

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO BIOMATERIAL AISI 316 L NITRETADO A PLASMA

de Souza, S., ICT-UFVJM, solange.souza@ict.ufvjm.edu.br

Olzon-Dionysio, D., ICT-UFVJM, dolzon@gmail.com

Campos, M., EMBRAPA, marcelobtu@gmail.com

Souza, S. D., UFVJM, dsys.sdionysio@gmail.com

Olzon-Dionysio, M., UFVJM, maristolzon@hotmail.com

Resumo. Em busca da otimização da aplicação de AISI 316L como biomaterial, o presente trabalho analisa o efeito da pressão do gás 20%N₂ 80%H₂, utilizada no processo da nitretação a plasma aplicado a este aço frente ao seu comportamento à resistência à corrosão. A pressão de 10 Torr, que favoreceu amostras com a maior concentração de fases magnéticas, o que foi observado pela espectroscopia Mössbauer, também apresentou melhor resposta eletroquímica quanto à proteção à corrosão.

Palavras chave: aço inoxidável AISI 316L, biomaterial, nitretação a plasma, corrosão, espectroscopia Mössbauer.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os materiais metálicos usados como biomateriais em implantes citamos os aços inoxidáveis ASTM F138 e AISI 316L, os quais são também largamente usados em indústrias; daí o grande interesse que desperta o seu estudo. As propriedades importantes, neste contexto, são maior dureza e resistência ao desgaste e também maior resistência à corrosão. Várias técnicas de modificação de superfícies melhoram tais propriedades, dentre elas, a nitretação a plasma (Bordji *et al.*, 1996; Hench, 2006).

A camada superficial formada por meio da nitretação a plasma apresenta diferentes fases contendo ferro e nitrogênio. Entre essas fases, as principais são a fase γ_N (conhecida como fase fcc supersaturada de nitrogênio, austenita expandida ou solução sólida), a fase hexagonal ϵ (Fe_{2+x}N, 0 ≤ x ≤ 1), além da fase cúbica fcc γ' (Fe₄N) (de Souza *et al.*, 2008; de Souza, S.D., 2010). Esta apresenta apenas caráter magnético, e as outras, podem apresentar também, caráter paramagnético. É relevante mencionar que Öztürk e Williamson, em 2002 mostraram que o caráter magnético da amostra se relaciona com a melhoria de algumas de suas propriedades.

Cabe destacar que testes de citotoxicidade em amostras AISI 316L nitretadas a plasma indicaram sua biocompatibilidade (Olzon-Dionysio *et al.*, 2013).

Este trabalho apresenta o estudo da influência da pressão do gás usado no processo da nitretação, mantidos fixos os outros parâmetros: temperatura, tempo, composição do gás nas propriedades da camada superficial formada no aço inoxidável AISI 316L, quando submetido a esse processo, visando otimizar o seu uso como biomaterial. As amostras produzidas foram submetidas a medidas de corrosão e de espectroscopia Mössbauer.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de AISI 316L, devidamente polidas, em formato de disco (com diâmetro de 20,14 mm e espessura de 2,00 mm) foram nitretadas em atmosfera de 80% de H₂ e 20% de N₂, temperatura de 400 °C, tempo de 4 horas, pressão P = 3, 5, 7 e 10 Torr. Foram então realizadas, à temperatura ambiente, medidas de CEMS (Espectroscopia Mössbauer-elétrons de conversão) usando uma fonte radioativa de ⁵⁶Fe, além de medidas de corrosão.

Nos experimentos eletroquímicos de polarização potenciodinâmica destas medidas utilizou-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 (Ecochemie, Netherlands). A célula eletroquímica usada foi confeccionada em vidro Pirex[®], contendo duas tampas de Teflon: na parte superior para entradas do eletrodo de referência (eletrodo de Calomelano saturado em KCl, ECS) e o contra-eletrodo de platina e, na parte inferior, para entrada do eletrodo de trabalho. Este consistia das amostras de AISI 316L polidas, não nitretada ou matriz e nitretadas, apresentando 1,0 cm² de área útil exposta ao meio corrosivo contendo íons cloreto. Durante as medidas, variou-se continuamente o potencial de eletrodo em função do tempo, a uma velocidade de varredura linear dE/dt = 1,0 mV.s⁻¹, partindo-se de um valor inicial de potencial (E_{inicial aplicado} = -1,0 V_(ECS)), menor do que o valor de potencial de corrosão do eletrodo de trabalho em meio aquoso contendo NaCl 3% (E_{inicial aplicado} < E_{CORR}). Os potenciais variaram em direção a valores mais positivos (ou mais nobres) de potencial, sendo interrompida a variação de potencial quando a densidade de corrente total atingia valores acima de 10⁻² A cm⁻² ou quando o potencial atingia 2,5 V_(ECS).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras (1) e (2) apresentam as curvas de polarização potenciodinâmicas e os espectros Mössbauer, respectivamente.

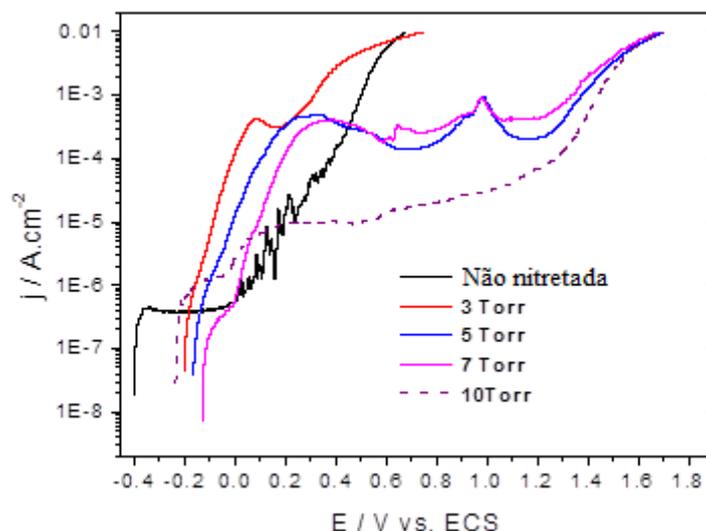


Figura 1. Curvas de polarização potenciodinâmicas catódico-anódicas de amostras não nitretadas e nitretadas a diferentes pressões, obtidas em solução aquosa de NaCl 3% e $dE/dt = 1,0 \text{ mV/s}$.

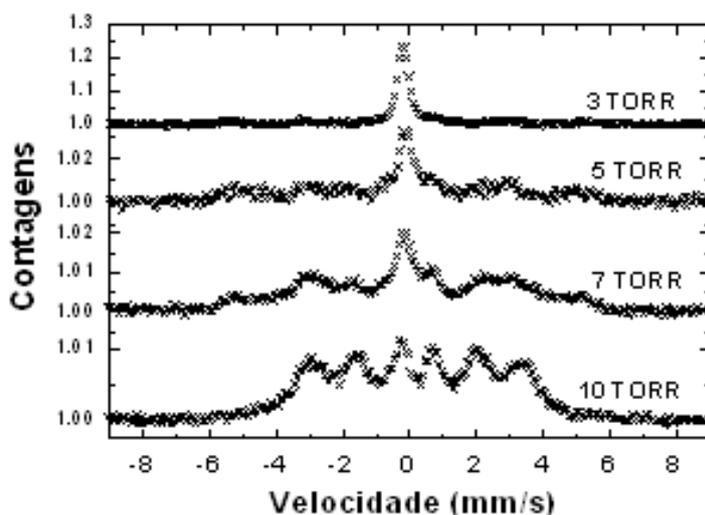


Figura 2. Espectros Mössbauer das amostras nitretadas a diferentes pressões.

Na Figura (1), observa-se a curva de polarização potenciodinâmica obtida da amostra polida e não nitretada, indicando um comportamento típico deste metal em soluções contendo íons cloreto, sendo apresentado o comportamento oscilante de densidade de corrente de dissolução por volta do intervalo de potencial de 0,0 a 0,4 V_{ECS} . Esse comportamento não foi observado para as amostras nitretadas. Estas apresentam valores de potencial de corrosão maiores, em relação à matriz, indicando uma menor tendência à corrosão.

A Tabela 1 permite uma comparação de alguns parâmetros eletroquímicos de interesse, extraídos das curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras não nitretada e nitretadas. Para o potencial $E = 0,0 V_{ECS}$, são observados diversos valores de densidade de corrente para diferentes pressões de nitretação a plasma. Neste valor de potencial, os menores valores de densidade de corrente observados correspondem à matriz e à amostra nitretada a 7 Torr. Por outro lado, a amostra nitretada a 3 Torr, apresentou o maior valor de densidade de corrente, $j(E=0,0 V_{ECS}) = 126,07 \mu\text{A/cm}^2$, com baixa resistência à corrosão. Na tabela, levando em consideração os potenciais anódicos 0,25 V_{ECS} , 0,5 V_{ECS} e 1,0 V_{ECS} , para a amostra 10 Torr, são observados os menores valores de densidade de corrente. A manutenção da densidade de corrente em valores menores indica conseqüente diminuição da velocidade de dissolução do substrato

metálico, que depende das características e da estabilidade da camada nitretada em meio eletrolítico corrosivo. Além disso, observa-se que enquanto a amostra não nitretada e a amostra nitretada a 3 Torr, atingiram a densidade de corrente anódica igual a 10^{-2} A/cm² (pré estabelecida) em valores de potencial, 0,68 V_{ECS} e 0,75 V_{ECS}, respectivamente, as outras atingiram essa situação para valores bem mais altos. Em suma, é interessante destacar que a curva de polarização obtida para a amostra 10 Torr apresentou melhores indicações de que o eletrodo tende a permanecer mais resistivo dentro da faixa de potencial usada, ou melhor, tende a uma maior resistência ao ataque agressivo dos íons cloreto da solução. Portanto, os resultados obtidos pelo método eletroquímico de polarização potenciodinâmica permitem informar que a camada nitretada a 10 Torr apresentou, no conjunto, a melhor propriedade de resistência à corrosão do substrato metálico enquanto a nitretada a 3 Torr, apresentou a pior.

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos da amostra não nitretada e das amostras nitretadas a diferentes pressões. (A precisão é cerca de 3 a 5 %).

| Amostra | E _{corr} V _{ECS} | j (E=0,0 V _{ECS}) μA/cm ² | j(E=0,25 V) μA/cm ² | j(E=0,5 V) μA/cm ² | j(E=1,0 V) μA/cm ² | E _{final} V _{ECS} |
|---------------|---------------------------------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|
| Não nitretada | -0,40 | 0,57 | 13,46 | 1017,46 | -- | 0,68 |
| 3 Torr | -0,20 | 126,07 | 532,22 | 4872,44 | -- | 0,75 |
| 5 Torr | -0,16 | 13,08 | 454,77 | 282,56 | 773,32 | 1,70 |
| 7 Torr | -0,13 | 0,60 | 247,22 | 305,76 | 672,00 | 1,68 |
| 10 Torr | -0,24 | 2,73 | 9,44 | 9,87 | 29,76 | 1,70 |

Por outro lado, a comparação entre os espectros apresentados na Fig. (2), mostra que enquanto a amostra nitretada a 10 Torr, apresenta um forte caráter magnético, evidenciado pela presença acentuada de sextetos, o mesmo não acontece para a amostra nitretada a 3 Torr, em que sextetos praticamente não aparecem. Dessa forma, os presentes resultados enfatizam que a amostra com características magnéticas mais acentuadas apresenta também a propriedade de maior proteção à corrosão, confirmando resultados anteriores (Öztürk, 2002).

4. CONCLUSÕES

Dentre as amostras nitretadas a plasma, com diferentes pressões, a que apresentou maior concentração de fases magnéticas, apresentou também maior proteção ao ataque corrosivo. Dessa forma, a pressão de 10 Torr (aliada às condições aqui utilizadas) permite otimizar a aplicação do aço inoxidável AISI 316L, como biomaterial.

5. REFERÊNCIAS

- Bordji, K.; Jouzeau, J.-Y.; Mainard, D.; Payan, E.; Delagoutte, J.-P.; Netter, P., "Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells", *Biomaterials*, Vol.17, pp.491, 1996.
- Hench, L.L. – Introdução do livro- "Biomateriais: Fundamentos e Aplicações" –R.L., Oréfice; Pereira, M.M.; Mansur, H.S. - Cultura Médica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- Olzon-Dionysio, M.; Campos, M.; Higa, O.Z.; da Cunha, T.F.; de Souza, S.D., "Investigating the correlation between some of the properties of plasma nitride AISI 316L stainless steel", *Materials Research*, Vol.16(5), pp.1052, 2013.
- Olzon-Dionysio, M.; Campos, M.; Kapp, M.; de Souza, S.; de Souza, S.D., "Influences of plasma nitriding edge effect on properties of 316L stainless steel", *Surf. Coat. Tech.*, Vol.204, pp.3623, 2010.
- Olzon-Dionysio, M.; de Souza, S.D.; Basso, R.L.O.; de Souza, S., "Application of Mössbauer spectroscopy to the study of corrosion resistance in NaCl solution of plasma nitrided AISI 316L stainless steel", *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 202, pp. 3607, 2008.
- Öztürk, O.; Williamson, D.L., "Thermal stability of the high-N solid-solution layer on stainless steel", *Surf. Coat. Tech.*, Vol.158-9, pp.288, 2002.

6. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido com o apoio da FAPESP, processo- 09/50776-0.

7. ABSTRACT

Aiming the use of the AISI 316L stainless steel as biomaterial, this paper analyzes the effect on the corrosion resistance from the pressure parameter in a plasma nitriding process. Samples prepared with the pressure of 10 Torr

de Souza, S., Olzon-Dionysio, D., Campos, M., Souza, S.D., Olzon-Dionysio, M.
Estudo da resistência à corrosão por técnicas eletroquímicas e espectroscopia Mössbauer do biomaterial AISI 316 L nitretado a plasma

presented a better electrochemical response regarding corrosion protection. Mössbauer analysis indicated that these samples also presented the highest concentration of magnetic phases.

8. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.