

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Biomateriais: Correlação entre as propriedades eletrônicas do filme passivo e a resistência à corrosão do aço inoxidável ABNT NBR ISO 5832-1

Eurico F. Pieretti^a, Tomaz P. Leivas^b, Isolda Costa^c

Abstract

This study aims to evaluate the effect of two marking techniques of metallic implants on the corrosion resistance of the austenitic stainless steel ABNT NBR ISO 5832-1. This is one of the most widely used materials in Brazil for prosthesis fabrication. For this study, samples of this steel, marked either with laser or mechanical marking techniques, were prepared for corrosion evaluation by electrochemical methods. The electrochemical tests performed consisted of corrosion potential monitoring as a function of time, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), evaluation of the passive film electronic properties via Mott-Schottky approach, and cyclic potentiodynamic polarization measurements at the temperature of 37 °C. The electrolyte used was a Phosphate Buffered Saline Solution (PBS) pH 7.4. The electrochemical tests indicated that the laser marking type increased the pitting corrosion susceptibility due to modification in the characteristics of the passive film compared to the mechanical marking.

Keywords: Biomaterials, Stainless steel, Implants, Corrosion resistance.

Resumo

Este trabalho tem o objetivo de avaliar o efeito de duas técnicas de marcação de implantes metálicos na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico ABNT NBR ISO 5832-1, um dos materiais mais utilizados no Brasil na fabricação de próteses. Para este estudo foram preparadas amostras do referido aço marcadas com técnicas de marcação mecânica e à laser e, sem nenhum tipo de marcação. Os ensaios eletroquímicos realizados constaram de monitoramento do potencial de corrosão em circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), determinação das propriedades eletrônicas do filme passivo via abordagem de Mott-Schottky e, medidas de polarização potenciodinâmica cíclica, à temperatura de 37°C. O eletrólito utilizado foi uma Solução Salina de Fosfato Tamponada (PBS) de pH de 7.4. Os ensaios eletroquímicos indicaram que a marcação do tipo laser aumenta a susceptibilidade à corrosão por pite ao alterar significativamente as características do filme passivo, quando comparada à marcação mecânica.

Palavras-chaves: aço inoxidável, biomateriais, implantes, resistência à corrosão

^a Engenheiro de Materiais, mestrando - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (IPEN/CNEN-CCTM)

^b Engenheiro Mecânico - Instituto de Ortopedia e Traumatologia (IOT/HCFMUSP)

^c Ph.D., Pesquisadora Titular do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (IPEN/CNEN-CCTM)

Introdução

O aumento da expectativa de vida da população e o crescente número de acidentes automobilísticos com lesões graves têm aumentado o número de cirurgias ortopédicas mundialmente. Os biomateriais substituem ou auxiliam certas partes do corpo humano para que estas possam desempenhar as suas funções adequadamente. A seleção do material a ser utilizado deve levar em consideração as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material. As principais propriedades que devem ser levadas em conta são: resistência mecânica, módulo de elasticidade, flexão e torção, resistência à fadiga, resistência à corrosão, rugosidade e permeabilidade.

Segundo Williams (1), biomaterial é qualquer substância ou combinação de substâncias, exceto fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas durante qualquer período de tempo, como parte ou como sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo. O desenvolvimento dos biomateriais mostra-se fundamentalmente importante, no sentido em que proporciona uma melhoria da qualidade de vida das pessoas, representada por um aumento na expectativa de vida e no bem estar dos pacientes.

Os materiais metálicos utilizados em implantes ou próteses são em geral materiais passiváveis e, portanto, estão sujeitos à corrosão localizada quando se encontram em contato com os fluidos corpóreos. De acordo com Lyman (2), os tipos mais comuns de corrosão observados em implantes metálicos são: galvânica, em frestas, por pite e seletiva.

Os implantes metálicos são submetidos a algumas marcações de acordo com as normas vigentes; essas marcações acabam por tornarem-se concentradores de tensões e locais em potencial para a origem de falhas que podem conduzir à fratura; além de prejudicarem a camada passiva, favorecendo o início de diversas formas de corrosão. O presente trabalho tem o objetivo de avaliar o efeito de duas técnicas de marcação, via laser e mecânica, na resistência à corrosão por pite de implantes metálicos; tomando para estudo o aço inoxidável ABNT NBR ISO 5832-1, o material mais utilizado no Brasil para a confecção de implantes ortopédicos.

Metodologia

Foram analisadas chapas laminadas do aço inoxidável austenítico ABNT NBR ISO 5832-1, atualmente o mais utilizado para a confecção de próteses ortopédicas no Brasil; com as seguintes dimensões: 17 mm x 72 mm x 1,5 mm e, de composição química obtida por espectroscopia de emissão óptica apresentada na Tabela 1, marcadas por técnica mecânica e via raios laser. Para efeito de comparação, também foram analisadas amostras do referido aço sem marcações. O processo de marcação consistiu na gravação de algarismos oito, de modo a cobrir a maior área superficial possível, deixando livres de marcações as bordas das chapas, a fim de possibilitar a análise da área adjacente à gravação. A marcação é comumente utilizada como identificação futura do material de implante.

Tabela 1. Composição química do aço estudado (% em massa).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe
0,023	0,378	2,09	0,026	0,003	18,32	2,59	14,33	Bal

A caracterização da resistência à corrosão do aço estudado com dois tipos de marcações, à laser e mecânica, bem como o material sem marcações, com acabamento superficial de lixamento e polimento foi realizada por métodos eletroquímicos. Os ensaios realizados consistiram no monitoramento do potencial de corrosão em circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização potenciodinâmica cíclica, e ensaios que utilizaram a técnica Mott-Schottky para determinação das propriedades eletrônicas do filme passivo. Os ensaios foram realizados em solução salina de fosfato tamponada (PBS), de pH 7,4, segundo a norma ABNT NBR 15613-2:2010 (3), meio que simula a composição dos fluidos corpóreos. A cuja composição química desta solução é mostrada na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2. Composição química (g/L) da solução salina de fosfato tamponada (PBS).

NaCl	KCl	Na ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄
8,0	0,2	1,15	02

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em um equipamento Gamry PCI4/300 utilizando células de três eletrodos, consistindo em um eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo (fio de Pt com área igual a 2,0 cm²) e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (3M), monitorando-se inicialmente o potencial de corrosão em circuito aberto por dezessete horas e, em seguida, realizando-se os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e, utilizando-se a abordagem de Mott-Schottky para se caracterizar as propriedades eletrônicas do óxido, em seguida, polarizando-se as amostras do aço inoxidável austenítico ABNT NBR ISO 5832-1 em solução à temperatura de 37 °C, que corresponde à temperatura corpórea. A velocidade de varredura utilizada foi de 0,167mV/s.

As propriedades eletrônicas do filme passivo foram determinadas por meio da técnica de Mott-Schottky. As medidas de capacitância foram realizadas a 1 kHz. A polarização foi aplicada a passos sucessivos de 50 mV (Ag / AgCl) (3M) na direção catódica a partir de 500 mV (Ag / AgCl) (3M) para -1000 mV (Ag / AgCl 3M).

As análises microestruturais do aço, antes e após as polarizações, foram obtidas via microscopia ótica, eletrônica de varredura (MEV) e microsonda EDAX para análise espectrométrica de raios-X. As amostras foram preparadas e analisadas após ataque por água régia ou ácido oxálico.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta diagramas de Nyquist para os três tipos de superfície mostrando impedâncias elevadas associadas a estas, mas a menor impedância associada à superfície marcada à laser. Os resultados de EIE foram apoiados pelas curvas de polarização como mostra a Figura 2. A menor resistência à corrosão por pite foi associada com as amostras com marcações à laser; isto é explicado pelo efeito térmico do processo de marcação via laser

sobre a homogeneidade da microestrutura do aço inoxidável, o que acaba por diminuir o potencial de quebra da película passiva. A marcação à laser ocorre por fusão da superfície, a fim de produzir a imagem desejada, neste caso, o número oito. As marcações executadas por técnica mecânica também implicaram em diminuição da resistência à corrosão por pite do referido aço, quando comparadas ao aço sem gravações; embora de forma não tão acentuada como no caso do laser. No caso da marcação mecânica o efeito não é térmico, mas de deformação, que pode ser considerada equivalente a defeitos na superfície, e os resultados mostraram que estes também diminuem a resistência à corrosão por pite.

A região afetada pelo laser apresenta rugosidade típica de estruturas brutas de fusão, como pode ser observado nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme as Figuras 3 (a) a (c) mostram. Estas imagens também mostram que a região central do algarismo oito é a mais afetada, por ser um local onde o feixe de raios laser incide duas vezes, tornando a região duplamente afetada pelo calor.

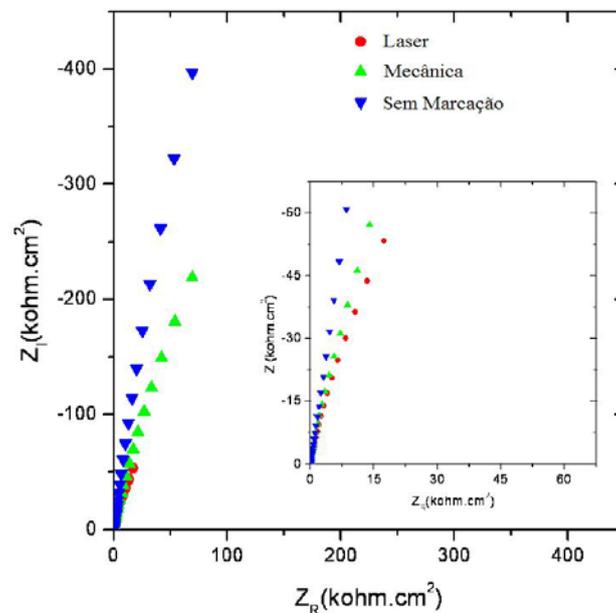


Figura 1. Diagramas de Nyquist do aço inoxidável ABNT NBR ISO 5832-1 não marcado e marcado via laser e mecanicamente.

Os potenciais de pite para as amostras com marcação a laser são da ordem de 0,6 V enquanto que para aquelas com marcações mecânicas, da ordem de 1,2 V, este último próximo do potencial da reação de evolução do oxigênio (r.e.o). Neste caso, a observação da superfície via MEV, após ensaio de polarização, evidenciou a presença de grande número de pites de corrosão, comprovando que o aumento de corrente foi causado pela quebra localizada do filme passivo, como apresentado nas Figuras 3 (a) e (b) e 4.

Antes da quebra, são observadas densidades de corrente, da ordem de 10^{-6} a 10^{-7} ($A\ cm^{-2}$), para as três condições testadas, as quais são típicas de materiais passivos.

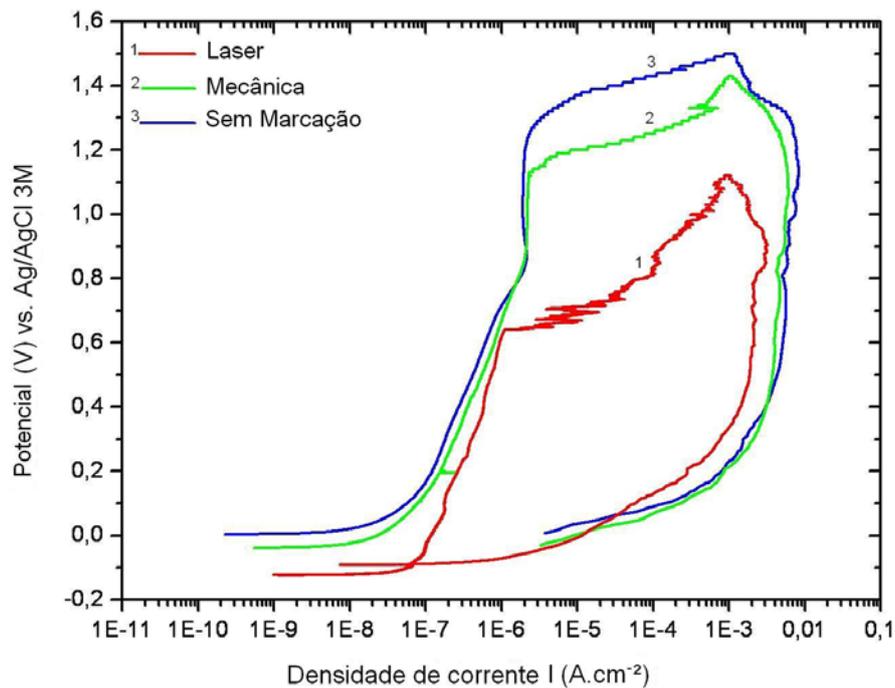


Figura 2. Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço inoxidável austenítico ABNT NBR ISO 5832-1 sem marcação e com marcações mecânicas e à laser em solução salina de fosfato tamponada.

Os pites nas amostras com marcação mecânica foram associados à região da marcação, porém em diferentes regiões desta, enquanto que nas amostras com marcação a laser, o maior número de pites ocorreu preferencialmente na região central do oitão, onde o laser passou duas vezes.

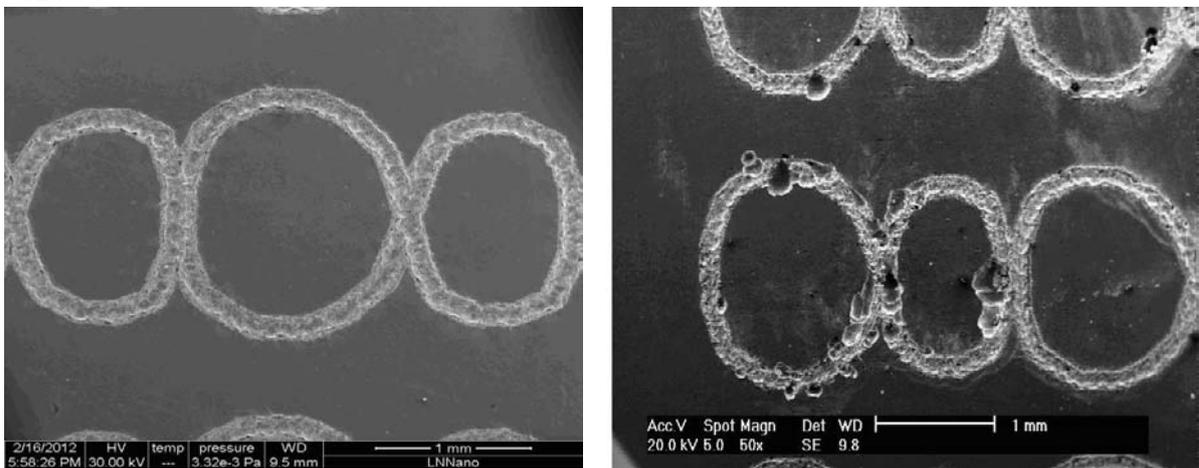


Figura 3 (a). Marcação do aço inoxidável austenítico ABNT NBR ISO 5832-1 via laser, antes do ensaio de polarização cíclica; (b) após ensaio de polarização cíclica.

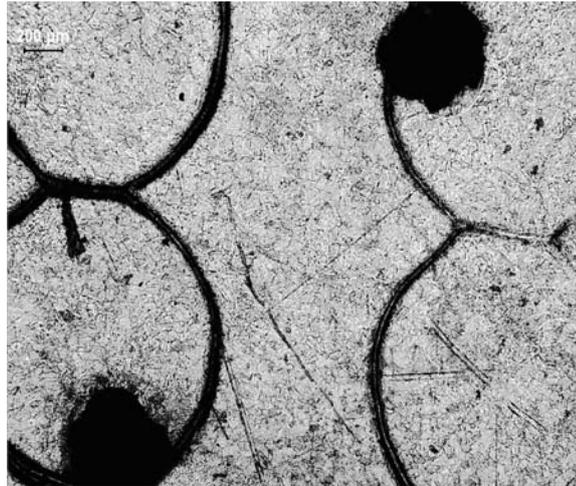


Figura 3 (c). Microscopia ótica do aço inoxidável austenítico ABNT NBR ISO 5832- 1 com marcação mecânica, após ensaio de polarização cíclica.

Os resultados de Mott-Schottky são apresentados como o inverso do quadrado da capacitância (C) que é função do potencial (E), conforme indicado na equação abaixo. (4, 5)

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_q} \left(E_{FB} - E + \frac{kT}{e} \right),$$

onde C é a capacitância da interface filme passivo / eletrólito, E é o potencial aplicado, ε é a constante dielétrica da película passiva, ε_0 é a permissividade do vácuo, N_q é a densidade de doadores ou aceitadores para a dopagem de um semiconductor do tipo-n ou do tipo-p, respectivamente, q é a carga elementar, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e E_{FB} é o potencial de banda plana. Para os aços inoxidáveis, é frequentemente assumido que o comportamento semiconductor reflete o caráter duplex de filmes de sua superfície, com uma região interna formada essencialmente de Cr_2O_3 e uma região exterior composta principalmente de Fe_2O_3 . A inclinação positiva revela um comportamento eletroquímico de um semiconductor do tipo-n, que é característica de Fe_2O_3 ; a inclinação negativa é típica de um semiconductor do tipo-p, e está relacionada com a predominância da presença de Cr_2O_3 (6-8).

A Figura 4 mostra os resultados da técnica de Mott-Schottky para o aço inoxidável analisado com a finalidade de determinar as propriedades eletrônicas do filme passivo. A análise dos diagramas de Mott-Schottky evidencia características eletrônicas do filme passivo dependentes do tipo de marcação usado. Esta figura indica características bem diferentes entre a amostra marcada via laser e a marcação mecânica. Tanto para esta última como para as amostras sem marcações, o formato dos gráficos de Mott-Schottky são muito similares, apenas com diferenças na inclinação positiva deste, referente às características de óxido do tipo-n. Estes dois últimos tipos de superfície apresentaram comportamento similar, apenas com diferenças marcantes na inclinação positiva das curvas. A marcação à laser resultou em gráficos muito diversos dos comumente obtidos para aços inoxidáveis em meios que simulam os fluidos fisiológicos. Observa-se grande variação no potencial de banda plana, que no caso da marcação à laser ocorreu em potenciais da ordem de -0,2 V, enquanto para a marcação a laser ou sem marcação, este foi da ordem de -0,5 V. Nota-se também a presença de dois picos para amostras com marcação a laser.

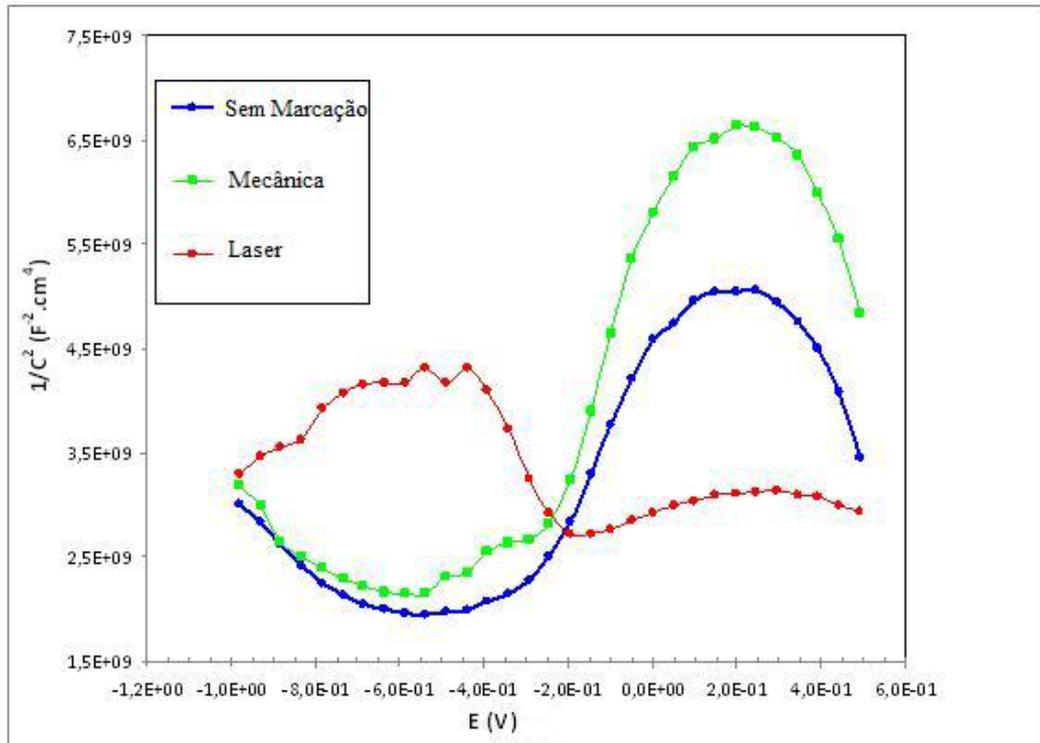


Figura 4. Diagramas de Mott-Schottky para amostra de aço inoxidável marcada à laser, não marcada e mecanicamente marcada, medidos em solução salina de fosfato tamponada (PBS), a 37 ° C.

Na faixa de potenciais entre -1 V e -0,5 V, enquanto a inclinação para as amostras com marcação mecânica ou sem marcação é negativa, para amostras com marcação a laser, a inclinação nesta faixa de potencial é positiva e associada ao comportamento de um semicondutor do tipo-n. Este resultado sugere que na faixa de potenciais mais baixos, tem-se a manifestação das características eletrônicas de um semicondutor do tipo-n para a marcação à laser, enquanto para os outros dois tipos de superfície, marcação mecânica e sem marcação, a de um semicondutor do tipo-p.

É importante salientar que os resultados apresentados na Figura 4 foram reprodutíveis, sendo observadas as mesmas tendências nas seis vezes em que o ensaio foi realizado. Além de causar variação no potencial de banda plana, de sugerir a presença da contribuição de um terceiro óxido, no caso do tipo-n, a marcação a laser causou mudanças em ambas as inclinações, negativa e positiva, ou seja, modificação nas propriedades eletrônicas dos dois tipos de semicondutor, os do tipo-n e do tipo-p, normalmente observados nos filmes passivos de aços inoxidáveis. Vale ressaltar que a marcação a laser resulta em altas temperaturas localizadas, e estas podem alterar significativamente a composição química da superfície, localizadamente.

As Figuras 5 e 6 mostram as densidades de aceitadores e receptores de cargas, respectivamente, estimadas levando-se em consideração apenas as inclinações anteriores e posteriores ao potencial de banda plana para as três condições testadas. Para um mesmo período de imersão, a concentração de aceitadores de carga no filme passivo das amostras com marcação mecânica é maior do que para as demais superfícies. Isto indica que os defeitos mecânicos afetam significativamente a camada de óxido mais interna, no caso a rica em cromo. Os valores de densidade de dopantes, neste último caso da ordem de 10^{22} cm^{-3} são

superiores à concentração de dopantes encontrada na literatura para este tipo de aço, que é de 10^{20} cm^{-3} a 10^{21} cm^{-3} . De forma inesperada, a densidade de aceitadores no filme sobre a amostra gravada à laser, foi sempre inferior à das amostras sem marcações.

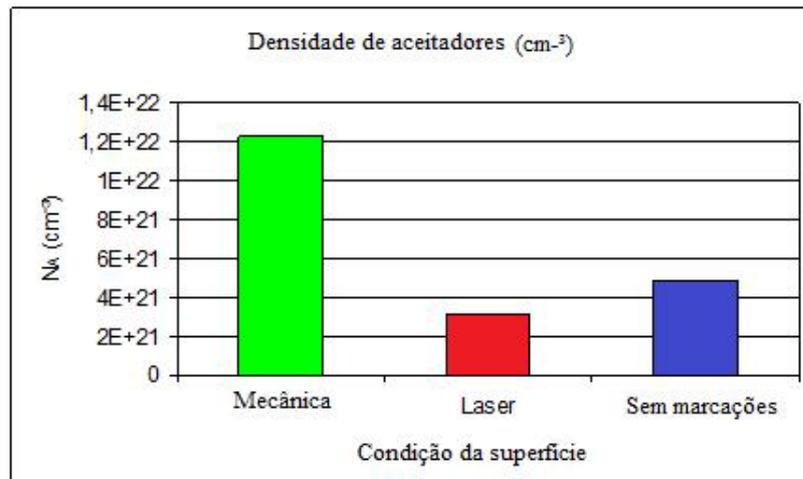


Figura 5. Densidade de aceitadores de cargas para amostras de aço inoxidável marcada à laser, não marcada e mecanicamente marcada, medidos em solução salina de fosfato tamponada (PBS), a 37°C .

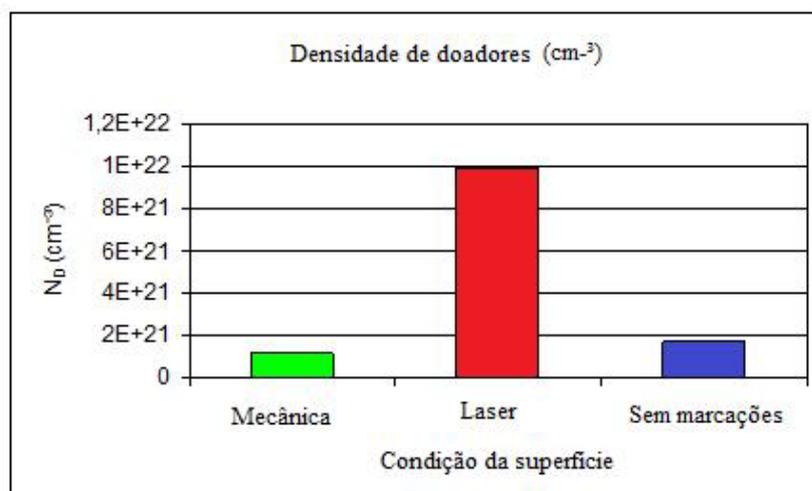


Figura 6. Densidade de doadores de cargas para amostras de aço inoxidável marcada à laser, não marcada e mecanicamente marcada, medidos em solução salina de fosfato tamponada (PBS), a 37°C .

A Figura 6 mostra que a concentração de doadores de carga, associado a um semiconductor tipo-p é muito maior para as amostras marcadas a laser. Este resultado indica que os defeitos nesta camada são provavelmente responsáveis pela maior susceptibilidade à corrosão localizada observada neste tipo de superfície. Esta tem sido relacionada com a camada mais externa do óxido, rica em níquel e ferro. O óxido externo, sendo mais defeituoso, favorece o transporte iônico através desta camada do filme, favorecendo a quebra da camada interna e o processo de corrosão por pite que se propaga autocataliticamente. Fica evidente dos resultados apresentados que a técnica de Mott-Schottky é bastante sensível às modificações causadas pelas marcações à laser e mecânica, mostrando-se ser indicada para o estudo dos efeitos destas marcações.

Conclusões

Os resultados do presente trabalho permitem concluir que a técnica de marcação a laser de biomateriais metálicos tem efeito deletério na resistência à corrosão localizada, aumentando a susceptibilidade à corrosão por pite. A marcação à laser altera as características do filme passivo, revela sulcos na superfície, causa o arrancamento de grãos e, estas contribuem para a diminuição na resistência à corrosão localizada do biomaterial. A técnica Mott-Schottky mostrou-se bastante sensível para identificar o efeito do tipo de gravação na resistência à corrosão por pite. Isto se deve ao fato de esta identificar as propriedades eletrônicas do filme passivo.

Referências bibliográficas

- (1) Williams, D.F., Corrosion of Implant Materials, p. 237-266, 1976
- (2) Lyman, D.J., SEARE Jr, W.J., Biomedical Materials in Surgery, p. 415-433, 1974
- (3) ABNT NBR 15613-2: 2010, Implantes para cirurgia – Resistência à corrosão Parte 2: Determinação de suscetibilidade à corrosão de pequenos componentes – Medida de polarização potenciodinâmica cíclica.
- (4) M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, M.G.S. Ferreira, Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements, *Electrochimica. Acta*, v.44, pp.2473-2481, 1999.
- (5) L.V. Taveira, M.F. Montemor, M. Da Cunha Belo, M.G. Ferreira, L.F.P. Dick, Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott–Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L, *Corrosion Science*, v. 52, pp.2813–2818, 2010.
- (6) N.E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1809.
- (7) N.E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3821.
- (8) P. Schmuki, H. Böhni, J.A. Bardwell, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1705.