

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Caracterização Microestrutural e Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Austeníticos utilizados em aplicações como Biomateriais

Ely Wagner Ferreira Sabará^a, Alysson Helton Bueno^b

Abstract

In this work the electrochemical behavior of stainless steel ASTM F138, ASTM F1586 and ASTM F2581, with means of 0.9% NaCl solution and the simulated body fluids (SBF) was studied from the relationship between microstructure and electrochemical performance of the passive film. The steels were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Electrochemical techniques were employed anodic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Were made in the three steels microhardness tests. The steel showed corrosion potential and transpassivation different ways in the study. The ASTM F138 had the lowest potential of transpassivation and 100 mV above this potential, pitting corrosion. Under these conditions, the steels ASTM F1586 and ASTM F2581 passivated presented in 0.4 V above the potential of corrosion of ASTM F138. It was observed that the passive films have distinct characteristics depending on the steel. In order to understand the characteristics of the passive film simulation of the experimental data by means of equivalent circuits was taken.

Keywords: Austenitic Stainless Steels, Biomaterials, Microstructure, Corrosion.

Resumo

Nesse trabalho o comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis ASTM F138, ASTM F1586 e ASTM F2581, em meios de NaCl 0,9% e Solução Simuladora de Fluidos Corporais (SBF), foi estudado a partir da relação entre microestrutura e desempenho eletroquímico do filme passivo. Os aços foram caracterizados por microscopia ótica, eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). As técnicas eletroquímicas empregadas foram polarização anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Foram realizados nos três aços ensaios de microdureza Vickers.

Os aços apresentaram potencial de corrosão e de transpassivação distintos nos meios de estudo. O aço ASTM F138 apresentou o menor potencial de transpassivação e, 100 mV acima desse potencial, corrosão por pite. Nessas condições, os aços ASTM F1586 e ASTM F2581 apresentaram-se passivados em potenciais 0,4V acima do potencial de corrosão do aço ASTM F138. Observou-se que os filmes passivos têm características distintas em função do aço. No intuito de compreender as características do filme passivo foi feita a simulação dos dados experimentais por meio de circuitos equivalentes.

Palavras-chave: Aços Inoxidáveis Austeníticos, Biomateriais, Microestrutura, Corrosão.

^a Mestre, Engenheiro Metalurgista - Instituto Federal Sudeste de Minas Gerais (IFSUDESTEMG)

^b Doutor, Engenheiro Mecânico - Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ)

Introdução

Os implantes metálicos são empregados na substituição ou fixação de partes lesionadas do corpo humano, de forma temporária ou permanente, a fim de restaurar suas funções e formas. Esse procedimento não tem origem recente, a primeira aplicação data de 1895 quando Lane utilizou uma placa metálica para fixação óssea. Na atualidade, face ao aumento da longevidade e dos acidentes automobilísticos, a necessidade por biomateriais metálicos cresce anualmente. Aliados a esses fatores as cirurgias de revisão aumentam na mesma proporção, em função da vida útil dos materiais, em torno de dez a vinte anos, dependendo do material e do estilo de vida do paciente. Em razão dessas circunstâncias, a área de biomateriais metálicos tornou-se um campo vital da engenharia, com a finalidade de melhorar a qualidade de vida da população. Essa realidade motiva avanços no desenvolvimento de novos biomateriais metálicos, que em condições de uso deverão suportar as agressividades do meio onde são implantados como: corrosão, desgaste e carregamentos (1-8).

Os principais materiais metálicos empregados na fabricação de implantes ósseos são o titânio e suas ligas, ligas Cr-Co e os aços inoxidáveis austeníticos, utilizados na substituição de componentes do corpo humano lesionados. Para esse propósito, os materiais metálicos devem possuir principalmente alta resistência à corrosão, compatibilidade com o meio biológico, baixo módulo de elasticidade, resistência a desgaste e principalmente ausência de ferromagnetismo. Os aços inoxidáveis são largamente utilizados em função da boa resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas, adequada biocompatibilidade, além do baixo custo comparado aos outros materiais (1-15).

Os aços inoxidáveis austeníticos têm sido empregados largamente como biomateriais devido a sua boa conformabilidade, resistência à corrosão, resistência à fadiga e tenacidade a fratura em relação aos materiais poliméricos e cerâmicos. Por outro lado, esses materiais não possuem a mesma osseointegração que as ligas de titânio e, por essa razão, são utilizados em implantes temporários (3). Aliado a esse fator, o filme passivo formado na superfície dos aços inoxidáveis austeníticos é susceptível à corrosão localizada como pites, frestas e corrosão sob tensão. O problema vital vinculado ao uso de inoxidáveis como biomateriais é o resultado prejudicial da liberação de íons metálicos no interior do corpo humano, devido aos processos de corrosão e desgaste (4). Por esses motivos, estudá-los em meios que simulem as condições corporais são de grande valia para futuras utilizações, a fim de buscar na biocompatibilidade mecânica e biológica dos materiais metálicos (16). Nesse trabalho foram estudadas as microestruturas presente em aços que atendem às normas ASTM F138, ASTM F1586 e ASTM F2581, fabricados pela Villares Metals. O comportamento eletroquímico desses aços foi estudado através de polarização anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica em soluções NaCl 0,9% e simuladora de fluidos corporais (SBF).

Metodologia

As amostras dos três aços inoxidáveis foram previamente lixadas com lixas de carvão de silício (SiC), com granulometrias 150, 220, 320, 400, 500, 600, 1200 mesh,. Logo em seguida, foram limpas em banho ultrassônico com água destilada por 15 minutos e, posteriormente, polidas eletroliticamente em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido

fosfórico (H_3PO_4) e glicólico. O ataque eletrolítico foi realizado em solução de ácido oxálico 10% ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por 5 segundos sob um potencial de 12 volts D. C. no equipamento Lectropol-Struers, em conformidade com o procedimento da norma ASTM E 407-99. Após esses procedimentos as amostras foram analisadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura.

As curvas de polarização anódica foram obtidas com potencial de varredura iniciou no potencial de corrosão (E_{corr}) de cada aço, com uma taxa de $1,2 \text{ Vh}^{-1}$ até os potenciais de pite (E_{pite}). Nesse estudo foi considerada como faixa passiva, a região onde os valores de potencial tinham densidade de corrente inferior a 10^{-5} Acm^{-2} .

O intervalo de frequência utilizado na obtenção dos diagramas de impedância foi de 10 mHz a 100 kHz, com amplitude de perturbação de 10 mV e taxa de aquisição de 10 pontos por década. Os resultados obtidos foram simulados através do software Nova 1.9.

Os ensaios eletroquímicos, polarização anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica, foram realizados no potencial de circuito após 60 minutos de imersão das amostras nas soluções SBF e NaCl 0,9%. Essas soluções foram preparadas com reagentes de alta pureza em água destilada.

Resultados e discussão

Microscopia Ótica

Após a preparação metalográfica e ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico a 10% em massa foram observadas as microestruturas representadas na Figura 1. Na Figura 1 (a) e (b) são mostradas as micrografia óticas dos aços ASTM F138 e ASTM F1586, respectivamente. Nessas micrografias verifica-se que a presença de grãos com contornos bem delineados e com presença de maclas, característicos da fase austenítica. Nesses materiais não foram observados a presença de carbonetos e outras fases. O aço ASTM F138 tem característica principal elevado teor de níquel, elemento que atua como estabilizador da fase austenítica (17). Em relação ao ASTM F1586, o teor de níquel é menor que o ASTM F138, com maior quantidade de manganês e adição nitrogênio intersticial, esses elementos têm a finalidade de elevar a resistência à corrosão e estabilizar a microestrutura austenítica.

A micrografia do aço ASTM F2581, mostrada na Figura 1 (c), apresenta-se completamente austenítica com granulometria maior do que os aços ASTM F138 e ASTM F1586. Esse material tem como característica principal a ausência de níquel com teor de nitrogênio é inferior a 0,9%, pois a conjunção entre elevados teores de níquel e baixo nitrogênio favorece a formação de carbonetos. Por outro lado, teor de nitrogênio, acima de 0,9% favorece a formação de nitretos (Cr_2N) e porosidades, o que reduz a quantidade de cromo na matriz, ocasionando corrosão localizada e perda de ductilidade. No aço ASTM F2581, os teores de manganês e molibdênio são superiores ao dos aços ASTM F138 e ASTM F1586, que em conjunto com o elevado teor de nitrogênio atua como fortes estabilizadores da austenita, promovendo melhorias na resistência ao impacto, tenacidade à fratura e resistência corrosão. Além dessas características o nitrogênio inibe a formação da ferrita delta, que tem efeitos negativos na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas. A solubilidade do nitrogênio nos aços alto nitrogênio (ASTM F2581) é determinada pela composição química, tendo efeitos favoráveis nesse mecanismo o aumento nos teores de manganês e molibdênio, bem como a redução nos teores de níquel e carbono (6, 10, 18-30).

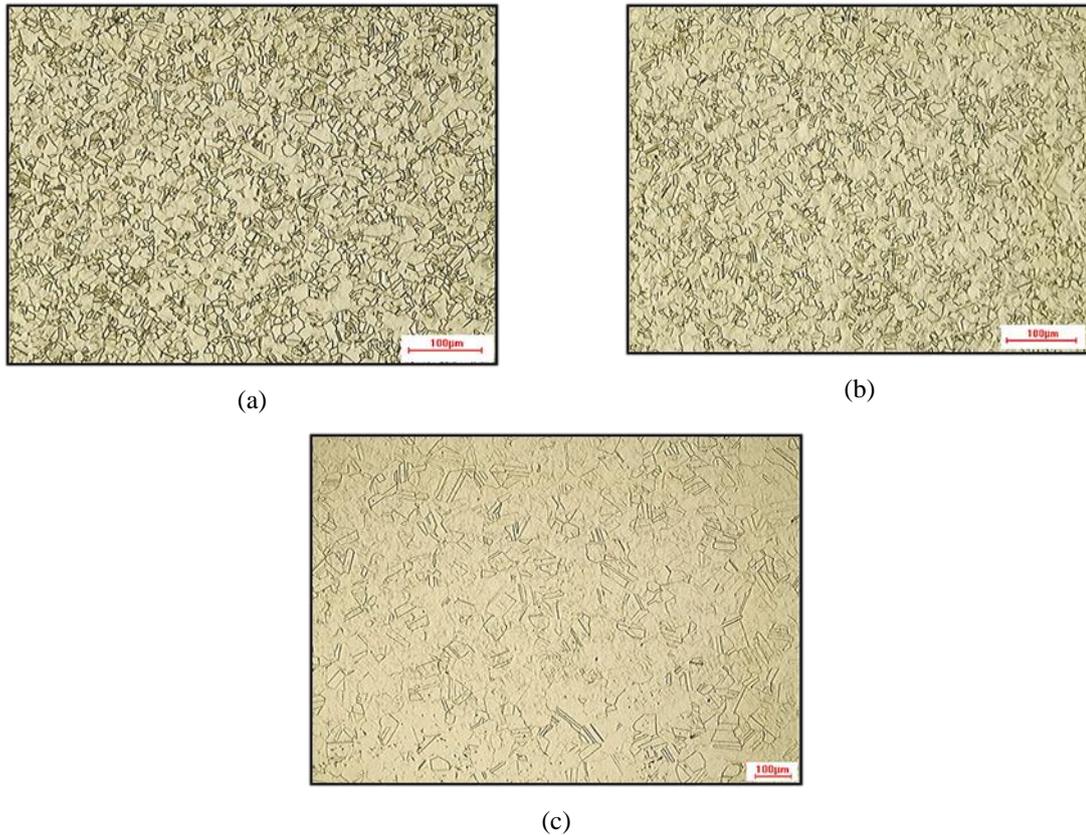


Figura 1- Micrografias óticas dos aços inoxidáveis recozidos. Ataque eletrolítico com ácido oxálico a 10%. (a) ASTM F138; (b) ASTM F1586 e (c) ASTM F2581.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens realizadas por microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários, são apresentadas na Figura 2. Essas micrografias confirmam a microestrutura austenítica, sem a presença de carbonetos e nitretos no interior ou nos contornos de grão dos aços. As microestruturas dos três aços estudados são completamente austenítica, o que os qualifica de acordo com as normas ASTM F138, ASTM F1586 e ASTM F2581. Na matriz austenítica não foram identificados carbonetos, carbonitretos e fases intermetálicas como: fases sigma e Z (3, 19). Em conformidade com a literatura, os resultados desse trabalho ratificam a ação do nitrogênio em retardar a precipitação carbonetos, fases magnéticas e fases intermetálicas como: σ , laves (η), R e χ , nos aços ASTM F1586 e ASTM F2581 (6, 9, 30).

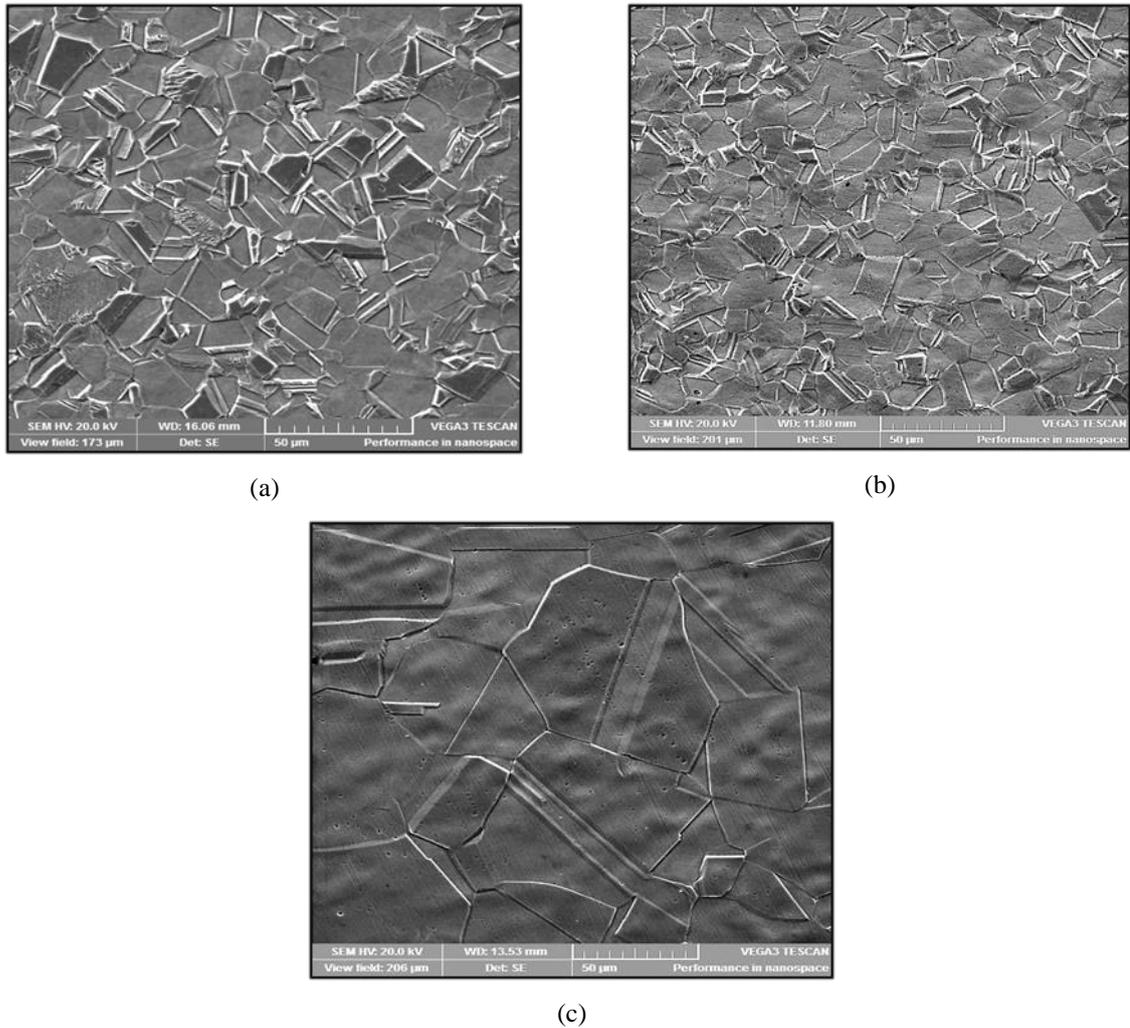


Figura 2- Micrografias de elétrons secundários dos aços inoxidáveis. Ataque eletrolítico com ácido oxálico a 10%. (a) ASTM F138; (b) ASTM F1586 e (c) ASTM F2581.

Difratometria de Raios-X

A difratometria de raios-X foi realizada na seção transversal das amostras, a mesma utilizada nos ensaios eletroquímicos, com a finalidade de confirmar as fases constatadas por microscopia ótica e de varredura, bem como detectar fases não visualizadas por essa técnica. Os difratogramas dos aços ASTM F138, ASTM F2581 e ASTM F1586, são mostrados na Figura 3. Os resultados encontrados para os aços mostram somente picos da microestrutura austenítica, não apresentando fases magnéticas como: ferrita delta, martensita induzida por deformação. Em conformidade com a literatura, as fases intermetálicas tais como Laves, sigma, Chi não foram identificadas (12, 23, 28-29, 31). Nota-se que o pico de maior intensidade é o do plano cristalino (111), que representa o plano de maior densidade da estrutura austenítica. Esses resultados confirmam a estrutura completamente austenítica, com orientação preferencial para os planos (111), ratificando as características microestruturais encontradas nas análises por microscopia ótica e eletrônica de varredura.

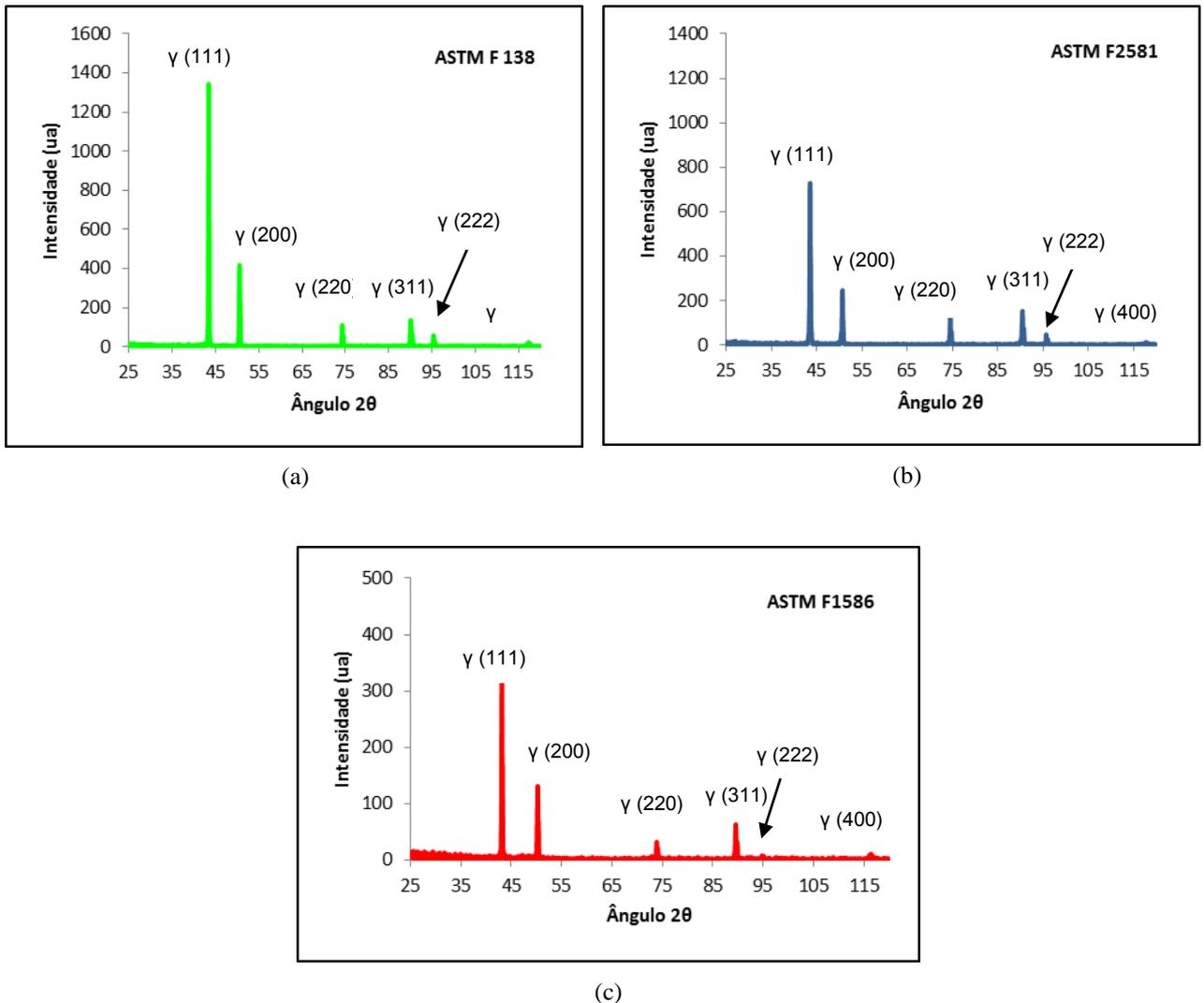


Figura 3- Difratomogramas das amostras dos aços. ASTM F138 (a); ASTM F2581 (b) e ASTM F1586 (c), com identificação dos picos da fase.

Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Anódica em solução NaCl 0,9%

As curvas de polarização anódica dos aços ASTM F138, ASTM F1586 e ASTM F2581 são mostradas na Figura 4. Essas curvas foram levantadas pelo menos três vezes, com velocidade de varredura de 0,333 mV/s. Nessa solução os aços passivaram de forma espontânea e os valores de E_{corr} encontrados são distintos: $E_{ASTM\ 2581} > E_{ASTM\ F138} > E_{ASTM\ F1586}$, esses resultados são mostrados na Tabela 1.

Analisando as curvas de polarização em solução de NaCl 0,9%, verifica-se a presença de picos de elevação da densidade de corrente, nos potenciais de 0,073, 0,010 e 0,04 V, para os aços ASTM F2581, ASTM F1586 e ASTM F138, respectivamente. Esses resultados representam alterações no filme passivo, sugerindo quebra do filme passivo devido a espessura insuficiente capaz de suportar a sobretensão. Os aços ASTM F1586 e ASTM F2581, a partir das tensões de pico até cerca de 900 mV, apresentam uma região de grande estabilidade, com baixas densidades de corrente, da ordem de $1,6\ \mu Acm^{-2}$, sugerindo

passivação secundária com maior resistência do filme passivo (32). A partir do potencial de 900 mV, os aços ASTM F1586 e ASTM F2581 apresentam elevação rápida e contínua da densidade de corrente com a sobretensão. Em relação ao aço ASTM F138, a densidade de corrente permaneceu em torno de $1,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ até o potencial de aproximadamente 600 mV, acima desse valor a densidade de corrente eleva-se rapidamente e atinge o valor de $10^2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, definido como potencial de pite (25-27).

Na Figura pode ser observado que os aços apresentaram diferentes domínios de passivação, da ordem de 1000 mV para o ASTM F1586 e ASTM F2581; e para o ASTM F138, de aproximadamente 700 mV, esses domínios mostraram que a região passivada está bem definida, principal característica dos aços que sofrem passivação. O aço ASTM F138, mostrou suscetibilidade à corrosão por pites na superfície, após os ensaios de polarização foram observados pites largos e profundos nesse material. Os resultados mostraram uma grande variabilidade na resistência à corrosão por pites entre os aços, principalmente para os com nitrogênio, ASTM F2581 e ASTM F1586, que suportaram maiores potenciais sem a presença de pites.

A relação N/Ni, maior que 3,46, indicativo de aço com alto teor de nitrogênio e baixo níquel. No caso específico do aço ASTM F2581e o valor de $N/Ni = 21,2$, indica que esse material tem como característica a passivação em baixas correntes. A resistência à corrosão desse tipo de aço está vinculada ao elevado teor de nitrogênio, molibdênio e manganês.

As curvas de polarização, sugerem que a presença de teores mais elevado de molibdênio e manganês no ASTM F2581 têm efeito benéfico na formação do filme passivo, esse resultado pode estar relacionado à resistência que o molibdênio promove em meios ativos, por meio da estabilização do o íon Fe^{3+} no filme passivo e na formação filmes insolúveis de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (33).

Tabela 1- Resultados da polarização anódica dos aços ASTM F2581, ASTM F1586 e ASTM F138, em solução NaCl 0,9%.

<i>Material</i>	<i>pH</i>	<i>E_{cor} (V)</i> <i>(ECS)</i>	<i>E_{trans} (V)</i> <i>(ECS)</i>	<i>E_{trans} - E_{corr}</i> <i>(mV)</i>	<i>j(A/cm²)</i> <i>50mV acima E_{cor}</i>	<i>j(A/cm²)</i> <i>100mV acima E_{cor}</i>
ASTM F2581	8,40	-0,156	0,925	1,082	2,135 E-7	2,900E-7
ASTM F1586	8,40	-0,166	0,897	1,063	1,107E-7	2,100E-7
ASTM F138	8,40	-0,158	0,560	0,730	2,076E-7	2,925E-7

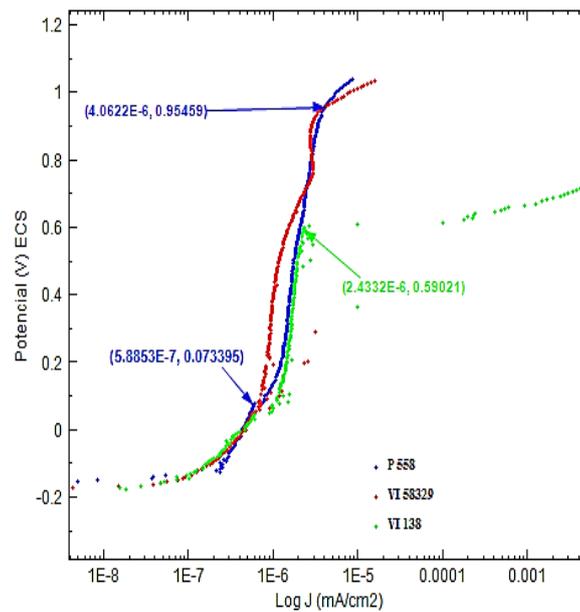


Figura 4- Curvas de polarização anódica em solução NaCl 0,9%, naturalmente aerada, obtidas para os aços.

Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Anódica em solução SBF

As curvas de polarização anódica dos aços ASTM F138, ASTM F1586 e ASTM F2581, imersos em solução de SBF, naturalmente aerada, a $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$ estão apresentadas na Figura 5. Essas curvas foram levantadas pelo menos três vezes, com velocidade de varredura de $0,333 \text{ mV/s}$. Nesses ensaios os aços passivaram de forma espontânea e os valores de E_{corr} encontrados apresentaram valores distintos: $E_{\text{ASTM F1586}} > E_{\text{ASTM F138}} > E_{\text{ASTM F2581}}$. Esses resultados estão apresentados na Tabela 2.

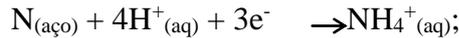
Os resultados obtidos nos ensaios de polarização na solução SBF, indicam pontos de elevação da densidade de corrente para os aços ASTM F2581, ASTM F1586 e ASTM F138 nos potenciais de 0,07, 0,05 e 0,04, respectivamente. Esses resultados de forma análoga aos obtidos em NaCl sugerem a formação de filmes passivos com menor espessura incapazes de resistir a sobretensão. Os potenciais de elevação da densidade de corrente foram idênticos nas duas soluções, NaCl e SBF, para os aços ASTM F2581 e ASTM F138 e ligeiramente maior em SBF para o ASTM F1586.

Os três aços a partir dos potenciais de pico até o potencial de transpassivação apresentam uma região de grande estabilidade, sugerindo passivação secundária com maior resistência do filme passivo, com densidades de corrente da ordem de $1,6 \mu\text{A/cm}^2$, esses resultados demonstram que materiais passivaram nessa região (32). Os domínios de passivação estão apresentados na Tabela 2, os aços ASTM F2581 e ASTM F1586 apresentaram os maiores domínios de passivação, em torno de 1000 mV e o menor domínio foi do aço ASTM F138. Esses resultados indicam que o aço ASTM F2581, com composição química diferenciada, isto é, com menor teor de cromo, isento de níquel e maiores teores de nitrogênio e molibdênio, formou sobre sua superfície nas soluções NaCl e SBF, filmes passivos resistentes ao processo

corrosivo por pites. Esses filmes foram capazes de suportar uma tensão máxima aproximada de 1000 mV.

A resistência dos aços inoxidáveis austeníticos com elevado teor de nitrogênio à corrosão por pite, está vinculada à redução do pH na interface filme passivo - solução, por meio da formação de amônio NH_4^+ , que atua favorecendo a repassivação (10, 34). O mecanismo que descreve a resistência à corrosão por pites nesses materiais tem as seguintes etapas:

- 1- Consumo de H^+ pelo nitrogênio dissolvido no pite, formando amônio e tornando a solução menos agressiva, reduzindo o pH. Esse efeito torna-se mais efetivo com aumento teor de nitrogênio na presença de molibdênio:



- 2- A interface substrato-filme passivo fica enriquecida de nitrogênio durante a passivação, o que previne o ataque por ânions, sugerindo a formação de uma camada protetiva estável com cromo e molibdênio, rica em $(\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N})$;
- 3- O nitrogênio incorpora-se no filme passivo formando uma densa camada de nitratos (NO^{2-} , NO^{3-}), promovendo o aumento da estabilidade do filme passivo. Nessa condição pode estar envolvida a interação entre Cr, Mo e N;
- 4- A ação repulsiva do nitrogênio carregado negativamente ($\text{N}^{\delta-}$) aos íons Cl^- , e outros íons prejudiciais que ficam acumulados na camada passiva. A repulsão Cl^- favorece a repassivação dos pites (9-10, 34-42)

Lee e Yoon (38) afirmam que o aumento no teor de nitrogênio promove a formação do filme passivo com elevado teor de cromo, mais estável, dotado de poucos defeitos e com elevado o potencial de pite, promovendo maior resistência à corrosão. Esses efeitos benéficos do nitrogênio foram verificados nos ensaios de polarização dos aços ASTM F1586 e ASTM F2581, pois em toda extensão da região do domínio de passivação as densidades de corrente foram da ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e os potenciais de transpassivação encontrados foram da ordem de 1000 mV (42). Em particular para o ASTM F2581, em função do teor superior de nitrogênio, ocorre maior formação de amônio e reduz o pH das solução, sugerindo a formação de filmes passivos mais eficazes em meios biológicos devido à redução do pH.

Tabela 2- Resultados da polarização anódica dos aços ASTM F2581, ASTM F1586 e ASTM F138, em solução SBF.

<i>Material</i>	<i>pH</i>	<i>E_{cor} (V)</i> <i>(ECS)</i>	<i>E_{trans} (V)</i> <i>(ECS)</i>	<i>E_{trans} - E_{corr}</i> <i>(mV)</i>	<i>j(A/cm²)</i> <i>50mV acima E_{cor}</i>	<i>j(A/cm²)</i> <i>100mV acima E_{cor}</i>
ASTM F2581	7,26	-0,222	0,968	1190	5,661 E-8	5,219 E-8
ASTM F1586	7,25	-0,185	0,955	1140	6,035 E-8	1,937 E-7
ASTM F138	7,25	-0,197	0,621	818	2,847 E-7	4,263 E-7

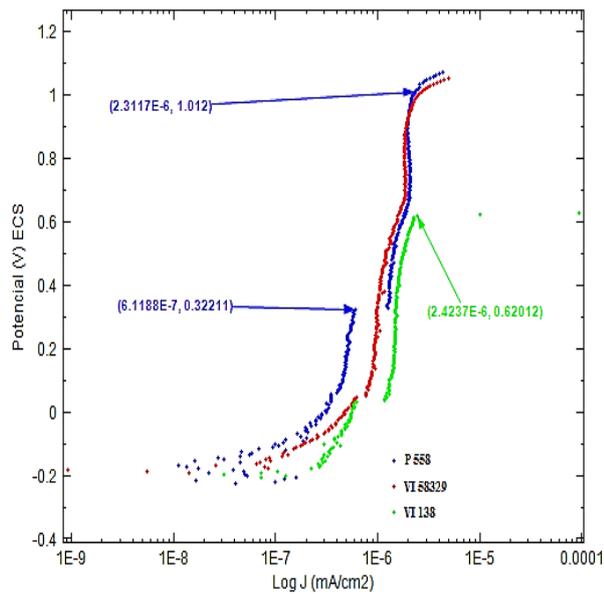


Figura 5- Curvas de polarização anódica em solução SBF, naturalmente aerada, obtidas para os aços.

Na quantificação da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, utiliza-se frequentemente o valor do PREN (pitting resistance equivalent number), a seguir as fórmulas empíricas largamente utilizadas (20, 28, 40-41):

$$\text{PREN}_{20\text{N}} = \text{Cr} + 3,3 \text{ Mo} + (20-27) \text{ N}$$

$$\text{PREN}_{30\text{N}} = \text{Cr} + 3,3 \text{ Mo} + 30 \text{ N}$$

Os valores $\text{PREN}_{30\text{N}}$ determinados para os aços são mostrados na Tabela 3, verifica-se que o ASTM F2581 obteve valor superior aos aços ASTM F138 e ASTM F1586. A partir desse resultado, verifica-se a importante função dos elementos cromo, molibdênio e nitrogênio na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Em relação ao desempenho eletroquímico obtidos nos ensaios de polarização anódica em SBF e NaCl 0,9%, mostrados nas Figuras 4 e 5, o aço ASTM F2581 comportou-se de forma semelhante ao ASTM F1586 até o potencial de 900 mV. Acima desse potencial, o ASTM F2581 apresentou desempenho superior, pois à medida que o potencial elevou sua densidade de corrente manteve-se num patamar inferior ao ASTM F1586.

Tabela 3- Composição química e PREN dos aços.

<i>Material</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>N</i>	<i>PREN_{30N}</i>
ASTM F138	17,4900	2,6400	0,0770	28,3
ASTM F1586	20,3800	2,3600	0,3450	38,4
ASTM F2581	16,7100	3,0200	0,5300	42,7

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em NaCl 0,9%

Os ensaios por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram utilizados para investigar a interface eletrodo-eletrólito. Os resultados desses ensaios em NaCl 0,9% são mostrados nas Figuras 6 e 7. A Figura 6 mostra os diagramas de Nyquist dos aços austeníticos, analisando os resultados em altas frequências verifica que as amostras apresentaram arcos capacitivos com comportamento similar, com valores das componentes real e imaginária da ordem de 20 k Ωcm^2 . Nas regiões de frequências intermediárias a baixas as amostras dos aços ASTM F2581 e ASTM F1586 apresentaram aumento no arco capacitivo, sugerindo filme passivo mais capacitivo em função dos altos valores das componentes Z_{real} e Z_{imag} , da ordem de 100 k Ωcm^2 . Nessa condição, a amostra do aço ASTM F138 apresentou menores valores de impedância, em torno de 70 k Ωcm^2 , sugerindo que seu filme passivo tem menor capacidade protetora em relação aos outros aços.

Os diagramas de Bode (módulo de impedância e ângulo de fase) são mostrados na Figura 7 (a) e (b). Nesses diagramas estão caracterizadas duas regiões distintas: (a) a região de alta frequência (1 kHz a 100 kHz) onde o módulo Z é praticamente constante e o ângulo de fase tem valores próximos a 0° , essa característica está associada com um comportamento resistivo, indicando a resistência da solução e (b) na região de médias e baixas frequências o diagrama módulo de Z tem inclinação negativa, enquanto que em intermediárias e baixas frequências são encontrados altos ângulos (-60° a -80°), esse resultado caracteriza que os aços estão passivados nessa condição. De acordo com a literatura, esse comportamento está associado a aços inoxidáveis com filmes passivos (1, 32, 43). Na Figura 7 (a), nas regiões de baixas frequências o aço ASTM F138 possui menores valores de impedância em relação aos aços ASTM F1586 e ASTM F2581, indicando que esses aços apresentam melhor resposta do filme passivo. Analisando o diagrama de Bode, Figura 7 (b), nas regiões de baixa frequência, em torno de 0,5 Hz, nota-se uma diminuição acentuada do ângulo de fase, sugerindo ligeira penetração na camada passiva dos aços inoxidáveis.

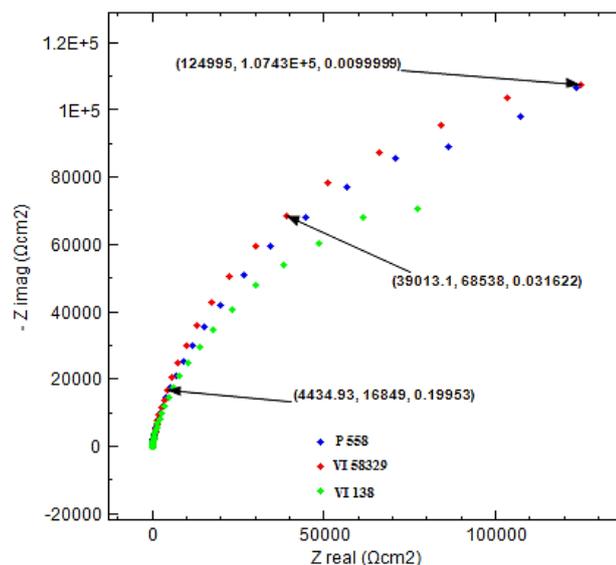


Figura 6- Diagrama de impedância na forma de Nyquist solução NaCl 0,9%, naturalmente aerada obtidas para os aços.

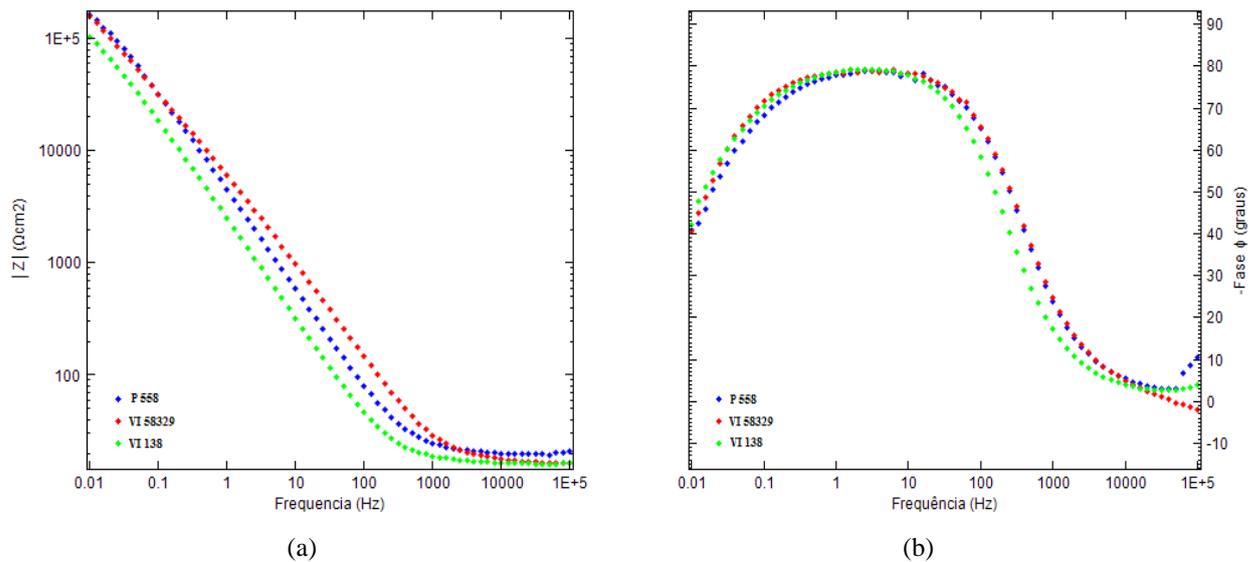


Figura 7- Diagramas de impedância na forma de Bode Módulo (a) e Fase (b) em NaCl 0,9%, naturalmente aerada, obtidas para os aços ASTM F138, ASTM F1586 e Boehler - ASTM F2581.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em SBF

Os ensaios por espectroscopia de impedância eletroquímica na solução SBF são mostrados nas Figuras 8 e 9. A Figura 8 mostra os diagramas de Nyquist, nas regiões de altas frequências as amostras apresentaram comportamento similar, com valores das componentes real e imaginária da ordem de $k\Omega\text{cm}^2$. A partir das frequências intermediárias até as menores frequências, verifica-se que os aços ASTM F1586 e ASTM F138 apresentaram maiores valores para Z_{real} e Z_{imag} , esse comportamento sugere que seu filme passivo mais capacitivo. Nesse intervalo de frequência, o comportamento do aço ASTM F2581 foi distinto dos aços ASTM F138 e ASTM F1586, o filme passivo nesse intervalo apresentou desempenho capacitivo inferior, sugerindo que nessa condição, o filme passivo tinha a presença de porosidades. Essa instabilidade inicial na formação do filme passivo do ASTM F2581 causou oscilações na densidade de corrente em potenciais superiores ao E_{corr} até -10 mV, esses resultados são mostrados na Figura 5.

As Figuras 9 (a) e (b), diagramas de impedância eletroquímica na forma de Bode módulo e fase, esses diagramas foram obtidos nos potenciais de circuito aberto após 1 hora de imersão na solução SBF para os três aços. A Figura 9 (a), mostra nas regiões de alta frequência (1 kHz a 100 kHz), onde o módulo de Z é praticamente constante e o ângulo de fase ϕ encontra-se próximo de zero, essa característica representa o comportamento resistivo da solução. Nas baixas frequências

A Figura 9 (b) mostra uma larga faixa de frequências para os ângulos entre -60° a -80° , bem como um platô entre 10 Hz e 10^{-1} Hz, nessa região são encontrados os maiores ângulos. Em conformidade com a literatura, esse comportamento está associado aos aços inoxidáveis com filmes passivos. A existência de altos ângulos em baixas e médias frequências é característica de matérias que formam filmes passivos (1, 32, 43). Esses resultados sugerem que o ASTM

F2581, nessa condição tem filme passivo com características inferior aos aços ASTM F 138 e ASTM F1586.

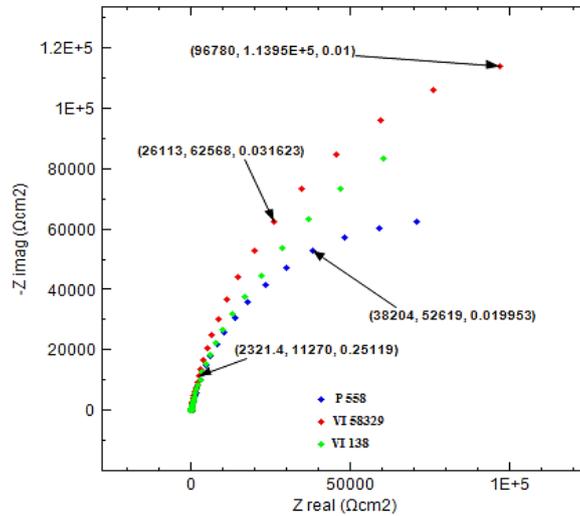


Figura 8- Diagrama de impedância na forma de Nyquist em solução SBF, naturalmente aerada, obtidas para os aços

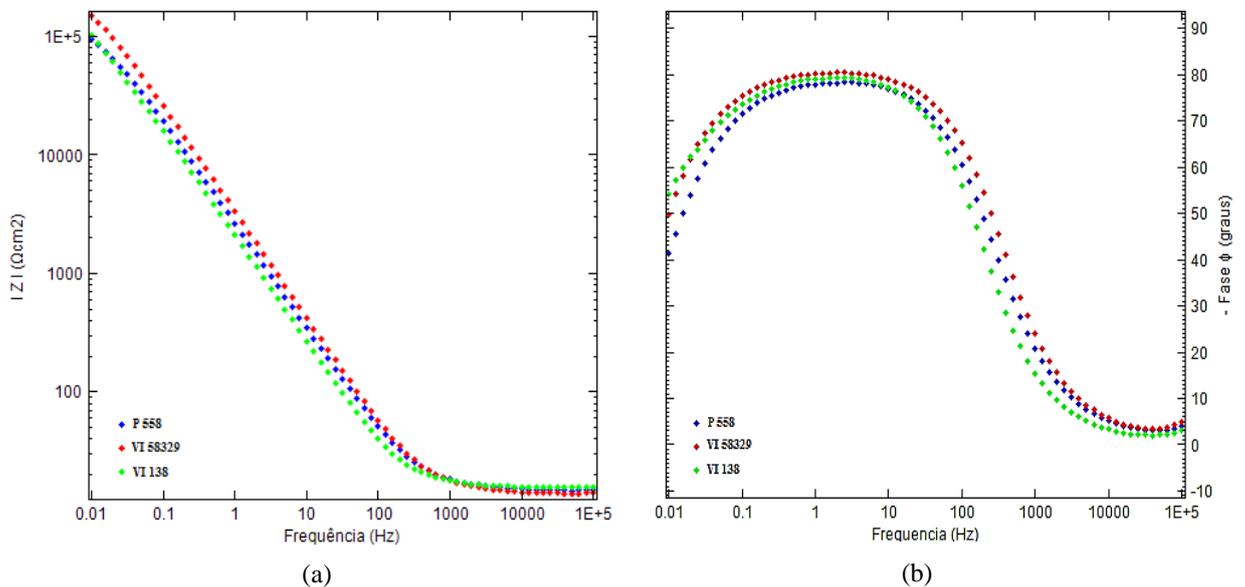


Figura 9- Diagramas de impedância na forma de Bode Módulo (a) e Fase (b) em SBF, naturalmente aerada, obtidas para os aços ASTM F138, ASTM F1586 e Boehler - ASTM F2581.

Para um melhor entendimento da interface metal-solução foram propostos circuitos equivalentes. Os dados experimentais foram ajustados em conformidade com o circuito elétrico equivalente, mostrado na Figura 10, que melhor se adaptaram aos resultados obtidos

para as soluções SBF e NaCl 0,9%. Os melhores ajustes foram feitos utilizando um elemento de fase constante (CPE) para a dupla camada elétrica e para interface substrato filme. A qualidade dos ajustes foi efetivada pelo qui-quadrado, χ^2 , que apresentou valores da ordem de 10^{-2} . No circuito proposto, mostrado na Figura 10, R_1 corresponde à resistência da solução, CPE_1 representa a capacitância da camada mais externa do filme passivo e R_2 a resistência à transferência de cargas da região entre a interface filme passivo-eletrólito, camada mais externa do filme passivo. Os elementos CPE_2 e R_3 correspondem à capacitância e a resistência da interface substrato-filme passivo, camada mais interna do filme passivo (1). Os ensaios EIE foram realizados no potencial de circuito aberto após uma hora de imersão nas soluções, os resultados sugerem o caráter duplex do filme passivo formado, a camada mais externa em contato com o eletrólito rica em óxido de ferro e a camada mais interna formada próxima ao substrato rica em óxidos de cromo e molibdênio (1, 4, 33, 44-47).

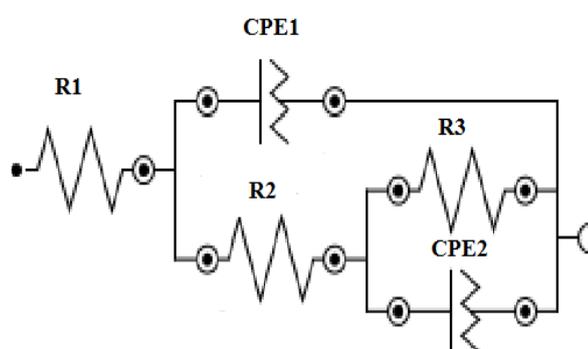


Figura 10- Circuito equivalente proposto para ajuste dos dados experimentais para caracterizar o filme passivo dos os aços nas soluções.

A Tabela 4 mostra os resultados dos ajustes realizados no software Nova 1.9 para as grandezas do circuito equivalente em solução SBF. Analisando esses resultados, verifica-se que aço ASTM F2581 tem o menor valor de R_2 e elevado CPE_1 , esses valores sugerem que houve penetração do eletrólito nas pequenas irregularidades e poros do filme formado. O aço ASTM F2581 nessa condição possui CPE_2 maior e R_3 menor em relação aos aços ASTM F138 e ASTM F1586, sugerindo que a interface substrato-filme passivo menos resistente ao contato com as espécies agressivas do eletrólito. Os resultados ajustados reforçam os obtidos nos diagramas de Nyquist, Figura 8, onde verifica-se que o ASTM F2581 apresenta desempenho inferior aos aço ASTM F138 e ASTM F1586 em função dos valores de capacitância.

Tabela 4 - Resultado dos parâmetros obtidos no ajuste nos componentes do circuito mostrados na figura 8, em solução SBF.

	R_1 (Ωcm^2)	CPE_1 (μFcm^{-2})	n_1	R_2 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	CPE_2 (μFcm^{-2})	n_2	R_3 (kcm^2)
ASTM F138	15,7	77,3	0,945	39,2	0,38	0,830	186,0
ASTM F1586	14,0	59,0	0,900	91,0	4,0	0,786	200,0

ASTM F2581	14,8	70,0	0,900	30,0	20,0	0,820	120,0
---------------	------	------	-------	------	------	-------	-------

A Tabela 5 mostra os resultados dos ajustes realizados no software Nova 1.9 para as grandezas do circuito equivalente em solução NaCl 0,9%. Os resultados ajustados revelam comportamento distinto nessa solução, uma vez que o aço ASTM F2581 apresentou valores de R_2 maior e CPE1 menor em relação aos outros aços, sugere comportamento mais resistivo, sugerindo que esse material tem filme passivo mais resistente. Esses resultados estão em conformidade com os apresentados nos diagramas de Nyquist, Figura 6, onde constatou-se que o ASTM F2581 obteve melhores propriedades capacitivas. Os valores de CPE2, associado com a região interna do filme, mantiveram-se no mesmo patamar para os aços, esses resultados sugerem que essa região tem a mesma reatividade. O valor de R_3 para o ASTM F2581 foi semelhante ao do ASTM F138, esses resultados sugerem que a região interna do filme passivo, rica em óxidos, para esses aços é menos resistente, sugerindo a presença de defeitos que permitem o contato com agentes agressivos do eletrólito.

Tabela 5- Valores obtidos no ajuste nos componentes do circuito mostrados na figura 8, em solução NaCl 0,9%.

	R1 (Ωcm^2)	CPE1 (μFcm^{-2})	n1	R2 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	CPE2 (μFcm^{-2})	n2	R3 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)
ASTM F138	16,6	76,7	0,894	100,0	42,0	0,976	60,0
ASTM F1586	17,0	45,8	0,887	120	40,0	0,800	126,0
ASTM F2581	20,1	43,1	0,888	164	40,0	0,700	173,0

Conclusões

- A microestrutura do material tem forte influência na resistência à corrosão, tendo importância semelhante ou maior do que a composição química. No caso específico dos aços estudados, que têm microestrutura completamente austenítica, sem a presença de fases intermetálicas, carbonetos e nitretos. A microestrutura de cada aço aliada ao tamanho de grão são os fatores responsáveis pelo desempenho corrosivo em cada solução.
- A composição química contendo elementos gamagênicos forma nos aços microestrutura completamente austenítica e eleva os valores do PREN. Em particular, a microestrutura do ASTM F2581, apresentou bom desempenho eletroquímico nas condições estudadas, face aos elevados domínios de passivação, com características semelhantes ao ASTM F1586, tendo como grande vantagem o ASTM F2581 a ausência de níquel e elevado teor de nitrogênio, a presença desse elemento promoveu resultados favoráveis como estabilização da austenita e aumento do PREN, bem como aumentou a resistência à corrosão por meio da dissolução do nitrogênio em solução sólida intersticial. Além desses resultados, a ausência de níquel reduz os custos do material e evita os efeitos adversos desse elemento.
- Os resultados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica indicaram que a formação do filme passivo dos aços tem forte influência do eletrólito. A camada passiva do ASTM F2581 formada em NaCl 0,9% foi mais estável do que na solução SBF. A composição da solução

SBF mais complexa pode ter produzido uma camada passiva mais defeituosa para o aço ASTM F2581.

- Foram propostos circuitos equivalentes que levam em consideração o modelo de camada duplex do filme passivo, nas soluções estudadas, a mais externa porosa rica em ferro e a mais interna compacta rica em cromo. Nesse modelo foram utilizados dois elementos de fase constante (CPE), a fim de representar os defeitos presentes na camada passiva.
- O elevado teor do nitrogênio do ASTM F2581 aumentou suas propriedades mecânicas, os resultados de dureza foram superiores com tamanho de grão maior, esse efeito é promovido pela presença do nitrogênio em solução sólida.

Agradecimentos

Ao CNPq, Capes e à Fapemig pelo apoio no desenvolvimento desse trabalho.

Referências bibliográficas

- (1) PIERETTI, E. F.; COSTA, I. Surface characterisation of ASTM F139 stainless steel marked by laser and mechanical techniques, **Electrochimica Acta**, Article in Press, 2013.
- (2) HERMAWAN, H.; RAMDAN, D.; DJUANSJAH, J. R. P. **Biomedical Engineering - From Theory to Applications**, Metals for Biomedical Applications, p. 411-430, Publisher InTech, 2011.
- (3) JAIMES, R. F. V. V.; AFONSO, M. L. C. A.; ROGERO, S. O.; BARBOSA, C. A.; SOKOLOWSKI, A.; AGOSTINHO, S. M. L Estudo eletroquímico comparativo do aço ISO 5832-9 em diferentes meios de interesse biológico, **Revista da Escola de Minas**, vol. 63(1), p. 167-172, 2010.
- (4) TERADA, M.; ANTUNES, R. A.; PADILHA, A. F.; MELO, H. G.; COSTA, I. Comparison of the Corrosion Resistance of DIN W. Nr. 1.4970 (15%Cr-15%Ni-1.2%Mo-Ti) and ASTM F-138 (17%Cr-13%Ni-2.5%Mo) Austenitic Stainless Steels for Biomedical Applications, **Materials Research**, Vol. 9, n. 3, p. 281-286, 2006.
- (5) TERADA, M.; ANTUNES, R. A.; PADILHA, A. F.; COSTA, I. Corrosion resistance of three austenitic stainless steels for biomedical applications, **Materials and Corrosion**, Vol. 58, n. 10, 2007.
- (6) ROFFEY, P. Case study: Failure of a high nitrogen stainless steel femoral stem, **Engineering Failure Analysis**, vol. 20, p. 173–182, 2012.
- (7) MUDALI, U. K.; SHANKAR, P.; NINGSHEN, S.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S.; RAJ, B. On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels, **Corrosion Science**, vol. 44, p. 2183–2198, 2002.
- (8) BAYOUMI, F. M.; GHANEM, W. A. Effect of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in chloride solutions, **Materials Letters**, vol. 59, p. 3311 – 3314, 2005.

-
- (9) JARGELIUS-PETTERSSON, R.F.A. Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels, **Corrosion Science**, vol. 41, p. 1639-1664, 1999.
- (10) TALHA, M.; BEHERA, C. K.; SINHA, O. P. A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications, **Materials Science and Engineering C**, vol. 33, p. 3563–3575, 2013.
- (11) PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials: principles and applications**, CRC Press, Boca Rator, 244 p., 2003.
- (12) KURODA, D.; HIROMOTO, S.; HANAWA, T.; KATADA, Y. Corrosion Behavior of nickel-free high nitrogen stainless steel in simulated biological environments, **Materials Transactions**, vol. 43, n. 12, p.3100 a 3104, 2002.
- (13) RONDELLI, G.; TORRICELLI, P.; FINI, M.; GIORDINO, R. In vitro corrosion study by EIS of nickel-free stainless steel for orthopaedic applications, **Biomaterials**, vol. 25, p. 739-744, 2005.
- (14) BUHAGIAR, J.; LI, X.; DONG, H. Formation and microstructural characterisation of S-phase layers in Ni-free austenitic stainless steels by low-temperature plasma surface alloying, **Surface & Coatings Technology**, vol. 204, p. 330–335, 2009.
- (15) BRETTLE, J. A survey of the literature on metallic surgical implants, **Injury: The British Journal of Accident Surgery**, vol. 2, n.1, p. 26-39, 1970.
- (16) NIINOMI, M.; NAKAI, M; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications, **Acta Biomaterialia** 8, p. 3888–3903, 2012.
- (17) ROACH, M. D.; WRIGHT, S. I.; LEMONS, J. E.; ZARDIACKAS L.D. An EBSD based comparison of the fatigue crack initiation mechanisms of nickel and nitrogen-stabilized cold-worked austenitic stainless steels, **Materials Science & Engineering A**, Author's Accepted Manuscript, 2013.
- (18) THOMANN, U. I.; UGGOWITZER, P. J. Wear–corrosion behavior of biocompatible austenitic stainless steels, **Wear**, vol. 239, p. 48–58, 2000.
- (19) GIORDANI, E. J.; FERREIRA, I.; BALANCIN, O. Propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos, **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, vol. 60, n., p. 55-62, 2007.
- (20) FINI, M.; NICOLI, A. N.; TORRICELLI, P.; GIAVARESI, G.; BORSARI, V.; LENGGER, H.; BERNAUER, J.; Giardino, R.; CHIESA, R.; CIGADA, A. New austenitic stainless steel with negligible nickel content: an in vitro and in vivo comparative investigation, **Biomaterials**, vol. 24, p. 4929–4939, 2003.
- (21) JAIMES, R. F. V. V.; AFONSO, M. L. C. A.; ROGERO, S. O.; AGOSTINHO, S. M. L; BARBOSA, C. A. New material for orthopedic implants: Electrochemical study of nickel free

ASTM F2581 stainless steel in minimum essential medium, **Materials Letters**, vol. 64, p. 1476–1479, 2010.

(23) BUHAGIAR, J.; QIAN, L.; DONG, H. Surface property enhancement of Ni-free medical grade austenitic stainless steel by low-temperature plasma carburizing, **Surface & Coatings Technology**, vol. 205, p. 388–395, 2010.

(24) RECLARU, L.; ZIEGENHAGEN, R.; ESCHLER, P. Y.; BLATTER, A.; LEMAÎTRE, J. Comparative corrosion study of “Ni-free” austenitic stainless steels in view of medical applications, **Acta Biomaterialia**, vol. 2, p. 433–444, 2006.

(25) MUÑOZ, A. I.; ANTÓN, J. G.; GUIÑÓN, J. L.; HERRANZ, V. P. Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques, **Corrosion Science** 49, p. 3200–3225, 2007.

(26) EBRAHIMI, N.; MOMENI, M.; KOSARI, A.; ZAKERI, M.; MOAYED, M. H. A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques, **Corrosion Science**, vol. 59, p. 96–102, 2012.

(27) QVARFORT, R. Critical pitting temperature measurements of stainless steels with an improved electrochemical method, **Corrosion Science**, vol. 29, n. 8, p. 987-993, 1989.

(28) REN, Y.; WAN, P.; LIU, F.; ZHANG, B.; YANG, K. In vitro Study on a New High Nitrogen Nickel-free Austenitic Stainless Steel for Coronary Stents, **Journal Materials Science Technology**, vol. 27, n. 4, p. 325-331, 2011.

(29) SUMITA, M.; HANAWA, T.; TEOH, S. H. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels form metallic biomaterials - review, **Materials Science & Engineering C**, vol. 24, p. 753-760, 2004.

(30) HANNINEN, H.; ROMU, J.; ILOLA, R.; TERVO, J.; LAITINEN, A.; Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties, **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 117, p. 424-430, 2001.

(31) CLAYTON, C. R.; HALADA, G. P.; KEARS, J. R. Passivity of high nitrogen stainless alloys: the role of metal oxyanions and salt films, **Materials Science and Engineering A**, vol. 198, p. 135-144, 1995.

(32) LÓPEZ, D.; FALLEIROS, N. A.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Effect of nitrogen on the corrosion–erosion synergism in an austenitic stainless steel, **Tribology International**, vol. 44, p. 610–616, 2011.

(33) FENG, Z.; CHENG, X.; DONG, C.; XU, L.; LI, X. Passivity of 316 L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott–Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy, **Corrosion Science**, vol. 52, p. 3646–365, 2010.

-
- (34) OLEFJORD, I.; WEGRELIUS, L. The influence of nitrogen on the passivation of Stainless steels, **Corrosion Science**, vol. 38, n. 7, p. 1203-1220, 1996.
- (35) TSAI, W. T.; REYNDERS, B.; STRATMANN, M.; GRABKE, H. J. The effect of applied potential on the stress Corrosion cracking behavior of high Nitrogen steels, **Corrosion Science**, v. 34, n. 10, p. 1647-1656, 1993.
- (36) GRABKE, H. J. The Role of Nitrogen in the Corrosion of Iron and Steels, **ISIJ International**, v. 36, n. 7, p. 777-78, 1996.
- (37) NEWMAN, R. C.; SHAHRABI, T. The effect of alloyed nitrogen or dissolved Nitrate ions on the anodic behaviour of Austenitic stainless steel in Hydrochloric acid, **Corrosion Science**, v. 27, n. 8, p. 827-838, 1987.
- (38) LEE, J. B.; YOON, S. I. Effect of nitrogen alloying on the semiconducting properties of passive films and metastable pitting susceptibility of 316L and 316LN stainless steels Jae-Bong Lee, **Materials Chemistry and Physics**, v. 122, p. 194–199, 2010.
- (39) AZUMA, S.; MIYUKI, H.; KUD, T. Effect of alloying nitrogen on crevice corrosion of austenitic stainless steels, **ISIJ International**, vol. 36, n. 7, p. 793-798, 1996.
- (40) LI, H. B.; JIANG, Z. H.; YANG, Y.; CAO, Y.; ZHANG, Z. R. Pitting corrosion and crevice corrosion behaviors of high nitrogen austenitic stainless steels; **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, vol. 16, n. 5, p. 517, 2009.
- (41) MORI, G.; BAUERNFEIND, D. Pitting and crevice corrosion of superaustenitic stainless steels, **Materials and Corrosion**, vol. 55, n. 3, 2004.
- (42) LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels, **Materials Science and Engineering R**, vol. 65, p. 39–104, 2009.
- (43) PÉREZ, F. J.; HIERRO, M. P.; GÓMEZ, C.; MARTÍNEZ, L.; VIGURI, P. G. Ion implantation as a surface modification technique to improve localized corrosion of different stainless Steels, **Surface and Coatings Technology**, vol. 155, p. 250–259, 2002.
- (44) TRETHERWEY, K. R.; PATON, M. Electrochemical impedance behaviour of type 304L stainless steel under tensile loading, **Materials Letters**, vol. 58, p. 3381–3384, 2004.
- (45) TAVEIRA, L. V.; MONTEMOR, M. F.; CUNHA BELO, M.; FERREIRA, M. G.; DICK, L. F. P.; Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott–Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L, **Corrosion Science**, vol. 52, p. 2813–2818, 2010.
- (46) POLO, J. L.; CANO, E; BASTIDAS J. M. An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 537, p. () 183-187, 2002.
- (47) BABA, H.; KATADA, Y. Effect of nitrogen on crevice corrosion in austenitic stainless steel, **Corrosion Science**, vol. 48, p. 2510–2524, 2006.