

EFEITO DO NIÓBIO NO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO ISO 5832-9 EM MEM POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA¹

*Ruth Flavia Vera Villamil Jaimes²
Monica Luisa Chaves de Andrade Afonso³
Silvia Maria Leite Agostinho³
Celso Antonio Barbosa²*

Resumo

O aço ISO 5832-9 vem sendo empregado em implantes ortopédicos. Este material apresenta biocompatibilidade e boas propriedades mecânicas. O trabalho tem como objetivo estudar, através da técnica de impedância eletroquímica, o efeito do nióbio sobre o mecanismo de formação do filme passivo sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-9, em solução Eagle (MEM), no potencial de corrosão a 37 °C. Todos os materiais estão naturalmente passivados, não apresentando corrosão por pite. Os aços ISO 5832-9 contendo nióbio (0,28 % e 0,40 %) apresentam resistência à corrosão comparável e mais alta do que a observada para o aço sem nióbio. O aço ISO 5832-9 com 0 % Nb apresenta um mecanismo de passivação diferente dos observados para os aços ISO 5832-9 com 0,28 % e 0,40%.

Palavras-chave: Nióbio; Aço ISO 5832-9; Filme passivo; Solução MEM; Espectroscopia de impedância eletroquímica; Implante ortopédico.

EFFECT OF NIOBIUM ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF ISO 5832-9 STAINLESS STEEL IN MEM BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

Abstract

ISO 5832-9 special stainless steel has been used in orthopedic implants. This material presents biocompatibility and good mechanical properties. The objective of this work is to study by electrochemical impedance spectroscopy, the effect of niobium on the mechanism of the passivating film formation on ISO 5832-9 SS in Eagle solution (MEM) at the corrosion potential and at 37°C. All the materials are naturally passivated and do not present pitting potential. ISO 5832-9 SS (with 0.28% Nb and 0.40% Nb) present similar corrosion resistance and higher than that observed for the steel without niobium. ISO 5832-9 SS with 0% Nb presents different passivating mechanism than that observed for 0.28 % and 0.40 % niobium alloys.

Key words: Niobium; ISO 5832-9 SS; Passive film; MEM solution; Electrochemical impedance spectroscopy; Orthopedic implant.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Villares Metals S. A. Caixa Postal 146 – CEP 13178-902 Sumaré, SP, Brazil.*

³ *Instituto de Química–Universidade de São Paulo (USP). Caixa Postal 26077 CEP 05513-970 São Paulo, Brazil*

INTRODUÇÃO

A corrosão por pite é um dos maiores problemas na área de medicina relativa a implantes, uma vez que o material metálico, no corpo humano, pode estar sujeito a reações eletroquímicas com uma velocidade significativa a ponto de comprometer a saúde de um paciente.^[1-2] O emprego de aços inoxidáveis em implantes ortopédicos continua sendo realizado por duas razões: sua maior resistência mecânica e seu custo mais baixo, quando comparado aos outros materiais não ferrosos. No Brasil, um dos aços inoxidáveis atualmente empregados, o F138, segue ainda as normas da década de 70 e não é mais utilizado em países do primeiro mundo. O aço inoxidável ISO 5832-9, contendo além de nitrogênio um teor de nióbio da ordem de 0,28 %, foi desenvolvido na década de 90, e vêm sendo utilizado em países da Europa e nos Estados Unidos. A adição do nióbio à liga se dá com o objetivo de impedir a precipitação dos carbonetos de cromo, fato que implicaria na queda da resistência à corrosão do aço inoxidável.

Estudos anteriores^[3-7] em meio de cloreto têm mostrado que o aço ISO 5832-9, com teor de nióbio da ordem de 0,28 %, se mostra mais resistente à corrosão do que os aços 316 L e F 138. O aço ISO 5832-9, não apresenta corrosão por pite e os valores da densidade de corrente passiva em meios de NaCl 0,11 mol L⁻¹ a 36,5 °C e de NaCl 0,9% a pH = 4 e 40 °C são menores do que os observados para os dois outros aços. Villamil et al [8] estudaram o efeito do Nb sobre o comportamento eletroquímico do aço 5832-9 em meio de NaCl 0,11 mol L⁻¹ a 36,5 °C. Os autores variaram a concentração de Nb entre 0% e 0,40% e verificaram que o melhor desempenho corresponde ao aço contendo 0,28% de Nb.

Este trabalho tem como objetivo estudar, através da técnica de impedância eletroquímica, o efeito do nióbio no mecanismo de formação do filme passivo sobre o aço inoxidável autêntico ISO 5832-9 em meio da solução Eagle (minimum essential medium, MEM), no potencial de corrosão (E_{corr}), a uma temperatura de 37 °C.

MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química das amostras do aço inoxidável ISO 5832-9 estudadas sem e com nióbio, em porcentagem em massa, encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química, em % em massa, das amostras de aço ISO 5832-9.

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	P	S	Composição variável de Nb		
0,015	0,33	4,09	20,70	9,94	2,50	0,320	0,014	0,005	0	0,28	0,40

A Tabela 2 apresenta a composição da solução Eagle (*minimum essential medium*, MEM).

Tabela 2. Composição da solução Eagle (MEM).

Composição	Concentração/ mol L ⁻¹
NaCl	1,16 x 10 ⁻¹
KCl	5,36 x 10 ⁻³
CaCl ₂	1,80 x 10 ⁻³
Na ₂ HPO ₄	8,98 x 10 ⁻⁴
KH ₂ PO ₄	8,11 x 10 ⁻⁴
Mg ₂ SO ₄	2,38-2,62 x 10 ⁻²
Aminoácidos	5,5 x 10 ⁻³

Os eletrodos de trabalho consistiram de discos do aço inoxidável ISO 5832-9 com área exposta à solução de $0,363 \text{ cm}^2$, os quais foram previamente lixados com lixa comum de carbeto de silício (SiC), de granulometrias 300, 400 e 600, e lavados com água destilada e álcool etílico.

Os ensaios de impedância foram realizados utilizando um esquema clássico de três eletrodos, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um eletrodo de platina com grande área como contra-eletrodo. A temperatura de trabalho foi de $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

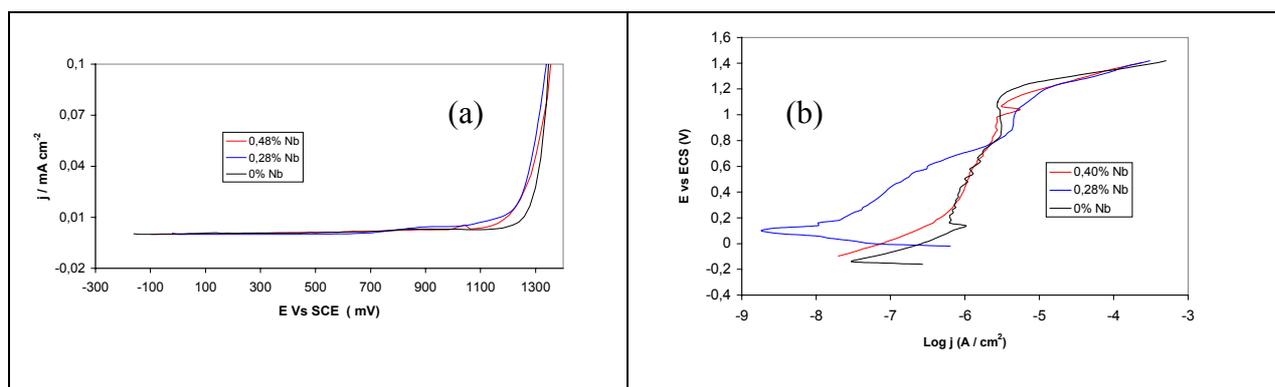
Nas medidas de impedância eletroquímica foi usado um potenciostato $\mu\text{Autolab}$ tipo III/FRA2 acoplado a um microcomputador e ao analisador de impedância.

Os ensaios de impedância foram realizados após a estabilização do potencial de corrosão ocorrido em 24 h. Todos os ensaios foram realizados sob condições potencioestáticas.

Os diagramas de impedância foram obtidos no intervalo de frequência entre 100 kHz e 1 mHz, a uma taxa de aquisição de 5 pontos por década, e com amplitude de perturbação de 8 mV. Todas as curvas foram levantadas pelo menos três vezes. As medidas foram realizadas com eletrodo parado.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Observam-se pelas Figuras 1(a) e 1(b) as curvas de polarização potenciodinâmica a 1 mVs^{-1} dos aços inoxidáveis ISO 5832-9 em solução Eagle. As curvas mostram que este material se encontra passivado no E_{corr} e que a região passiva apresenta uma extensão, em potencial, da ordem de 1300 mV. O que se tem a destacar é que os valores de potencial, de elevação da corrente, são os mesmos para os aços contendo nióbio, da ordem de 1200 mV/ECS e de 1300 mV/ECS para o aço sem nióbio. As diferenças são melhor observadas na Figura 1 (b), onde se vê que o valor da densidade de corrente de passivação (j_{pass}) é no máximo cerca de décimos de μAcm^{-2} na região passiva para os três aços estudados. Nota-se ainda que o aço com 0,28% Nb apresenta menores valores de densidade de corrente na região de passivação e mais dependente do potencial.



Figuras 1: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço ISO 5832-9 com diferentes teores de nióbio em MEM a $37 \text{ }^\circ\text{C}$. $vv = 1 \text{ mVs}^{-1}$.

Na Figura 2 são apresentados os diagramas de impedância eletroquímica, no Ecorr para os aços inoxidáveis ISO 5832-9 contendo diferentes teores de nióbio. Os diagramas de Nyquist mostram um comportamento puramente capacitivo em toda a faixa de frequência investigada, caracterizado por elevados valores de impedância, típico de superfícies passivadas. Pode-se ver que os aços ISO 5832-9 contendo nióbio (0,28 % e 0,40 %) apresentam resistência à corrosão comparável entre si e superior à do aço ISO 5832-9 sem nióbio, com componentes real e imaginária da impedância mais elevadas. Entretanto, uma observação mais detalhada dos diagramas de Bode, representados nas Figuras 3(a), 3(b) e 3(c), indicam claramente o aparecimento de uma segunda constante de tempo em frequências inferiores a 10 Hz para o aço sem nióbio, bem como uma diminuição apreciável dos ângulos de fase, em comparação com o comportamento observado para os aços contendo nióbio (Figuras 3b e 3c), sugerindo uma diminuição da resistência à corrosão. Os resultados discutidos sugerem uma perda das características protetoras do filme passivo quando o aço ISO 5832-9 não contém nióbio quando comparado com os aços na presença de nióbio.

As Figuras 3b e 3c mostram que a presença de nióbio modifica os diagramas do ângulo de fase em função da frequência. Observam-se, nos dois casos, a presença de mais de uma constante de tempo, embora as frequências correspondentes não sejam nítidas.

Para um melhor entendimento dos resultados foi feita a simulação dos dados experimentais empregando circuitos equivalentes, que são apresentados na Figura 4. Da simulação de circuitos em serie (a) e cascata (b) foram obtidos os valores dos parâmetros da simulação, como se vê na Tabela 3.

O modelo de circuito equivalente que melhor se ajusta aos resultados experimentais do aço sem nióbio, está caracterizado por dois circuitos em serie, ambos com uma resistência e um elemento de fase constante. Este circuito equivalente está em concordância com a presença de duas constantes de tempo encontradas experimentalmente, como se vê na Figura 3 (a). O circuito em serie da Figura 3 (a) sugere que na ausência do nióbio exista a formação de dois processos consecutivos, com um filme mais compacto, sobre o metal, e um filme mais poroso, mais próximo à solução. É importante que se comparem os valores de R_2 e R_F , para melhor entendimento do modelo, apresentados na Tabela 3. Nota-se que R_2 é cerca de $2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (filme poroso) enquanto R_F representa o filme mais compacto, da ordem de $800 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Os resultados são comparáveis aos obtidos para o titânio[9]. Pan et al.[9] realizaram a simulação dos dados experimentais do titânio em soluções salinas. Os autores com base nos resultados obtidos propuseram um modelo de circuito em serie e admitiram o modelo de duas camadas na formação do filme de óxido, sendo a primeira atribuída à formação de uma barreira mais interna, camada compacta e uma segunda, mais externa, camada porosa.

Para os aços contendo nióbio foi verificado um modelo de circuito equivalente em cascata, o que sugere um mecanismo de passivação diferente do observado para o aço sem nióbio. No caso dos aços com nióbio o circuito equivalente que melhor se ajusta aos resultados experimentais sugere que CPE e R_F se referem às características do filme passivante enquanto que CPE_2 e R_2 apresentam valores compatíveis com as propriedades da dupla camada elétrica (CPE_2) na interface metal filme e à oxidação da liga. Observa-se que R_2 é muito menor que R_F . Comparando os valores de resistência apresentados na Tabela 3, como resultado da simulação dos dados experimentais, notam-se para os aços contendo nióbio valores

da ordem de $k\Omega\text{cm}^2$ para R_F referente ao filme formado e de Ωcm^2 para o R_2 , o que nos sugere a presença de apenas um filme passivo.

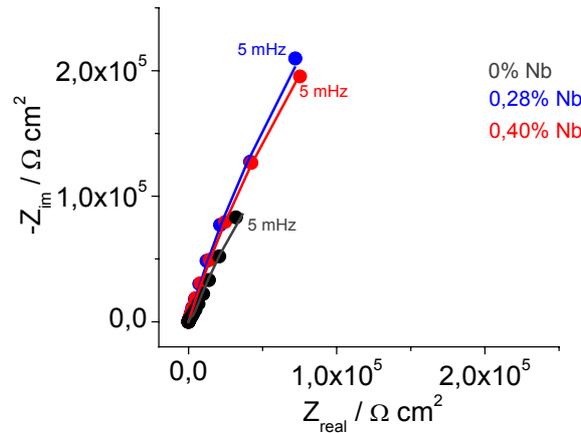


Figura 2. Diagramas de Nyquist para aço ISO 5832-9 com diferentes teores de nióbio em MEM a 37 °C no Ecorr. • Pontos experimentais e “—” simulação.

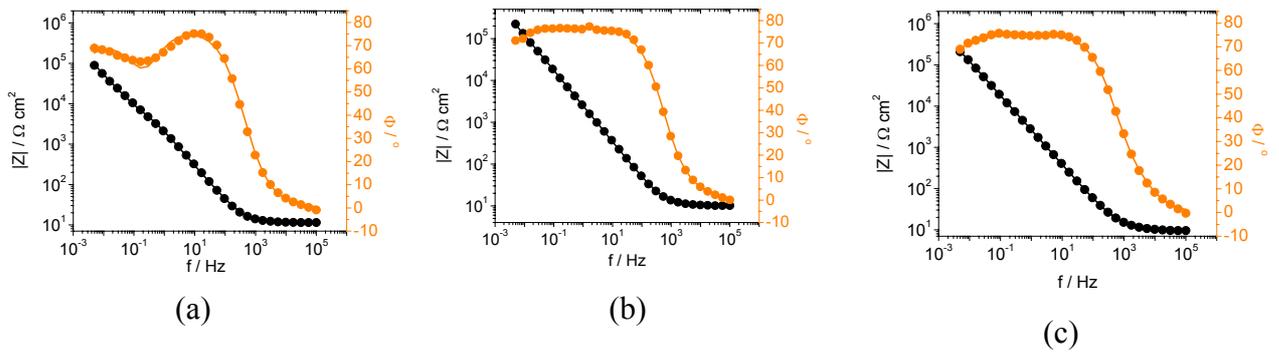


Figura 3. Diagramas de Bode para aços ISO 5832-9 em MEM a 37 °C no Ecorr. (a) 0% Nb, (b) 0,28% Nb e (c) 0,48% Nb. • Pontos experimentais e “—” simulação.

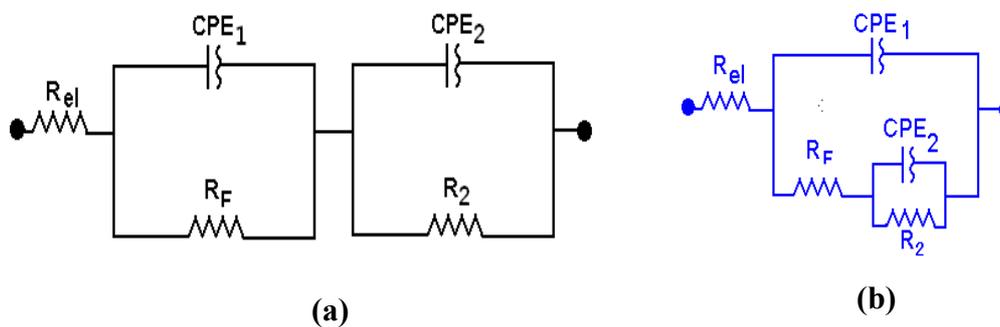


Figura 4. Modelo de circuitos equivalentes que melhor se ajustam aos resultados experimentais. (a) serie, aço sem nióbio e (b) cascata, aços com nióbio.

Tabela 3. Valores dos parâmetros obtidos da simulação dos dados experimentais usando circuitos equivalentes. $\chi^2 = 10^{-4}$.

Aço ISO 5832-9	$R_{ct}/\Omega\text{cm}^2$	$R_F/k\Omega\text{cm}^2$	CPE ₁		$R_2/\Omega\text{cm}^2$	CPE ₂	
			$Y_0/\mu\text{Fcm}^{-2}$	n		$Y_0/\mu\text{Fcm}^{-2}$	n
0% Nb	12	758	187,5	0,83	2658	190	0,90
0,28% Nb	10	2150	33,4	0,90	3	51,9	0,82
0,48% Nb	10	2125	30,8	0,89	1	50,9	0,80

CONCLUSÕES

- A presença do nióbio torna o aço 5832-9 mais resistente à corrosão.
- A modificação do teor de nióbio de 0,28 % para 0,40 % não modificou, por este ensaio, de maneira significativa, o mecanismo de passivação e a resistência à corrosão.
- O aço ISO 5832-9 com 0% de nióbio apresenta um mecanismo de passivação diferente do observado para os aços ISO 5832-9 com 0,28 % e 0,40 % de nióbio.
- Os resultados sugerem que no caso do aço sem nióbio há formação de dois filmes, um compacto próximo ao metal e um poroso próximo à solução. No caso dos aços contendo nióbio os resultados apontam para a formação de um filme e de pelo menos dois processos envolvidos.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa e auxílios concedidos.

Referências

- 1 RECLARU L. Comparative corrosion study of “Ni-free” austenitic stainless steels in view of medical applications. *Acta Biomaterials*, 2, 433-444, 2006.
- 2 OROZCO, C.P.O., ALONSO-FALLEROS, N., TSCHIPTSCHIN, A.P. Estudo da resistência à corrosão dos diferentes tipos de aços inoxidáveis austeníticos utilizados em implantes cirúrgicos, 58^o - Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, 2003.
- 3 VILLAMIL, R.F.V., DE ANDRADE, A.H.P., BARBOSA, C. A., SOKOLOWSKI A., AND AGOSTINHO, S.M.L. Comparative electrochemical studies of ISO 5832-9 and F 138 stainless steels in sodium chloride, pH = 4.0 medium. *ASTM STP 1438* G. L. Winters and M. J. Nutt, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2003.
- 4 VILLAMIL, R.F.V., VELASQUEZ, A.E., AGOSTINHO, S.M.L. Estudo comparativo dos aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F138 em meio de NaCl 0,11 mol L⁻¹ por impedância eletroquímica. XXIII Congresso Brasileiro de Corrosão (ABRACO), Florianópolis, 2003.
- 5 VILLAMIL, R.F.V., BARBOSA, C.A., SAYEG I.J., JOAQUIM A.C. AGOSTINHO, S.M.L. Aços inoxidáveis aplicados em implantes ortopédicos: resistência à corrosão por pite do aço ISO 5832-9 em meio de soluções Ringer e Ringer

Lactato. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMAT, Natal, 2003.

- 6 VILLAMIL, R.F.V., BARBOSA, C.A., PANOSSIAN, Z., MELO, H.G. e AGOSTINHO, S.M.L. Emprego da impedância eletroquímica na caracterização de filmes passivos formados sobre o aço ISO 5832-9 em meio de NaCl 0,11 mol L⁻¹. 59^o Congresso Anual da ABM, São Paulo, Brasil.
- 7 VILLAMIL, R. F. V., BARBOSA, C.A., SOKOLOWSKI, A., AGOSTINHO, S. M. L. The effect of niobium on the electrochemical behaviour of ISO 5832-9 SS under simulated physiological conditions. 54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), August 31 – September 5, 2003, São Pedro, SP, Brazil.
- 8 PAN, J., THIERRY D., LEYGRAF, C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta*, 41 7/8, 1143-1153, 1996.