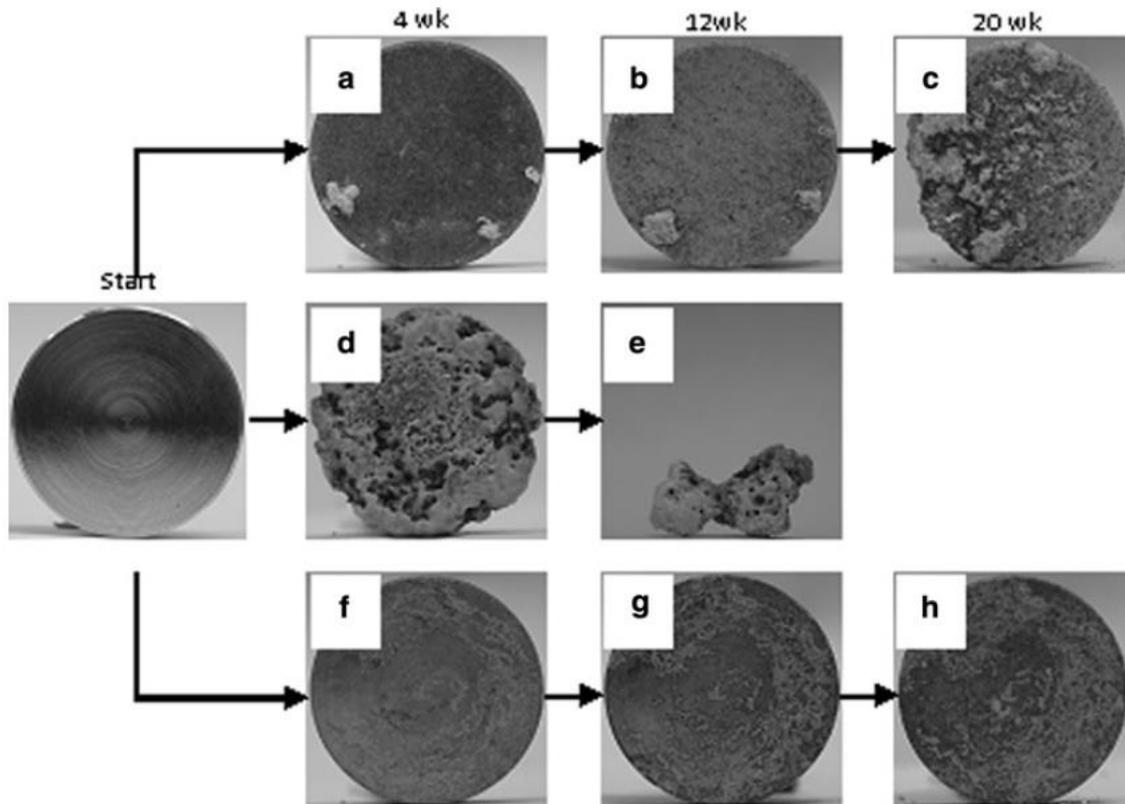


Figura 6 Macromorfologias das ligas (a) (b) (c) WE43, (d) (e) ZK60 e (f) (g) (h) ZK30 em solução de Hanks.

Fonte: (HUAN et al., 2010)

2.3.2 Revestimentos

Os revestimentos podem separar de forma eficiente o substrato de Mg do ambiente corrosivo e/ou aumentar consideravelmente a resistência a polarização do substrato e dessa forma, retardar substancialmente a corrosão do mesmo. Os revestimentos podem ser inorgânicos, orgânicos, híbridos e metálicos (LI et al., 2016; SONG, 2013). Em aplicações ortopédicas, os

revestimentos não devem ser tóxicos e devem procurar melhorar a biocompatibilidade do implante (STAIGER et al., 2006).

2.3.3 Tratamento Térmico

Tratamentos térmicos de ligas de magnésio são utilizados para obter melhorias em propriedades mecânicas e na resistência a corrosão desses materiais. Dentre os tratamentos térmicos, pode-se citar recozimento, têmpera e envelhecimento (endurecimento por precipitação) como os mais utilizados (IBRAHIM et al., 2017).

Estudos realizados com ligas a base de Mg-Sr em solução HBSS (Hank's Balanced Salt Solution) mostram o comportamento dessas ligas após tratamento térmico. As ligas Mg-0,5Sr, Mg-1Sr e Mg-2Sr foram avaliadas quanto a sua degradação após passarem por tratamento térmicos de homogeneização e envelhecimento. Na Figura 7 pode-se observar a taxa de corrosão dessas ligas aumenta com o aumento da concentração do elemento Sr. Isso se deve pela presença da fase $Mg_{17}Sr_2$ que atua como cátodo e promove a corrosão galvânica com a matriz de Mg. Com o tratamento de homogeneização, a fração volumétrica dessas fases diminui, baixando a taxa de corrosão das ligas quando comparada com a liga sem tratamento. Durante o tratamento de envelhecimento, partículas da fase $Mg_{17}Sr_2$ precipitaram nas ligas Mg-Sr homogeneizadas, promovendo corrosão galvânica pela atuação da fase como cátodo e, assim, obtendo maior taxa de corrosão para as ligas quando comparado com as ligas apenas homogeneizadas (BRAR; WONG; MANUEL, 2012).

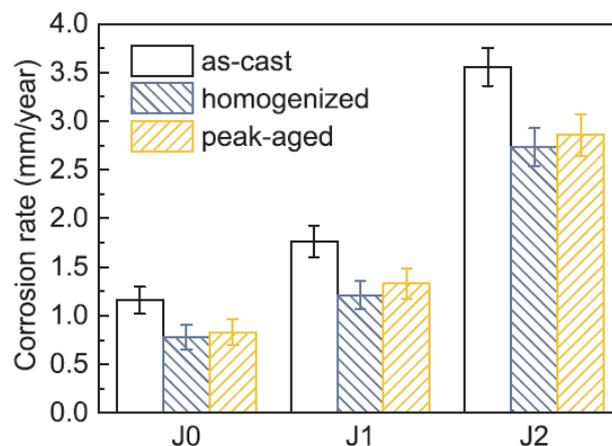


Figura 7 Taxas de corrosão de ligas de Mg-Sr após imersão em solução SBF solução HBSS (Hank's Balanced Salt Solution) por 360h a 37°C. Mg-0,5Sr, Mg-1Sr e Mg-2Sr foram chamadas de J0, J1 e J2 respectivamente.

Fonte: (BRAR; WONG; MANUEL, 2012)

2.4 Técnicas Eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas têm a capacidade de fornecer informações sobre o mecanismo subjacente à corrosão. Além disso, essas técnicas oferecem a possibilidade de mitigar a corrosão ao controlar o potencial do eletrodo (MCCAFFERTY, 2010). Testes eletroquímicos são formas convenientes e fáceis de avaliar a resistência a corrosão dos materiais através de testes de OCP (Potencial de Circuito Aberto) e curvas de polarização utilizando sistemas de três eletrodos (ZHEN; XI; ZHENG, 2013).

2.4.1 Polarização potenciodinâmica

Polarização é a variação no potencial do eletrodo devido a passagem de corrente. O grau de polarização é definido como *overvoltage* ou *overpotential*, η , dado pela seguinte equação:

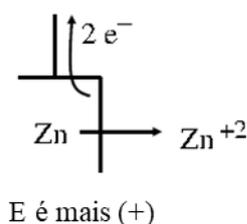
$$\eta = E - E_o \quad (6)$$

Onde E é o potencial para algumas condições de fluxo de corrente e E_o é o potencial quando não há fluxo de corrente (também conhecido como potencial de circuito aberto, potencial de corrosão).

Tanto o cátodo como o ânodo podem ser polarizados. Quando o ânodo é polarizado, ocorre o deslocamento do potencial do eletrodo na direção positiva, oxidando o metal e liberando elétrons na solução. No entanto, para a polarização do cátodo, os elétrons da solução interagem com íons de hidrogênio da solução na parede do contra eletrodo e formam gás hidrogênio, deslocando o potencial do eletrodo na direção negativa (MCCAFFERTY, 2010). Na Figura 8, a polarização catódica e anódica está representada de forma esquemática.

Ambos ânodos e cátodos podem ser polarizados.

Polarização anódica-
variação do potencial do eletrodo na direção positiva. (O eletrodo é mais anódico).



Polarização catódica-
variação do potencial do eletrodo na direção negativa. (O eletrodo é mais catódico).

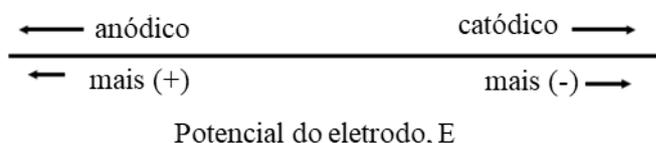
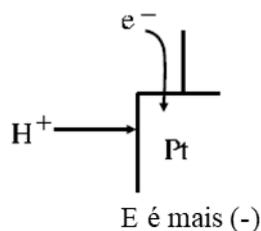


Figura 8 Representação esquemática das polarizações anódica e catódica. Fonte:(MCCAFFERTY,2010)

Os ensaios de polarização realizados em laboratório empregam equipamentos eletrônicos chamados de potenciostatos, fontes de tensão, galvanostatos e outros. As amostras do material estudado e o eletrólito a ser estudado são colocados em uma célula de polarização para reprodução das condições do que se está estudando (GENTIL, 1982). Apesar de ser um método muito utilizado por pesquisadores é preciso ter cuidado com os parâmetros utilizados. O parâmetro principal é a velocidade de varredura. Se a velocidade de varredura é muito alta, o sistema de eletrodos sai de um estado estável e a transferência de elétrons é mais rápida do que o consumo de elétrons no cátodo promovendo um acúmulo de elétrons na superfície do eletrodo causando uma mudança negativa no potencial. É recomendado, portanto, utilizar uma velocidade de varredura de 0,5 mV/s ou 1 mV/s (ZHEN; XI; ZHENG, 2013).

Para ligas de magnésio, a curva catódica representa a evolução de hidrogênio através da redução da água e a curva anódica representa a dissolução do magnésio. Na Figura 9, podemos ver as curvas de polarização de amostras de AZ91D e Mg-1,5Zn-0,6Zr imersas em solução de Hanks a 37°C. A curva catódica da amostra de Mg-1,5Zn-0,6Zr teve menor densidade de corrente de evolução de hidrogênio quando comparado com a AZ91D, o que mostra que a reação catódica é cineticamente menos favorável na amostra de Mg-1,5Zn-0,6Zr

do que na amostra de AZ91D. Nas curvas anódicas, pode se observar a existência de patamar de corrente que indica a existência de uma filme na superfície da amostra (LI et al., 2014).

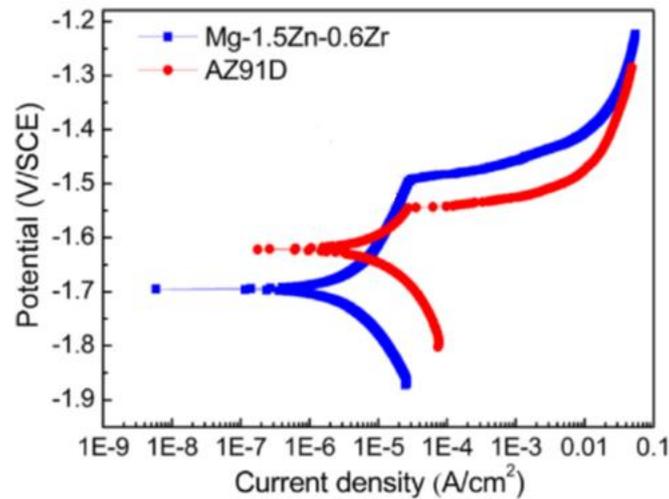


Figura 9 Curvas de Polarização das ligas AZ91D e Mg-1,5Zn-0,6Zr imersas em solução de Hanks a 37°C.

Fonte: (LI et al., 2014)

2.4.2 Potencial de Circuito Aberto

Um metal que sofre corrosão possui um valor característicos de potencial, chamado de potencial de corrosão. Por ser um potencial assumido pelo metal, pode-se realizar uma medida direta desse parâmetro com relação a um eletrodo de referência (Figura 10). O potencial de corrosão, medido dessa forma, pode ser chamado de potencial de circuito aberto (WOLYNEC, 2013).

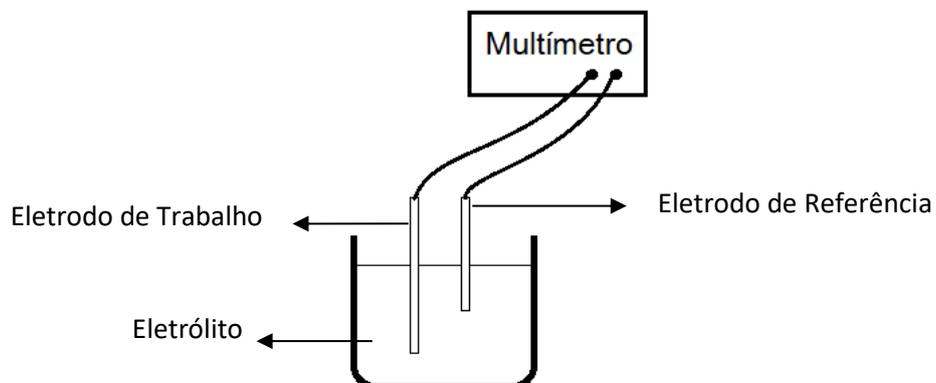


Figura 10 Arranjo experimental para determinação de potencial de corrosão. Adaptado de (WOLYNEC, 2013)

Ao analisar o gráfico de OCP para ligas de Magnésio em SBF (Figura 11), pode-se observar diferenças de potencial entre as ligas ZK60 e WE43 (Liga de Mg-Y-RE). Um crescente contínuo pode ser observado até o tempo de 12h e após esse período, alcança-se um estado quase estacionário. Em 96h, observa-se uma diferença de potencial entre WE43 e ZK60 próxima de 160mV vs SCE e 170mV vs SCE em solução Ringer e SBF respectivamente (IBRAHIM et al., 2015).

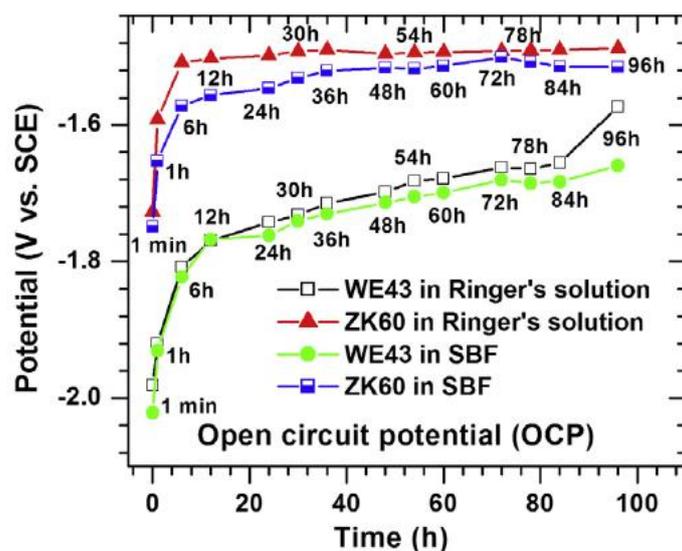


Figura 11 Potencial de Circuito Aberto (OCP) para as ligas WE43 e ZK60 em SBF e solução Ringer a 37C em diferentes intervalos de tempo. Fonte:(IBRAHIM et al., 2015)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Soluções

As amostras são das ligas de magnésio ZK30 e ZK60 com composição conforme a Tabela 3. As amostras de ZK30 e ZK60 fornecidas pelo Departamento de Engenharia Biomecânica da Universidade Tecnológica de Delft na Holanda, foram cortadas a partir da liga bruta de fusão e lixadas mecanicamente até a lixa 4000, em seguidas foram polidas com pasta de diamante 1µm. Para limpeza, as mesmas foram imersas em acetona durante 10min em banho ultrassom. Para os ensaios foram utilizadas duas soluções: Hank e Kokubo, ambas com pH 7,4.

As soluções Hank e Kokubo foram selecionadas por apresentar concentração de íons semelhante ao existente no plasma do sangue (HUAN et al., 2010; PERSAUD-SHARMA; BUDIANSKY, 2011). Além disso, a solução Kokubo leva em consideração componentes inorgânicos que influenciam a taxa de corrosão e promovem uma simulação mais precisa (PERSAUD-SHARMA; BUDIANSKY, 2011). A Tabela 4 mostra a composição das duas soluções.

Tabela 3 Composição das ligas utilizadas ZK30 e ZK60 em wt% determinada por Fluorescência de Raios X.

Liga	Zr	Pb	Zn	Cr	V	Ti	Mg
ZK30	0,36	0,002	3,59	0,009	0,04	0,02	95,97
ZK60	0,41	0,004	6,28	0,012	0,05	0,012	93,17

Para a realização do ensaio eletroquímico para avaliação do Potencial de Circuito Aberto (OCP), fios de cobre foram amarrados a amostra e uma cola condutora de prata foi usada. Após a secagem, foi utilizado uma resina epóxi sobre essa cola condutora.

Tabela 4 Composição das soluções Kokubo e Hank utilizadas. Os valores são para o preparo de 1000ml de solução. Adaptado da norma ASTM F2129-15 de 2015.

	Kokubo	Hank
NaCl	8,035g	8,00g
NaHCO ₃	0,355g	0,35g
KCl	0,255g	0,40g
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,231g	-
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,311g	0,10g
MgSO ₄ .7H ₂ O	-	0,10g
HCl	39ml	-
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	-	0,12g
KH ₂ PO ₄	-	0,06g
CaCl ₂	0,292g	0,14g
Na ₂ SO ₄	0,072g	-
Tris	6,118g	-
Vermelho Fenol	-	0,02g
Guçose	-	1,00g

3.2 Caracterização da Microestrutura

A microestrutura das ligas foi avaliada por microscópio óptico e as amostras foram preparadas seguindo as técnicas metalográficas descritas previamente. A estrutura dos grãos foi revelada por ataque químico usando solução composta de 1g de ácido oxálico, 1ml de ácido acético, 1 ml de ácido nítrico e 98ml de água destilada. As amostras ficaram imersas na solução por cerca de 2 minutos, em seguida foram enxaguadas com água deionizada e secas com jato de ar frio. Foram feitas análises de MEV/EDS com o Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO MA10 convencional de filamento de tungstênio com tensão de operação de 10kV.

3.3 Teste de Imersão

Apesar de os testes mais comuns como polarização fornecerem dados sobre o potencial de corrosão, eles não permitem definir a possibilidade de utilização de um material como

implante degradável. Assim se faz necessário realizar os testes de imersão. (HONG et al., 2013) Os testes de imersão *in vitro* foram realizados nas soluções SBF previamente citadas. O pH inicial era de 7,4 e a temperatura foi mantida em $36,5^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Após a preparação das amostras conforme descrito anteriormente, as mesmas foram imersas em 400ml de solução durante 120h. A amostra foi suspensa com um fio de nylon para que nenhuma das superfícies da amostra ficasse em contato com a superfície do Becker utilizado.

As massas iniciais das amostras ficaram próximas a 2g e a área superficial exposta durante o ensaio é de cerca de 10cm^2 . Após o teste, as amostras foram pesadas e então fez-se a remoção dos produtos de corrosão com a utilização de uma solução de limpeza com a seguinte composição: 20g CrO_3 , 1g AgNO_3 par 100ml de H_2O . Em seguida, as amostras foram secadas ao ar e novamente pesadas. A taxa de corrosão foi obtida de acordo com ASTM-G31-72 que prevê a seguinte equação (10):

$$\text{taxa de corrosão} = (K \times W)/(A \times T \times D), \quad (10)$$

Onde o coeficiente de conversão de tempo $K=8,76 \times 10^4$, W é a diferença de peso antes e depois da imersão em gramas, A é a área inicial da amostra exposta a solução em cm^2 , T é o tempo de exposição em horas (h) e D é a densidade padrão do material testado em g/cm^3 . O valor de pH da solução também foi avaliado durante os testes de imersão.

3.4 Evolução de Hidrogênio

Após a preparação das amostras, as mesmas foram presas a um funil de Buchner e colocadas em um Becker com a solução. Em seguida, uma bureta foi colocada sobre o funil e preenchida com a mesma solução para a coleta do hidrogênio (Figura 12). Os testes foram realizados em estufa com temperatura de 37°C por um período de 72h. Foi utilizado aproximadamente 600ml de solução para cada teste.



Figura 12 Ensaio de Evolução de Hidrogênio

3.5 Testes Eletroquímicos

As análises de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e polarização foram feitas para compreender o comportamento em corrosão das ligas nas soluções estudadas. A análise de OCP foi realizada em estufa com temperatura de $36,5^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ nas soluções previamente descritas, como pode ser visto na Figura 13. As medições foram realizadas a cada 24h por um período de 5 dias. O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl e a medição foi realizada com o auxílio de um multímetro.



Figura 13 Teste de OCP realizado nas amostras em estufa para manter a temperatura de 37°C

Nos ensaios de polarização, foi utilizado um sistema de três eletrodos com o uso de um potenciostato Autolab, PGSTAT, na temperatura de $36,5^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ com velocidade de varredura de 1mV/s . O eletrodo de trabalho, o contra eletrodo e o eletrodo de referência são a amostra, um fio de platina e um eletrodo de Ag/AgCl saturado, respectivamente. Outros parâmetros utilizados no ensaio são: intervalo de varredura de -100 até $+800$ mV em relação ao OCP; temperatura da ponte salina de $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e volume da célula de 150ml . A solução utilizada foram as descritas anteriormente (Kokubo e Hanks).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Microestrutura

As figuras 14 e 15 mostram os diagramas de fase ternário e binário, respectivamente, para as ligas ZK30 e ZK60. As ligas possuem baixa concentração de Zr por isso pode-se considerar o diagrama binário para a análise. Nas proporções das ligas, pode-se observar a formação de uma fase Mg- α e a fase γ . A fase γ é definida como sendo o intermetálico MgZn que forma par galvânico com a fase matriz prejudicando a resistência a corrosão do material (ZENG et al., 2011). Devido a proporção de Zn nas ligas ZK60 e ZK30, pode-se observar pelo diagrama de fases que a liga ZK60 terá maior quantidade do intermetálico o que poderá favorecer a sua degradação.

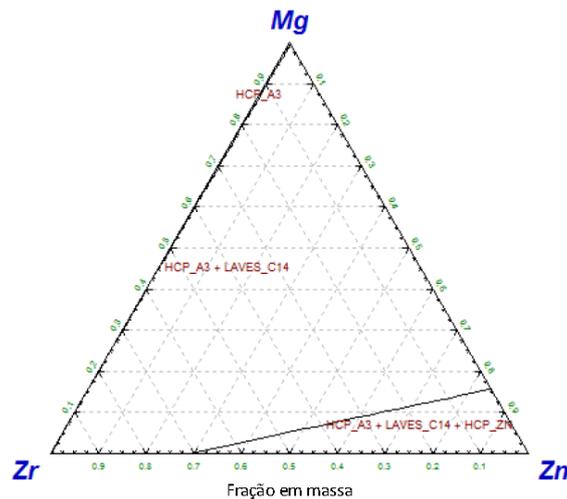


Figura 14 Diagrama ternário Mg-Zn-Zr a 25°C

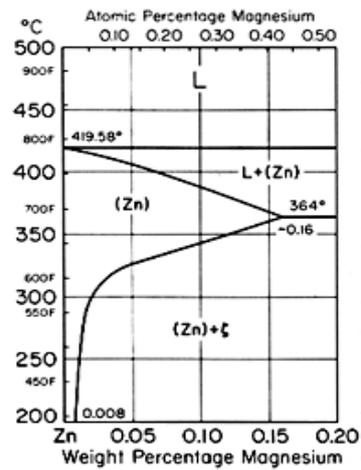
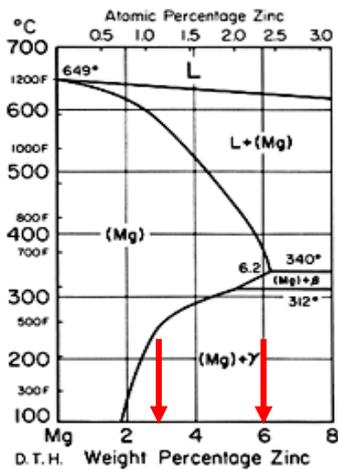
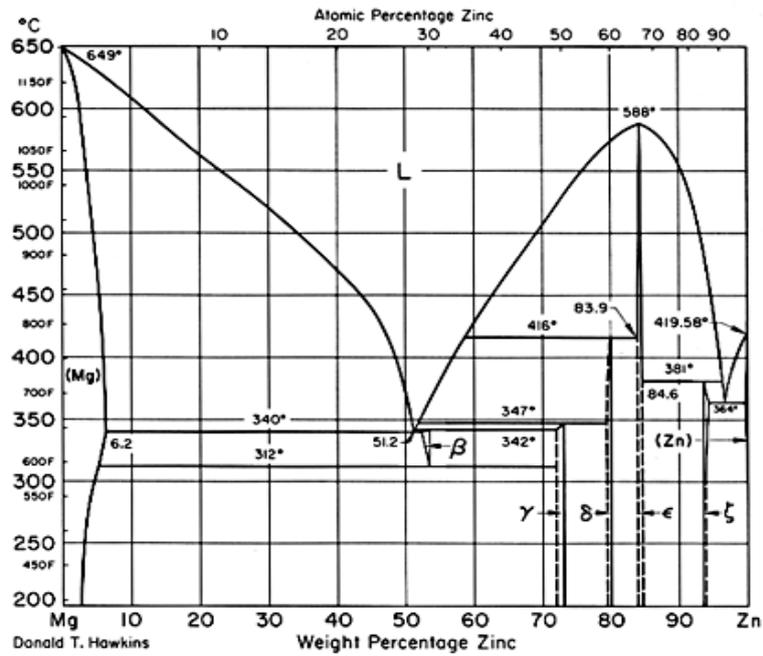


Figura 15 Diagrama de fases Mg-Zn

As microestruturas obtidas por microscópio óptico estão demonstradas na Figura 16. Observa-se nas mesmas que há regiões mais escuras e ataque no contorno de grão. De acordo com o diagrama de fases, figura 15, sabe-se que haverá a formação do intermetálico MgZn, sendo que a presença desse intermetálico pode ser observada no contorno de grão nas imagens das microestruturas (Figura 16) e posteriormente pela análise de MEV/EDS (Figura 17).

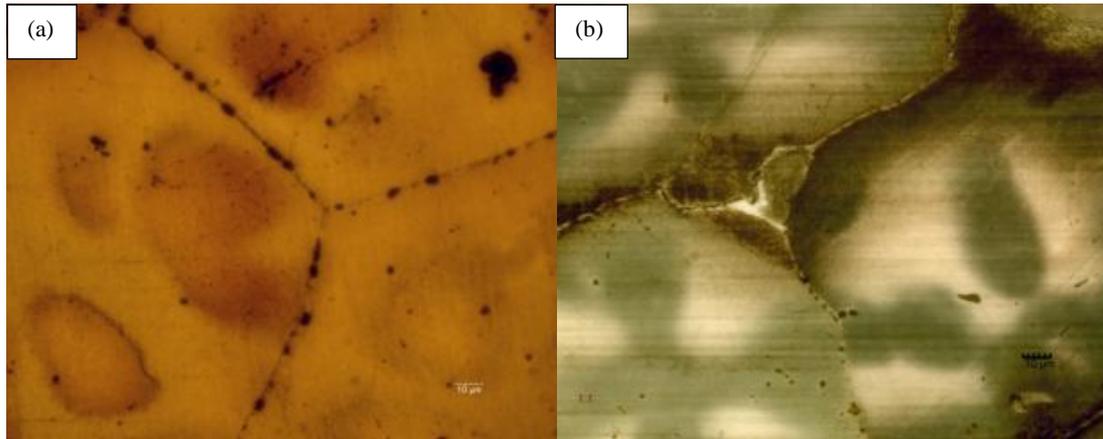


Figura 16 Microestruturas das amostras (a) ZK30 e (b) ZK60 ambas com aumento de 400x obtidas por microscópio óptico

As amostras foram analisadas no estado bruto de fusão para melhor compreender o comportamento dessas ligas como obtida. Geralmente, levando em consideração a condição de aplicação do material, há necessidade de realizar tratamentos térmicos nessas ligas. Além disso, existe a possibilidade de que as mesmas venham a passar por conformação mecânica e usinagem que terão impacto na resistência à corrosão do metal e por isso precisarão ser avaliados. Para esses casos, existem normas que preveem a determinação da taxa de corrosão para componentes fabricados em seu estado final para que seja reportado a ANVISA que é a agência reguladora vinculada ao Ministério da Saúde.

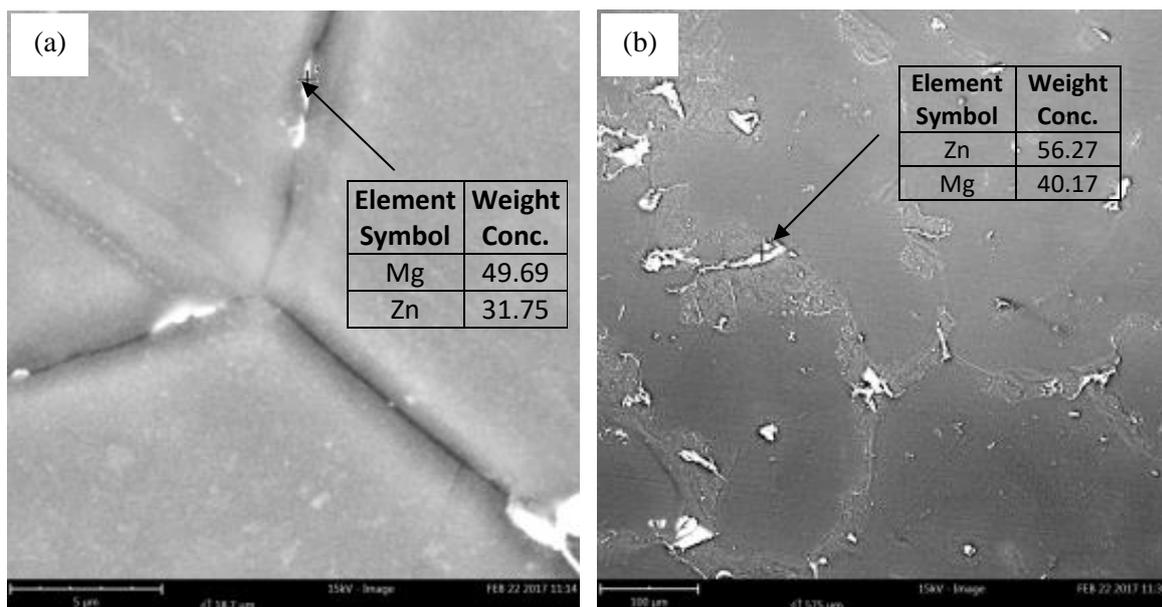


Figura 17 Imagem de MEV do contorno de grão da liga (a) ZK30 e (b) ZK60 - EDS de ponto indicando intermetálico Mg-Zn.

4.2 Testes de Imersão

A Figura 18 mostra a taxa de corrosão obtida pelos ensaios de imersão durante o período de 120h. Percebe-se pelo gráfico que a amostra de ZK60 imersa em solução Kokubo obteve a maior taxa de corrosão e maior perda de massa por área. Na solução Hanks, as amostras apresentaram taxas de corrosão próximas indicando que a solução não é tão corrosiva mesmo possuindo valores próximos de íons cloreto da solução Kokubo.

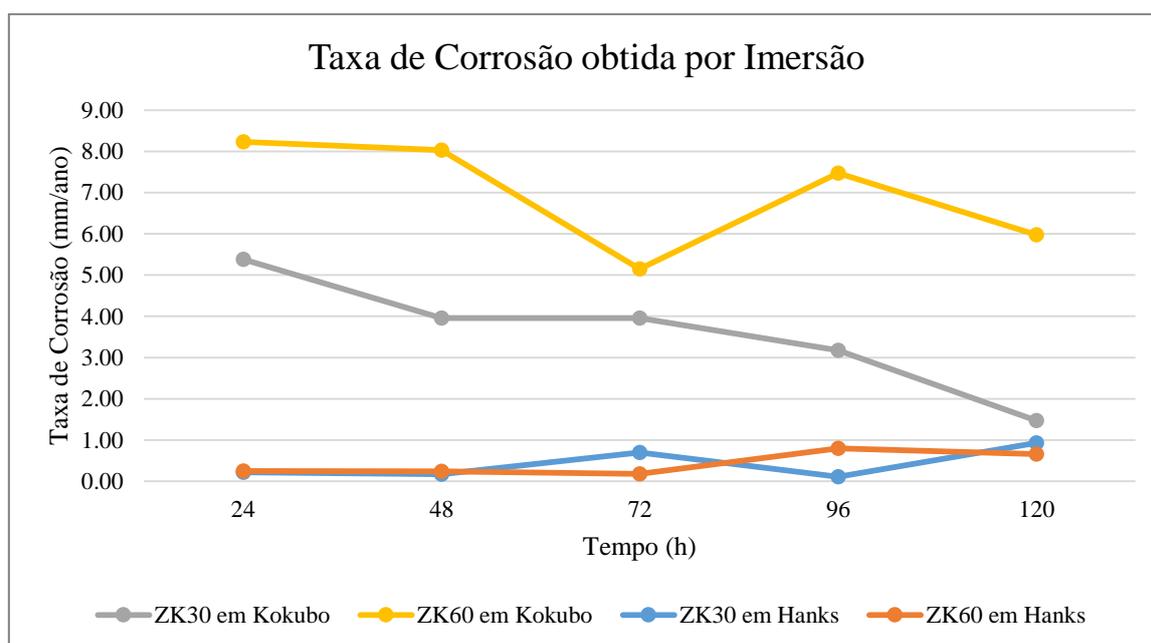


Figura 18 Taxa de corrosão obtida pelo ensaio de imersão para as amostras ZK30 e ZK60 em solução Hanks e Kokubo.

A variação de pH com o tempo é apresentada na Figura 19. Comparando as amostras de ZK30 nos dois eletrólitos pode-se observar que a tendência do aumento de pH foi similar. O mesmo ocorre ao comparar as amostras de ZK60 nos dois eletrólitos. No entanto, para as amostras de ZK60, após 96h, houve um aumento no pH da amostra que estava em solução Kokubo. Esse fato pode ser explicado pela alta taxa de evolução de Hidrogênio que a amostra apresentou (Figura 22). Conforme mencionado anteriormente, espera-se um aumento de pH que resulta da dissolução de Mg e da formação de OH^- ou do consumo de H^+ . Esse efeito do aumento de pH varia de acordo com a liga, mas, geralmente, está em torno de $\sim 10,5$.

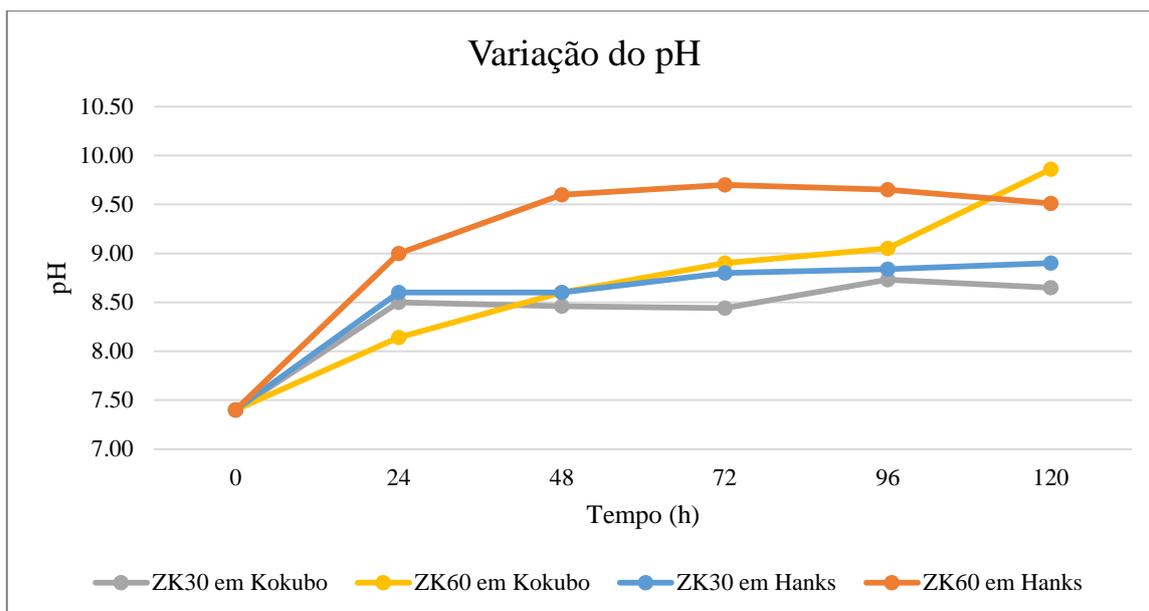


Figura 19 Valores de pH medidos durante os ensaios de imersão.

4.3 Testes Eletroquímicos

As curvas de polarização potenciodinâmicas assim como a extrapolação da reta de Tafel correspondentes as ligas ZK30 e ZK60 imersas nas soluções de Hanks e Kokubo podem ser observadas na Figura 20. O potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e a inclinação da reta catódica de Tafel (b_c) foram obtidas através das curvas de polarização utilizando o método de Tafel (conforme é demonstrado Figura 20b e c) e estão listados na Tabela 5.

Como foi mencionado anteriormente, para as ligas de magnésio, geralmente a parte catódica da curva de polarização representa a reação de evolução de hidrogênio relacionada a redução da água e a região anódica da curva de polarização indica a dissolução do substrato em um potencial elevado (IBRAHIM et al., 2015).

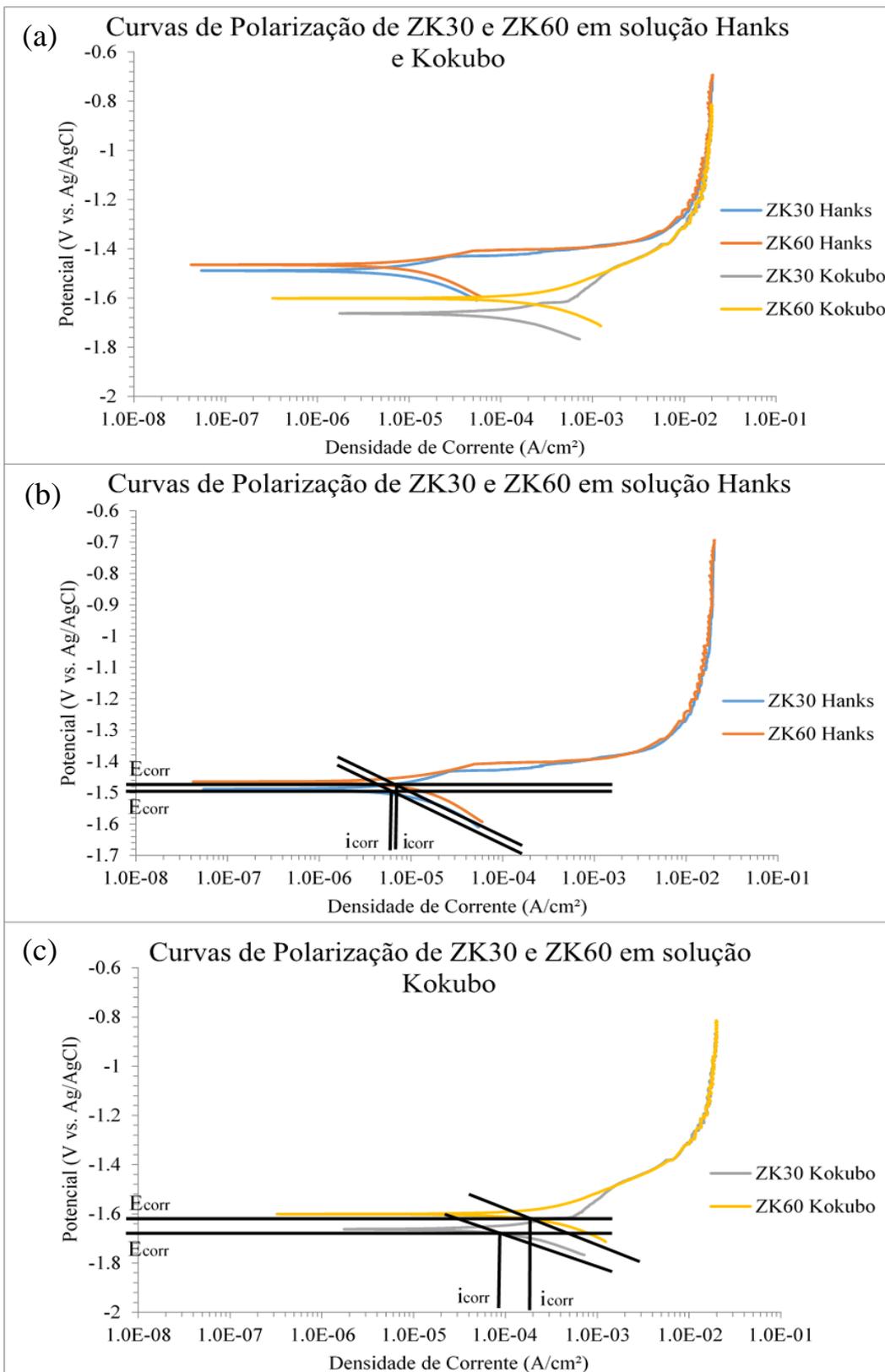


Figura 20 (a) Curvas de polarização das amostras ZK30 e ZK60 depois de imersões em solução Hanks e Kokubo a 37°C; (b) Método de Tafel para as curvas de polarização da ZK30 e ZK60 em solução de Hanks e (c) Método de Tafel para as curvas de polarização da ZK30 e ZK60 em solução Kokubo.

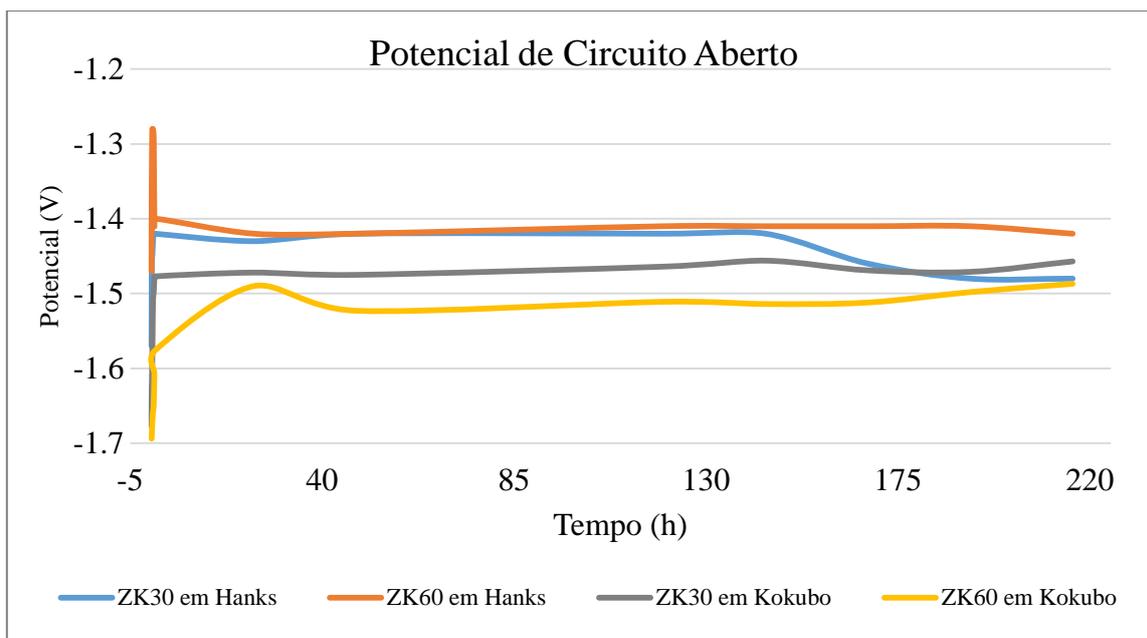


Figura 21 Potencial de Circuito Aberto (OCP) para as amostras de ZK30 e ZK60 em solução Kokubo e Hanks.

Na solução Hanks, pode-se notar que não há uma mudança expressiva nos valores de i_{corr} para as duas amostras (Figura 20 e Tabela 5). No entanto, para a solução Kokubo, pode-se notar uma mudança bem considerável no i_{corr} comparando ZK30 com a ZK60. Mesmo quando se compara o resultado obtido nas duas soluções, o valor de i_{corr} para ZK60 em Kokubo chega a ser de aproximadamente seis vezes maior. Avaliando-se os valores de E_{corr} obtidos para as duas amostras nas duas soluções, pode-se notar que não houve uma mudança expressiva nos valores tanto quando comparamos as amostras nas soluções Hanks e Kokubo isoladamente e quando comparamos os valores obtidos das amostras nas soluções.

Comparando os resultados obtidos pelo teste de imersão com os obtidos pelo ensaio de polarização, nota-se uma diferença nos valores de taxa de corrosão. Os valores obtidos pelo ensaio de imersão são mais elevados do que aqueles obtidos pelo ensaio de polarização. Essa diferença mostra que a técnica de polarização tem uma habilidade limitada para avaliar a taxa de corrosão in vitro das ligas de magnésio porque a parte anódica não pode ser ajustada ao método de Tafel (ZENG et al., 2014).

Tabela 5 Potenciais de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), taxa de corrosão e inclinação da reta catódica de Tafel (b_c) das ligas ZK30 e ZK60 nas soluções Hanks e Kokubo determinados a partir dos dados das curvas de polarização.

Amostra	Solução	E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	b_c (V vs Ag/AgCl/dec)
ZK30	Hanks	-1,489	6,38	0,19	0,2487
ZK60	Hanks	-1,465	4,78	0,36	0,1005
ZK30	Kokubo	-1,663	10,3	3,7	0,0329
ZK60	Kokubo	-1,601	62,4	4,00	0,0789

Analisando os valores de OCP com o tempo de imersão mostrados na Figura 21, verifica-se que o eletrólito Hanks, ambas as amostras de ZK30 e ZK60 apresentaram um potencial de circuito aberto menos ativa que no eletrólito Kokubo. Observa-se também uma pequena variação nesse potencial no início do ensaio que com o passar do tempo mostra uma tendência de estabilização para todas as amostras. Esse efeito pode estar ligado com a possível formação de um filme passivo na superfície (IBRAHIM et al., 2015).

4.4 Evolução de Hidrogênio

O volume de Hidrogênio captado durante 72h pode ser observado na Figura 22. O gráfico mostra que após 24h, tanto na solução Hanks quanto na Kokubo, inicia-se o distanciamento das curvas, principalmente na solução Kokubo.

A evolução de H_2 foi mais intensa para as duas ligas na solução Kokubo do que na solução Hanks, evidenciando a diferença de agressividade das duas soluções. Isso deve ser levado em consideração já que ambas as soluções são indicadas como meio para o estudo da corrosão de materiais metálicos para aplicação biomédica. No entanto, a condição mais crítica é que deve ser empregada para considerar a liberação de um componente biomédico para aplicação.

Na solução Kokubo, a amostra de ZK60 apresenta maior volume de evolução de Hidrogênio quando comparada com a ZK30. Esse comportamento é esperado já que com a maior quantidade de Zn na sua composição, haverá maior quantidade de intermetálicos, facilitando a corrosão. Para a solução de Hanks, os valores de evolução de Hidrogênio são próximos para as duas amostras, mas em 72h, os valores para a amostra de ZK30 é maior que

para ZK60. No entanto, os valores para as duas amostras (0,56 ml/cm²/dia e 0,51 ml/cm²/dia para ZK30 e ZK60, respectivamente) ficaram longe do valor aceitável de evolução de hidrogênio que foi determinado como aceitável (0,01 ml/cm²/dia).

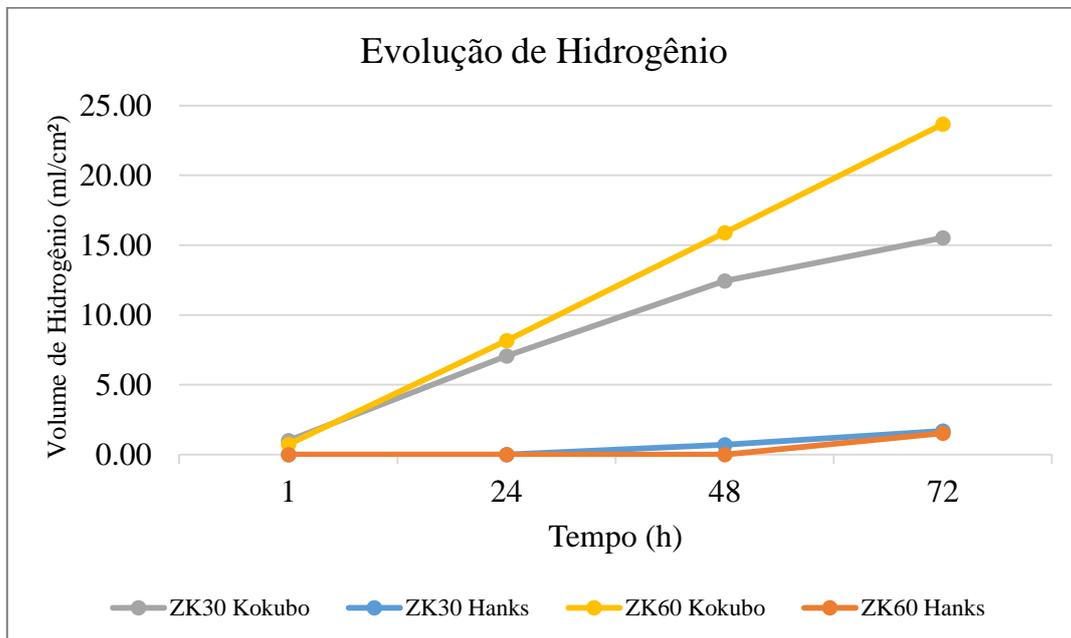


Figura 22 Evolução de Hidrogênio para as amostras de ZK30 e ZK60 nas soluções Kokubo e Hanks no período de 72h

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e nos ensaios realizados nesse trabalho pode-se chegar as seguintes conclusões:

- Microestrutura

Devido à composição das ligas ZK30 e ZK60 e por estarem no estado bruto de fusão, isso favoreceu a formação de intermetálicos (MgZn) nos contornos de grão com mapeamento da composição química dos elementos.

- Ensaio de Imersão

Nesses ensaios, as amostras da liga ZK60 imersas em solução Kokubo apresentaram a maior taxa de corrosão quando comparada com as outras amostras da liga ZK30 nas soluções Hanks e Kokubo. A amostra de ZK60 em Kokubo (pH=9,86) também apresentou maior valor de pH após 120h.

- Ensaio de Polarização e OCP

No ensaio de polarização, as amostras apresentaram menor resistência à corrosão quando o ensaio foi realizado na solução Kokubo. Apesar das duas soluções apresentarem uma quantidade de íons cloreto similares em suas composições, a solução Hanks mostrou-se menos agressiva que a solução Kokubo.

Nos eletrólitos estudados, a amostra de ZK30 apresentou potencial de corrosão mais negativo que a amostra de ZK60, porém apresentou uma taxa de corrosão menor que a amostra de ZK60, indicando maior resistência a corrosão da amostra de ZK30 quando comparada com a amostra de ZK60 nas soluções estudadas. Esses resultados estão de acordo com aqueles observados no ensaio de imersão, ainda que a literatura faça ressalvas quanto ao emprego dessa técnica para o estudo da corrosão de Mg e suas ligas.

O monitoramento dos valores de OCP com o tempo de imersão indicam a formação de um produto de corrosão que parece tornar menos ativa a liga, nos meios estudados, principalmente a liga ZK60 em solução Hanks.

- Evolução de Hidrogênio

A evolução de H₂ foi mais intensa para as duas ligas na solução Kokubo do que na solução Hanks, evidenciando a diferença de agressividade das duas soluções. Isso deve ser levado em consideração já que ambas as soluções são indicadas como meio para o estudo da corrosão de materiais metálicos para aplicação biomédica. No entanto, a condição mais crítica é que deve ser empregada para considerar a liberação de um componente biomédico para aplicação.

As amostras da liga ZK60 apresentou maiores índices de evolução de Hidrogênio quando comparada com as amostras da liga ZK30 em Kokubo. No entanto, mesmo a amostra que apresentou menor taxa de evolução de hidrogênio (0,51 ml/cm²/dia) ficou acima do que é o desejável de acordo com a literatura (0,01 ml/cm²/dia).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar DRX das amostras após imersão para verificar os produtos de corrosão formados na superfície das amostras;
- Realizar tratamento térmico das ligas para a solubilização dos intermetálicos para posterior avaliação do seu comportamento corrosivo e tribológico;
- Realizar testes tribológicos para avaliar o comportamento de desgaste a seco e também o comportamento em tribocorrosão das duas ligas;
- Esterilização das amostras e ensaios de citotoxicidade das ligas para possível aplicação *in vivo*.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, S. et al. Biodegradable Magnesium Alloys for Orthopaedic Applications: A Review on Corrosion, Biocompatibility and Surface Modifications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 68, p. 948–963, 2016.

AGRAWAL, C. M. et al. **Introduction to biomaterials: basic theory with engineering applications**. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 2014.

ASTM F2129-15. United States, 2015.

ATRENS, A. et al. Advances in Mg corrosion and research suggestions. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 1, n. 3, p. 177–200, 2013.

BRAR, H. S.; WONG, J.; MANUEL, M. V. Investigation of the mechanical and degradation properties of Mg-Sr and Mg-Zn-Sr alloys for use as potential biodegradable implant materials. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 7, p. 87–95, 2012.

GENTIL, V. **Corrosão**. Segunda Ed ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

HONG, D. et al. In vitro degradation and cytotoxicity response of Mg-4% Zn-0.5% Zr (ZK40) alloy as a potential biodegradable material. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 10, p. 8534–8547, 2013.

HUAN, Z. G. et al. In vitro degradation behavior and cytocompatibility of Mg-Zn-Zr alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 21, n. 9, p. 2623–2635, 2010.

IBRAHIM, H. et al. Resorbable bone fixation alloys, forming, and post-fabrication treatments. v. 70, p. 870–888, 2017.

IBRAHIM, M. et al. Electrochemical corrosion behavior of biodegradable Mg-Y-RE and Mg-Zn-Zr alloys in Ringer's solution and simulated body fluid. **Corrosion Science**, v. 91, p. 160–184, 2015.

KOTHE, V. Revestimentos híbridos absorvíveis à base de quitosana e GPTMS visando aumentar a resistência à corrosão da liga de magnésio ZK60 para aplicação biomédica. **Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul**, v. 93, 2015.

LI, T. et al. Microstructure, mechanical property and in vitro biocorrosion behavior of single-phase biodegradable Mg e 1.5Zn e 0.6Zr alloy. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 2, n. 2, p. 181–189, 2014.

LI, X. et al. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface. **Acta Biomaterialia**, 2016.

LIU, D. et al. Corrosion and wear behavior of Mg-xZn-0 . 8Zr alloy in simulated body fluid. v. 26, n. 51271131, p. 51271131, 2013.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York: Springer, 2010.

NOVIANA, D. et al. The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats. **Journal of Orthopaedic Translation**, v. 5, p. 9–15, 2016.

PERSAUD-SHARMA, D.; BUDIANSKY, N. In Vitro Degradation Behavior of Ternary Mg-Zn-Se and Mg-Zn-Cu Alloys as Biomaterials. v. 193, n. 1, p. 118–125, 2011.

SILLEKENS, W. H.; BORMANN, D. 13 – Biomedical applications of magnesium alloys. **Advances in Wrought Magnesium Alloys**, p. 427–454, 2012.

SONG, G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. **Corrosion Science**, v. 49, p. 1696–1701, 2007.

SONG, G. L. **1 - Corrosion behavior and prevention strategies for magnesium (Mg) alloys**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2013.

STAIGER, M. P. et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. **Biomaterials**, v. 27, n. 9, p. 1728–1734, 2006.

SZABO, L. Stents open clogged arteries of 1M Americans annually. **USA Today**, 2013.

THOMAS, S. et al. Corrosion mechanism and hydrogen evolution on Mg. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 19, n. 2, p. 85–94, 2015.

VERISSIMO, N. C. et al. The effects of Zn segregation and microstructure length scale on the corrosion behavior of a directionally solidified Mg-25 wt%Zn alloy. **Alloys and Compounds**, v. 723, p. 649–660, 2017.

VIRTANEN, S. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility. **Materials Science and Engineering B**, v. 176, p. 1600–1608, 2011.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1ª Edição/ ed. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2013.

ZENG, R. et al. Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 8, p. 3–14, 2008.

ZENG, R. et al. Corrosion of an extruded magnesium alloy ZK60 component - The role of microstructural features. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 13, p. 4462–4469, 2011.

ZENG, R. et al. Corrosion and characterisation of dual phase Mg – Li – Ca alloy in Hank ' s solution : The influence of microstructural features. **Corrosion Science**, v. 79, p. 69–82, 2014.

ZHEN, Z.; XI, T. F.; ZHENG, Y. F. A review on in vitro corrosion performance test of biodegradable metallic materials. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 23, n. 8, p. 2283–2293, 2013.

ZHENG, Y. F.; GU, X. N.; WITTE, F. Biodegradable metals. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 77, p. 1–34, 2014.