

---

Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

## **Estudo do efeito de tratamentos térmicos de recozimento sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável ASTM F139**

**Rodrigo Kenji de Oliveira<sup>a</sup>, Renato Altobelli Antunes<sup>b</sup>**

### ***Abstract***

---

Biocompatible metallic materials have been widely used as orthopedic devices, being essential that they present biocompatibility, suitable mechanical stability and high corrosion resistance. Austenitic stainless steels are the most commonly used metals as implants, because they are chemically stable and have relatively easy manufacturing. Despite this, these materials are prone to corrosion in physiological solutions and may suffer premature failures that cause complications to the patient, such as the need for an additional surgery and undesired expenses with medications. The present study aimed to investigate the effect of solutionizing at 1050 °C for 1h and annealing heat treatments at 700 °C for 1 h, 8 h and 24 h, on the corrosion behavior of the austenitic stainless steel ASTM F139. The electrochemical behavior was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization in phosphate buffered saline solution at 37 °C, after 24 hours of immersion. Annealing treatments performed for 1 and 8 hours were capable of increasing the corrosion resistance.

**Keywords:** stainless Steel, ASTM F139, biomaterials, corrosion, heat treatments.

### **Resumo**

---

Os materiais metálicos biocompatíveis vêm sendo amplamente utilizados para substituição de partes do esqueleto humano, sendo fundamental que estes apresentem biocompatibilidade, resistência mecânica adequada à aplicação e alta resistência à corrosão. Os aços inoxidáveis austeníticos são os metais mais utilizados como implantes, por serem quimicamente estáveis e possuírem fabricação relativamente fácil. Apesar disso, estes materiais são susceptíveis à corrosão em fluidos fisiológicos e podem sofrer falhas prematuras e gerar complicações ao paciente, como a necessidade de outra cirurgia e despesas indesejadas com medicamentos. Diante disso, este trabalho teve como objetivo investigar o efeito de tratamentos térmicos de solubilização, realizados a 1050 °C por 1 h, e tratamento de recozimento realizados a 700 °C durante 1 h, 8 h e 24 h, sobre o comportamento de corrosão do aço inoxidável ASTM F139. A caracterização do comportamento eletroquímico foi avaliada pelas técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica em solução salina tamponada de fosfato a 37 °C, após 24 horas de imersão. Os tratamentos de recozimento realizados durante

---

<sup>a</sup> Engenheiro de Materiais – Universidade Federal do ABC

<sup>b</sup> Doutor-Engenheiro de Materiais – Universidade Federal do ABC

1 h e 8 h foram capazes de aumentar a resistência à corrosão em relação ao material como recebido.

**Palavras-chave:** aço inoxidável, ASTM F139, biomateriais, corrosão, tratamento térmico.

## Introdução

Os biomateriais metálicos possuem uma ampla gama de aplicações, principalmente relacionadas à substituição de partes do esqueleto, sendo expostos a fluidos corporais durante sua utilização. Estes fluidos são capazes de degradar, significativamente, ao longo do tempo, a maioria dos materiais relativamente inertes (1).

Os aços inoxidáveis são comumente aplicados em implantes biomédicos por serem estáveis quimicamente, além de possuírem fabricação relativamente fácil. Dentre estes aços, pode-se destacar o aço inoxidável ASTM F139, que possui boas propriedades mecânicas, alta resistência à corrosão e baixo custo (2). A resistência à corrosão nesse tipo de aplicação é de extrema importância e depende de uma série de fatores, tais como, composição química, microestrutura, pH, temperatura e formato (3).

O comportamento frente à corrosão apresentado pelos aços inoxidáveis é amplamente conhecido, sendo relacionado à composição química da camada passiva formada em sua superfície. Os processos corrosivos podem ocasionar a liberação de partículas metálicas nocivas que podem ser transportadas através do sistema circulatório, afetando até mesmo órgãos que não estão em contato com o biomaterial (4). O cromo pode ser considerado o principal elemento responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, que pode ser aprimorada pela adição de elementos como molibdênio e nitrogênio (5).

Trabalhos recentes mostram que tratamentos térmicos de recozimento, realizados em diferentes temperaturas, são capazes de melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. A maior resistência à corrosão se deve a maior uniformidade da camada passiva formada e pela solubilização de precipitados (6,7,8).

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito de tratamentos térmicos de recozimento sobre a resistência à corrosão do aço cirúrgico ASTM F139. Para isso foram utilizados diferentes tempos de recozimento, a fim de se identificar a condição ótima de tratamento, capaz de proporcionar o melhor desempenho do material frente à corrosão.

## Metodologia

O material utilizado no presente trabalho foi o aço inoxidável austenítico ASTM F139, cuja composição nominal está representada na Tabela 1. O material foi fornecido na forma de chapa, com dimensões de 2.000 mm x 320 mm x 2 mm.

**Tabela 1 - Composição química (% massa) nominal do aço inoxidável austenítico ASTM F139 (9).**

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Fe
≤0,03	≤2	≤0,025	≤0,01	≤0,75	17-19	13-15	2,25-3	≤0,1	≤0,5	Rest.

A chapa de aço inoxidável foi cortada em corpos-de-prova retangulares, com área média de 0,72 cm<sup>2</sup>. Estas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização e de recozimento, com atmosfera controlada de argônio. Os processos de solubilização foram realizados em temperatura de 1050 °C, por 1 h, com têmpera posterior em água. Os

recozimentos foram feitos nas amostras solubilizadas com temperatura de 700 °C, por períodos de 1 h, 8 h, e 24 h, seguidos de resfriamento ao ar.

A microestrutura das amostras como recebida (CR), solubilizada (Sol), recozida por 1 h (Rec 1 h), recozida por 8 h (Rec 8 h) e recozida por 24 h (Rec 24 h) foi analisada com o auxílio de um microscópio confocal a laser, da marca Olympus, modelo LEXT OSL4100. Os ensaios foram feitos após ataque eletrolítico de acordo com a norma ASTM A262-15, utilizando solução aquosa de ácido oxálico 10 % m/m, durante 1,5 min, com densidade de corrente de 1 A/cm<sup>2</sup>.

Para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizado um arranjo com três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl, fio de platina como contra-eletrodo e o aço inoxidável ASTM F139 como eletrodo de trabalho. Os diagramas de impedância foram obtidos no potencial de circuito aberto (PCA), com o auxílio de um potenciostato da marca Metrohm Autolab B.V., modelo M101. A faixa de frequências investigada foi de 100 kHz a 100 mHz, com taxa de aquisição de dados de dez pontos por década e amplitude do sinal de perturbação senoidal de  $\pm 10$  mV (rms). Os ensaios foram conduzidos a 37 °C, em solução salina tamponada de fosfato (PBS), após 24 h de imersão. Foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica logo após as medidas de EIE. A faixa de potencial foi de -0,3 V em relação ao potencial de circuito aberto, até +1,0 V, com taxa de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup>.

## Resultados e discussão

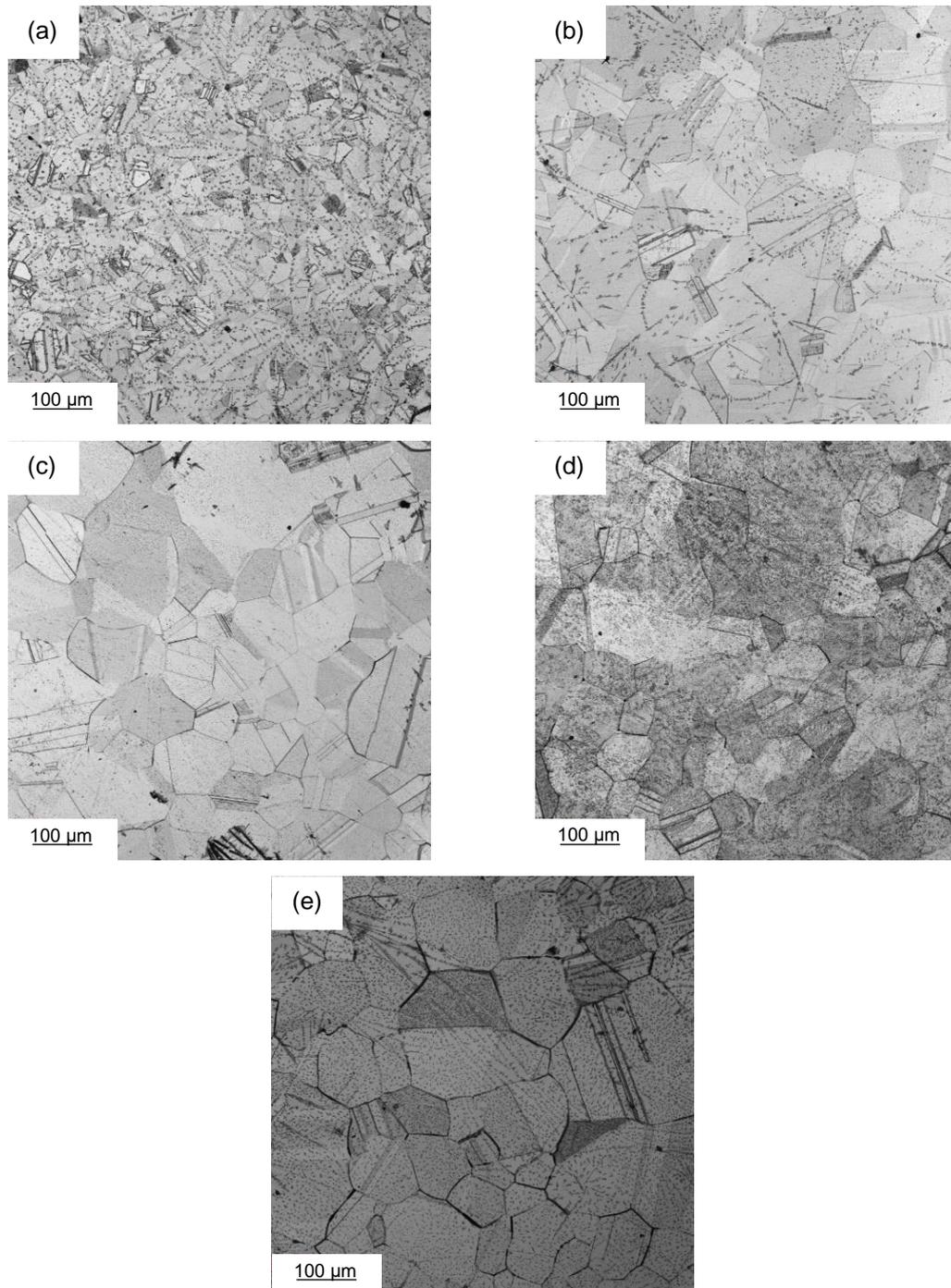
As micrografias do aço inoxidável ASTM F139 após o ataque com ácido oxálico são apresentadas na Figura 1 para todas as condições de tratamento térmico. Esta análise foi realizada com o objetivo de confirmar se as estruturas dos materiais utilizados estão de acordo com os requisitos necessários para aplicação biomédica. A norma ASTM F139 estabelece as características de composição química e microestrutura para os aços inoxidáveis austeníticos biomédicos na forma de chapas. A microestrutura deve ser totalmente austenítica, isenta de ferrita delta e fases chi ou sigma (9). Conforme pode ser observado na Figura 1, a microestrutura do material é típica da austenita, para todas as condições, sendo que a realização de tratamentos térmicos de solubilização e recozimento aumentou o tamanho médio dos grãos nas amostras analisadas.

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para o aço inoxidável austenítico ASTM F139 submetido a diferentes condições de tratamentos térmicos são mostrados na Figura 2.

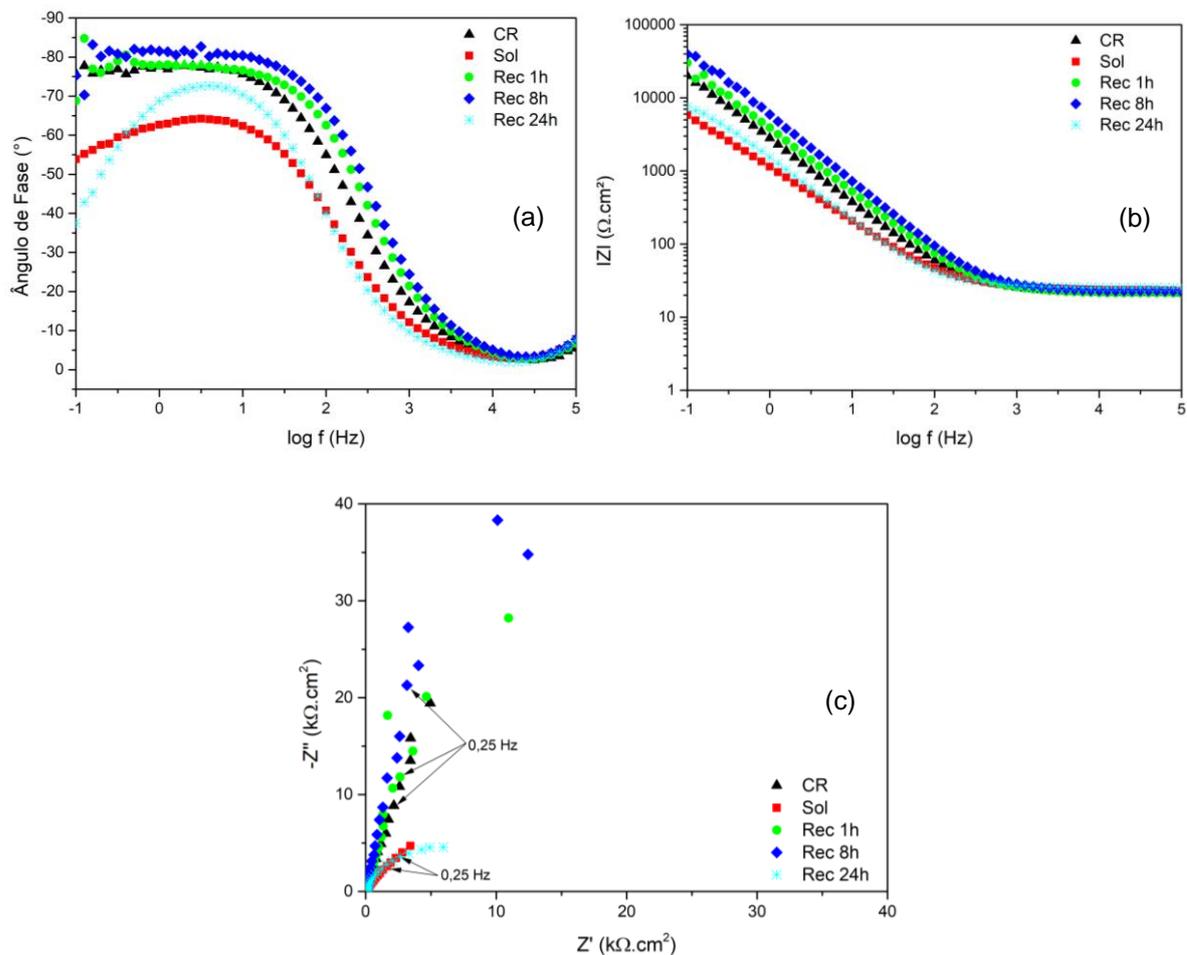
Os diagramas de ângulo de fase da Figura 2(a) mostram que os materiais analisados apresentam comportamento capacitivo, típico de metais com filmes passivos, com ângulos de fase próximos a -80° para as amostras Rec 8 h, Rec 1 h e CR, o que pode ser associado a alta resistência à corrosão (10). As condições Sol e Rec 24h apresentaram ângulos de fase menos capacitivos em relação às demais condições nas regiões de baixas frequências, com valores abaixo de -60°, o que pode indicar a penetração do eletrólito na camada passiva e, conseqüentemente, diminuir capacidade de proteção.

A Figura 2(b) apresenta os diagramas de Bode (módulo de impedância), nos quais é possível observar que os valores mais altos de impedância em baixas frequências foram obtidos para as condições Rec 8h, Rec 1h e CR, com valores ligeiramente superiores para a condição de recozimento durante 8 horas. Os diagramas de módulo de impedância confirmam o comportamento tipicamente capacitivo das amostras, apresentando uma relação linear entre o módulo de Z e a frequência, com inclinação próxima a -1 nas regiões de médias para baixas

frequências, para as amostras Rec 8h, Rec 1h e CR. A diminuição de cerca de uma ordem de grandeza para as condições Sol e CR evidenciam a deterioração da capacidade protetora dos filmes passivos formados nessas condições.



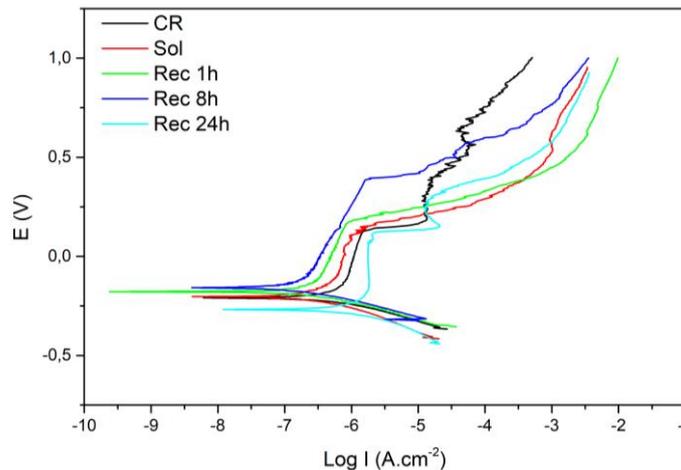
**Figura 1 - Micrografias obtidas por microscópio confocal do aço inoxidável ASTM F139 após ataque eletrolítico, segundo a norma ASTM A262-15, para as condições: (a) CR; (b) Sol; (c) Rec 1 h; (d) Rec 8 h; (e) Rec 24 h.**



**Figura 2 – Diagramas de EIE do aço inoxidável ASTM F139 submetido a diferentes tratamentos térmicos, obtidos após PCA, em solução de PBS naturalmente aerada a 37°C. (a) Ângulo de fase; (b) Módulo de Z; (c) Nyquist.**

Os diagramas de Nyquist, Figura 2(c), mostram a variação da parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) em função da parte real ( $Z'$ ). Este diagrama é capaz de fornecer um método de avaliação qualitativa do comportamento de corrosão do material. Conforme mostrado na Figura 2(c) a resposta de impedância do aço ASTM F139 foi caracterizada por um arco capacitivo para todas as condições experimentais. O diâmetro do arco está diretamente relacionado à resistência à corrosão de um eletrodo, sendo associado à resistência de transferência de carga. Assim, quanto maior for o raio do arco capacitivo, maior será a resistência à corrosão (11). A partir da Figura 2(c), pode-se notar que a condição de recozimento durante 8 horas é menos achatado em relação às demais condições analisadas neste trabalho, sugerindo a maior resistência à corrosão obtida para esta condição de tratamento.

Na Figura 3 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as amostras de aço ASTM F139 submetidas a diferentes tratamentos térmicos, após 24 h de imersão em solução de PBS a 37 °C.



**Figura 3 - Curvas de polarização potenciodinâmica, obtidas para o aço inoxidável austenítico ASTM F139, submetido a diferentes tratamentos térmicos, em eletrólito de PBS a 37°C.**

As curvas obtidas mostram que alguns dos tratamentos térmicos utilizados foram capazes de diminuir a densidade de corrente de passiva, sendo que a menor taxa foi de  $0,39 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  para a amostra submetida ao tratamento térmico de recozimento por um período de 8 h. Esta condição também foi a que apresentou maior potencial de pite, aproximadamente 390 mV, sendo a condição com maior resistência à corrosão. Os valores obtidos para densidade de corrente passiva, da ordem de  $10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , são típicos de materiais passivos, indicando a presença de uma camada protetora de óxidos na superfície das amostras (1,12). As condições analisadas apresentaram faixas de passividade de 335 mV, 345 mV, 356 mV, 548 mV e 365 mV, para as amostras CR, Sol, Rec 1 h, Rec 8 h e Rec 24 h, respectivamente.

Os parâmetros eletroquímicos, tais como densidade de corrente passiva ( $I_{\text{pass}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ), potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e potencial de pite ( $E_{\text{p}}$ ) são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço inoxidável austenítico ASTM F-139, em solução de PBS naturalmente aerada a 37°C, após imersão prévia de 24 horas.**

Condição	$I_{\text{pass}} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$I_{\text{corr}} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} (\text{mV})$	$E_{\text{p}} (\text{mV})$
CR	1,10	0,56	-202	133
Sol	0,79	0,30	-204	141
Rec 1 h	0,44	0,22	-180	176
Rec 8 h	0,39	0,16	-158	390
Rec 24 h	1,78	1,17	-245	120

## Conclusões

As análises microestruturais mostram que a realização de tratamentos térmicos não alterou as fases presentes no aço inoxidável austenítico ASTM F139, que apresentou estrutura austenítica para todas as condições. Os ensaios eletroquímicos indicam que os tratamentos de recozimento realizados a 700 °C, em atmosfera de argônio, por períodos de 1 h e 8 h foram capazes de proporcionar um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão do aço cirúrgico ASTM F139 em solução de PBS naturalmente aerada a 37 °C. Este fato pode ser associado à

mudança de composição química do filme passivo, proporcionada pelos tratamentos de recozimento.

### Referências bibliográficas

---

- (1) GIORDANI, E. J.; FERREIRA, I.; BALANCIN, O. Propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, p. 55-62, 2007.
- (2) PIERETTI, E. F.; COSTA, I. Surface characterisation of ASTM F139 stainless steel marked by laser and mechanical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 114, n. Supplement C, p. 838-843, 2013.
- (3) VIRTANEN, S. et al. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 3, p. 468-476, 2008.
- (4) PIERETTI, E. F.; NEVES, M. D. M. D. Influence of laser marks on the electrochemical behaviour of the ASTM F139 stainless steel for biomedical application. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 3532-3541, 2016.
- (5) ANTUNES, R. A.; DE OLIVEIRA, M. C. L. Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 3, p. 937-962, 2012.
- (6) EBARA, R. Corrosion fatigue crack initiation behavior of stainless steels. **Procedia Engineering**, v. 2, n. 1, p. 1297-1306, 2010.
- (7) TAN, H. et al. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 60, n. 9, p. 1049-1054, 2009.
- (8) AKITA, M. et al. Effect of sensitization on corrosion fatigue behavior of type 304 stainless steel annealed in nitrogen gas. **Materials Science and Engineering: A**, v. 640, n. Supplement C, p. 33-41, 2015.
- (9) ASTM International. **Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Sheet and Strip for Surgical Implants (UNS S31673)**. 2012
- (10) ANTUNES, R. A. et al. Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316L austenitic stainless steel for orthopedic applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2074-2081, 2010.
- (11) RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, p. 529-546, 2015.
- (12) DADFAR, M. et al. Surface and corrosion properties of modified passive layer on 304 stainless steel as bipolar plates for PEMFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 41, p. 25869-25876, 2017.