

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).

Avaliação da resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico ASTM F-138 utilizado na fabricação de implantes ortopédicos

Ferdinando M. R. Borges^a, Auro A. Tanaka^b, Silvio R. F. Batista^c

Abstract

The resistance to localized corrosion of ASTM F-138 austenitic stainless steel, which is widely used in biomedical applications, was investigated by using potentiodynamic polarization technique in sodium chloride (NaCl) 9000 mg/L solutions, at 27, 37 and 41 °C. The anodic polarization curves demonstrated that the solution temperature influences the corrosion resistance and the susceptibility to pitting increased as the temperature increased. Nevertheless, the ASTM F-138 stainless steel displayed good corrosion behavior at these temperatures.

Keywords: ASTM F-138, biomaterials, anodic polarization, localized corrosion.

Resumo

A resistência à corrosão localizada do aço inoxidável austenítico ASTM F-138 o qual é frequentemente usado em várias aplicações biomédicas foi investigado neste estudo através da técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica em solução eletrolítica de cloreto de sódio (NaCl) 9000 mg/L, nas temperaturas de 27 °C, 37 °C e 41 °C. As curvas de polarização anódica potenciodinâmica demonstraram que a temperatura influenciou a resistência à corrosão e a susceptibilidade a corrosão por pite aumentou quando a temperatura aumentou. Contudo, o aço inoxidável ASTM F-138 exibiu bom comportamento de corrosão nestas temperaturas.

Palavras-chave: ASTM F-138, biomateriais, polarização anódica, corrosão localizada.

Introdução

Os implantes são materiais (poliméricos, cerâmicos, metálicos ou compósitos) que são colocados no interior do corpo humano com objetivos específicos de corrigir deformidades ósseas, melhorar o funcionamento de um órgão ou parte do corpo, tratar de problemas congênitos como anormalidades faciais, substituir uma parte do corpo que tenha sofrido avaria e ajudar no processo de cicatrização de tecidos e de osseointegração. Os implantes

^a Mestre, Engenheiro Mecânico – IFMA

^b DSc, Químico – UFMA

^c DSc, Engenheiro Mecânico – IFMA

metálicos podem ser temporários, com tempo estipulado para sua retirada ou substituição, e permanentes que ficam para sempre no corpo humano. Nos dois casos, os implantes devem suportar aos esforços mecânicos (fadiga, compressão, tração e flexão), ter boa resistência à corrosão em contato com os fluidos corpóreos ricos em íons cloretos e não provocar rejeição.

Atualmente, o aço inoxidável austenítico ASTM F-138 (classe especial do aço AISI 316L para aplicações médicas) é o metal mais utilizado para implante ortopédico, por conciliar boas propriedades biomateriais, tais como: biofuncionalidade (habilidade de desempenhar a função requerida) e biocompatibilidade (compatibilidade do material com o corpo). Em adição, este aço tem baixo custo em relação a outros materiais metálicos utilizados para implantes. A Figura 1 mostra alguns exemplos de implantes ortopédicos metálicos⁽¹⁾.

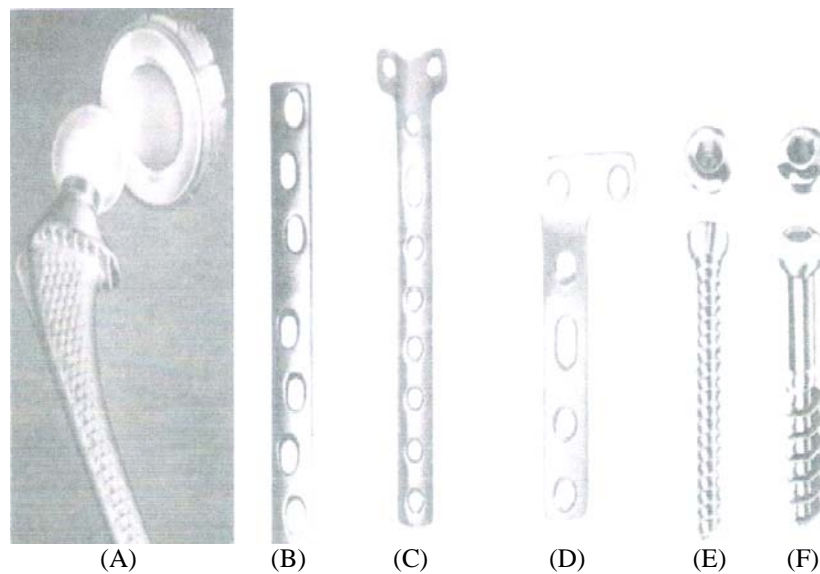


Figura 1 – a) implante total de quadril; b) placa de compressão de osteossíntese; c) placa de compressão em T; d) placa de compressão em L; e) parafuso para osso cortical; f) parafuso para osso esponjoso⁽¹⁾

Embora, o aço inoxidável ASTM F-138 seja um material para implante de caráter temporário, no máximo dez anos, devido a diminuição na sua resistência mecânica e tornar-se susceptível à corrosão localizada, principalmente no estado recozido, quando este aço é conformado a quente há melhoras nestes aspectos. Assim, empresas, institutos e universidades acentuam esforços no desenvolvimento de pesquisas científicas com objetivo de melhorar o comportamento deste metal no interior do corpo humano. Algumas pesquisas estão sendo feitas com revestimento destes implantes com hidroxiapatita, que é um material que possui propriedades osteocondutivo e osteointegração, ou seja, capacidade de adsorver e/ou absorver as moléculas do tecido ósseo⁽²⁾.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico ASTM F-138 em uma solução similar aos fluidos corpóreo, 9000mg/L de cloreto de sódio (NaCl), e nas temperaturas ambiente de 27 °C, corpórea normal de 37 °C e no estado febril de 41 °C.

Materiais e métodos

O material sob estudo é o aço inoxidável austenítico ASTM F-138, que é extensivamente utilizado na fabricação de implantes ortopédicos. A Tabela 1 mostra a composição química nominal dos elementos constituintes deste aço em porcentagem de peso. As curvas de polarização cíclicas foram obtidas de acordo com a norma ASTM G 61⁽³⁾, para medida da resistência à corrosão localizada por pite. As amostras foram solubilizadas a 1100 °C por 1 h seguida de resfriamento em água e preparadas com uma superfície que fica em contato com a solução eletrolítica medindo 1 cm². Os testes de corrosão foram conduzidos em uma solução eletrolítica de cloreto de sódio (NaCl) 9000 mg/L, a temperaturas de 27 °C, 37 °C e 41 °C de acordo com a norma ASTM F 2129⁽⁴⁾. Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos, como recomendado pela norma ASTM G 61⁽³⁾: um eletrodo de referência de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂), um contra-eletrodo de platina (Pt) e o eletrodo de trabalho (amostra). A Figura 2 mostra o sistema eletroquímico utilizado para a realização dos testes de corrosão. O eletrodo de trabalho foi imerso 10 min antes da varredura do potencial a 1 mV/s.

Tabela 1 – Composição química nominal do aço ASTM F-138 (em % de massa)

Cr	Ni	Mn	Si	Mo	C	Nb	N	Fe
17,40	14,10	1,74	0,52	2,08	0,01	-	-	Bal.

Resultados e discussão

A Figura 2 mostra a microestrutura do aço inoxidável austenítico ASTM F-138 na condição solubilizada. Observa-se uma microestrutura formada unicamente por austenita- γ (100%) sem presença de ferrita- δ , altamente indesejável em materiais para aplicações ortopédicas, devido ela ser ferromagnética, e sem fases intermetálicas tais como sigma (σ), chi (χ) e Laves (η) e de carbonetos ($M_{23}C_6$ e M_6C), favorecidas pela rejeição do Cr e do Mo pela matriz austenítica a elevadas temperaturas⁽⁵⁾. Assim, este resultado microestrutural sugere que o aço ASTM F-138 no estado solubilizado apresenta as características desejáveis para aplicação em implantes ortopédicos. A Tabela 2 lista as temperaturas de precipitação e composição química das fases sigma (σ), chi (χ) e Laves (η)^(5, 6).

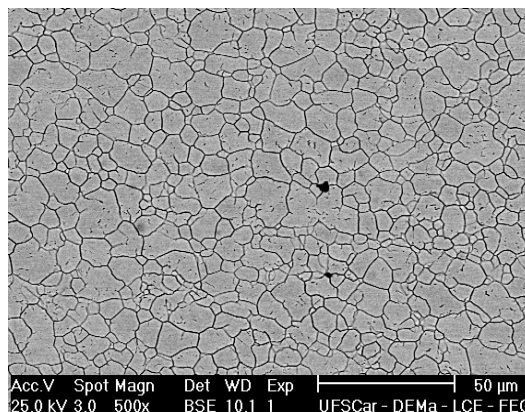


Figura 2 – Microestrutura do aço ASTM F-138 no estado solubilizado

Tabela 2 – Temperatura de precipitação e composição das fases sigma (σ), chi (χ) e Laves (η)^(5, 6)

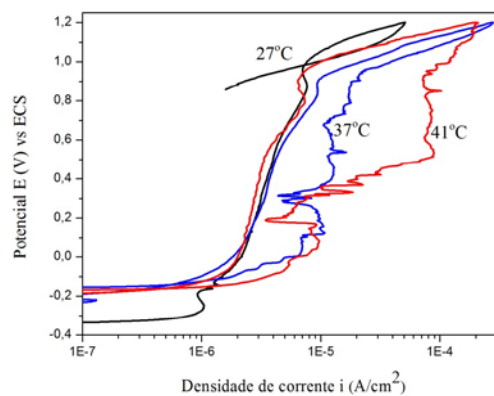
Fase	Estrutura	Temp. de precipitação (°C)	Composição química (% de peso)			
			Fe	Cr	Mo	Ni
Sigma (σ)	Tetragonal	650°C–950	55	29	11	5
Chi (χ)	Cúbica	600°C–700	52	21	22	5
Laves (η)	Hexagonal	600°C–850	38	11	45	6

Entretanto, quando o aço inoxidável é deformado a quente, em torno de 600°C, a precipitação da fase (σ) afeta drasticamente sua ductilidade⁽⁷⁾. O tempo de “incubação” para precipitação da fase σ depende dos teores de Cr e Mo e da temperatura. Segundo Martins e Bonavina⁽⁷⁾, em altas temperaturas (900°C), partículas de fase são realinhadas na direção do cisalhamento durante a deformação. E por ser uma fase muito dura e frágil, a fase compromete a tenacidade ao impacto e a resistência à corrosão da liga metálica. Isto sugere que a fabricação de implantes ortopédicos com o aço ASTM F-138 não deve ser pelo processo de deformação a quente.

A fase chi (χ) também pode precipitar nos contornos de grãos^(7, 8), e depois se transformar em fase sigma⁽⁹⁾, comprometendo assim, as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do aço.

A fase de Laves (η) também é prejudicial aos aços inoxidáveis contendo molibdênio, devido esta fase possuir em sua composição estequiométrica (Fe_2Mo) o elemento Mo essencial na resistência à corrosão da liga.

A Figura 3 mostra as curvas de polarização anódica das amostras ensaiadas em solução eletrolítica de cloreto de sódio (NaCl) 9000 mg/L a temperaturas de 27 °C, 37 °C e 41 °C. As três curvas são similares, mas exibem algumas diferenças nas regiões de alto potencial. No potencial de pite (E_P), onde ocorre a transpassivação devido o rompimento do filme passivo, um acentuado aumento é observado ocorrer na densidade de corrente devido o rompimento do filme passivo, e no laço de histerese, o qual está relacionado com a susceptibilidade ao pite (S_P). A Tabela 3 lista os valores dos potenciais de pite (E_P).



**Figura 3 – Curvas de polarização anódica:
Temperaturas 27 °C, 37 °C e 41 °C**

Tabela 3 – Valores dos potenciais de pite

Parametro	Temperatura (°C)		
	27	37	41
E_p (mV)	980,0	940,0	908,0

Observa-se que o aumento da temperatura diminui o potencial de pite (E_p) e aumenta a susceptibilidade ao pite (S_p). Isto ocorre, porque a temperatura diminui a solubilidade do oxigênio. E, como o oxigênio é uma espécie fundamental na formação, crescimento e estabilidade do filme passivo, sua baixa solubilidade compromete bastante a capacidade protetora e a integridade do filme, reduzindo a resistência elétrica segundo Szklarska-Smialowska⁽¹⁰⁾, e permitindo maior difusão iônica segundo Frankel⁽¹¹⁾. Conseqüentemente, um filme formado em uma solução de mais baixa temperatura, é mais resistente e protetor do que um filme formado em uma solução de mais alta temperatura. Em adição, o aumento da temperatura, favorece a quebra de passividade devido a competitividade de adsorção entre os íons cloretos e o oxigênio e da maior pressão e densidade de carga destes íons sobre o filme passivo segundo Macdonald⁽¹²⁾.

A micrografia da Figura 4 mostra a microestrutura aço inoxidável austenítico ASTM F-138 após os testes de corrosão. Observa-se que o processo de corrosão é unicamente pite com morfologia larga e de profundidade superficial, de acordo com a classificação da norma ASTM G 46⁽¹³⁾, e nucleado e crescido a partir do potencial de pite, como indicam as curvas de polarização. Os pites foram observados está distribuídos em pontos bem discretos da microestrutura, sugerindo que o filme passivo tem uma formação uniforme de óxidos sobre a microestrutura. Segundo Uhlig⁽¹⁴⁾, embora o metal tenha maior afinidade pelo oxigênio, a potenciais mais altos a adsorção de íons cloretos é favorecida em certas regiões sobre a superfície do metal. Em sua aproximação termodinâmica para estudos de mecanismos de formação de pites, Vermilyea⁽¹⁵⁾, explica que o potencial de formação de pites é aquele potencial no qual há um equilíbrio entre o cloreto e o óxido metálicos.

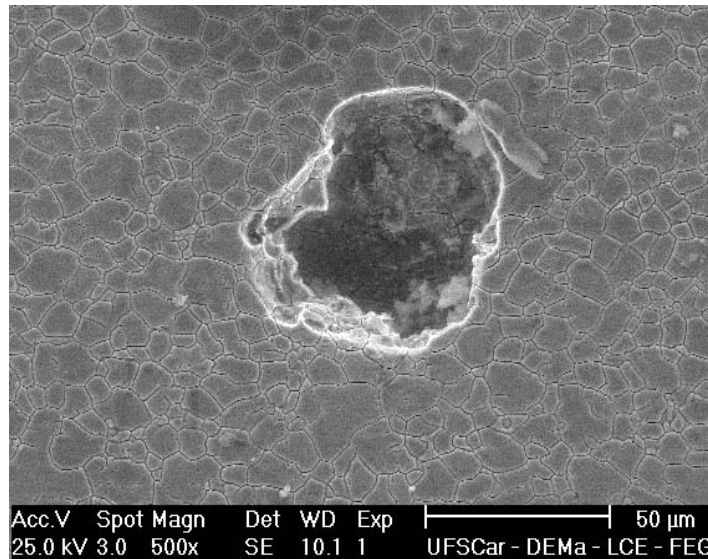


Figura 4 – Microestrutura mostrando pite após testes de corrosão

Conclusões

O efeito da temperatura é aumentar a susceptibilidade à corrosão por pite bem como diminuir os potenciais de pite.

O processo de corrosão é notado ocorrer a altos potenciais (em torno de 940,0 mV), caracterizado pelo acentuado aumento da densidade de corrente no potencial de transpassivação.

A microestrutura solubilizada do aço ASTM F-138, exibiu excelentes propriedades de resistência à corrosão.

Referências bibliográficas

- 1) ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais – Fundamentos e Aplicações**. Cultura Médica, 2006. 538 p.
- 2) OSSA, C. P. O.; ROGERO, S. O.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Cytotoxicity study of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on high nitrogen austenitic stainless steels. **Journal of Materials Science: Mater Med**, v. 17, p. 1095-1100, 2006.
- 3) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING ANA MATERIALS. G 61. Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys. 1991. vol. 03.02. p. 223-227.

- 4) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. F 2129. Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements to determine the corrosion susceptibility of small implant devices. 2008. vol. 13.01. p. 1-7.
- 5) SEDRICKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steel**, New York: Wiley-Interscience Publications, 2 ed. 1996. 437 p.
- 6) WELDING RESEARCH SUPPLEMENT 1982, p. 13s -21s.
- 7) MARTINS, M.; BONAVINA, L. F. Efeito da Temperatura na Microestrutura do Aço ASTM A890 Gr6A. In: 58º Congresso anual da ABM. Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- 8) PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos – Microestrutura e Propriedades**. Hemus Editora, São Paulo, Brasil, 1994. 170 p.
- 9) SOKEI, C. R.; FARIA, E. B.; TOKIMATSU, R. C.; FERREIRA, I. Análise das Partículas de Segunda Fase no Aço Inoxidável Austenítico de Alto Nitrogênio Iso 5832-9. In: VII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, São Paulo-SP, Brasil, 2004;
- 10) SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film. **Corrosion Science**, v. 44, p. 1143-1149, 2002.
- 11) FRANKEL, G. S. Pitting corrosion of metals; a summary of the critical factors. 2002.
- 12) MACDONALD, D. D. Passive and active breakdown. http://ce.eng.usf.edu/research_labs/corrosion/pg73.html
- 13) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G 46: Standard practice for examination and evaluation of pitting corrosion. 1986. Vol. 03.02. p. 166-171.
- 14) Uhlig, H. H. Corrosion and corrosion control. New York. John Wiley. 1971.
- 15) Vermilyea, D. Journal of the electrochemical society. New Jersey. 118, 529, 1971.