EFEITO DO pH E DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO P 558 EM SOLUÇÃO FISIOLÓGICA[1]

R. F. V. Villamil[2]
C. A. Barbosa[3]
S.M.L Agostinho[2]

Resumo

Foi estudado o aço inoxidável austenítico P 558 em meio de NaCl 0,15 mol L^{-1}, sob duas condições: (a) condição natural, pH = 6 (solução naturalmente aerada e acidificada por CO_2) e a 37°C e (b) simulando a condição existente no caso de um processo infeccioso, de pH = 4 (uma solução naturalmente aerada e acidificada com HCl) e a 40°C. Através de técnicas estacionárias verificou-se que o aço P558 apresenta uma alta resistência à corrosão nas duas condições estudadas e densidades de corrente de passivação da ordem de décimos de μAcm^{-2}. Por espectroscopia de impedância eletroquímica, verificou-se a presença de duas constantes de tempo para freqüências intermediárias e baixas, no Ecorr, a 200 mV e 400 mV acima deste, o que sugere a presença de dois filmes com diferentes propriedades presentes na camada passiva. O filme mais interno, aparentemente perde suas características passivantes, a potenciais acima de 600 mV vs ECS, nos dois sistemas estudados.

Palavras-chave: Aço inoxidável P 558; Implantes ortopédicos; Solução fisiológica; Espectroscopia de impedância eletroquímica.

THE EFFECT OF PH AND TEMPERATURE ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF P 558 STAINLESS STEEL IN PHYSIOLOGICAL SOLUTION

Abstracts

P558 stainless steel has been studied in 0.15 mol L^{-1} NaCl solutions using two different conditions: (a) natural condition, at pH = 6 and 37°C (naturally aerated solution containing CO_2) and (b) simulating body infectious condition, at pH = 4 and 40°C (naturally aerated solution containing HCl). It was possible to show, from stationary techniques, that P558 SS presents high resistance to corrosion in both media, with passivation current density values below 1mA cm^{-2}. EIS studies have shown the presence of two time constants for intermediate and low frequency values, at E_{corr} and at 200 mV and 400 mV above Ecorr, suggesting the presence of two films with different properties on the surface. The inner film becomes less passivating at 600 mV/ECS in the two systems studied.

Key words: Stainless steel; P558; Orthopedic implant; Physiologic solution; Electrochemical impedance spectroscopy.

[1] *Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ*

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

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

INTRODUÇÃO

A procura de novos materiais metálicos, aplicados em implantes ortopédicos, tais como os aços inoxidáveis austeníticos, tem se intensificado nestes últimos anos. No entanto, grande tem sido a preocupação em desenvolver aços inoxidáveis especiais isentos de níquel, em virtude deste elemento ser o responsável por processos alérgicos em um número significativo de pacientes. Aços inoxidáveis contendo teores relativamente elevados de manganês e nitrogênio em lugar de níquel, preservando a estrutura austenítica, vêm sendo estudados.[1-4] Estudos anteriores do grupo têm avaliado o comportamento eletroquímico do aço ISO 5832-9 (ASTM F 1586-95), empregando curvas de polarização potenciostática e potenciodinâmica a baixa velocidade de varredura, cronoamperometria e impedância eletroquímica.[5-10]. Foi mostrado, por técnicas estacionarias, que o referido aço, em meios que simulam fluidos biológicos, se mostra passivado até o potencial de transpassivação, ao contrário dos aços ISO 5832-1 (ASTM F138-92) e 316 L (ASTM 276-00) que apresentam, nos mesmos meios, potencial de pite.

Estudos por EIE mostraram que as características passivantes do filme se modificam em potenciais inferiores ao potencial de transpassivação, dando lugar a um filme mais poroso.[8] Nestes mesmos estudos,[9-10] a análise da superfície do aço 5832-9 por microscopia eletrônica de varredura mostrou que este material não apresenta corrosão localizada, mesmo em potenciais superiores aos de quebra do filme passivo, isto é, acima do potencial de transpassivação, obtido por técnicas estacionárias.

O objetivo deste trabalho é verificar as propriedades eletroquímicas da interfase aço P 558/NaCl 0,15 mol L^{-1}, sob duas condições: (a) sob a condição natural, pH = 6 (solução naturalmente aerada e acidificada por CO_2) e a 37^oC e (b), simulando a condição existente no caso de um processo infeccioso, de pH = 4 (uma solução naturalmente aerada e acidificada com HCl) e a 40^oC.

MATERIAIS E MÉTODOS

Substrato Metálico

Aço inoxidável austenítico P 558, produzido pela Böhler Edelstahl, foi obtido na forma de barra laminada de 20 mm de diâmetro. Trata-se de um aço inoxidável Cr-Mn-N, com estrutura austenítica estável, sem níquel, produzido pelo processo P-ESR (processo de refusão por eletroescória pressurizado com nitrogênio).

A Tabela 1 apresenta a composição química em porcentagem em massa do aço P 558.

Tabela 1. Composição química, em % em massa, do aço P 558.

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	P	S
0,18	0,40	9,9	16,7	0,014	3,3	0,48	-	-

Equipamentos

Nas medidas de eletroquímica foi usado um potenciostato μAutolab tipo III/FRA2 acoplado a um microcomputador e ao analisador de impedância.

Os eletrodos de trabalho consistiram de discos do aço inoxidável P558 com área exposta à solução de 0,32 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, álcool etílico, e secos em jato de ar quente.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um esquema clássico de três eletrodos, com um eletrodo de calomelano saturado (ECS), e um eletrodo de platina com grande área, funcionando como referência e contra-eletrodo, respectivamente.

O procedimento adotado para os ensaios de impedância foi o seguinte: para os diagramas obtidos no E_{corr} aguardou-se a estabilização desta grandeza. Por outro lado, para os diagramas obtidos sob condições de polarização anódica, foi fixado o potencial e aguardou-se a estabilização da corrente antes do início do ensaio. Todos os ensaios foram realizados sob condições potenciostáticas.

Os diagramas de impedância foram obtidos no intervalo de freqüência entre 100 kHz e 3 mHz, a uma taxa de aquisição de 5 pontos por década, e com amplitude de perturbação de 8 mV. Todas as experiências foram repetidas pelo menos três vezes com diferentes superfícies da amostra. As medidas foram realizadas com eletrodo parado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observam-se pelas Figuras 1(a) e 1(b) as curvas de polarização potenciodinâmica a 1 mVs^{-1} do aço inoxidável P558 em meio de NaCl 0,15 mol L^{-1} na duas condições estudadas. As curvas mostram que este material se encontra passivado no Ecorr. O que se tem a destacar é que os valores de potencial de elevação da corrente são os mesmos para as duas condições estudadas, igual a 1300 mV/ECS, dentro da precisão experimental. Notam-se também valores de densidade de corrente da ordem de décimos de microampers, para ambos meios na região passiva. As diferenças são melhor observadas nas regiões ampliadas das curvas de polarização e na Tabela 2, onde se vê, que valor da densidade de corrente de passivação (j_{pass}) é cerca de duas vezes maior para o meio mais agressivo, quando comparado à condição natural, a 400 mV/ECS.

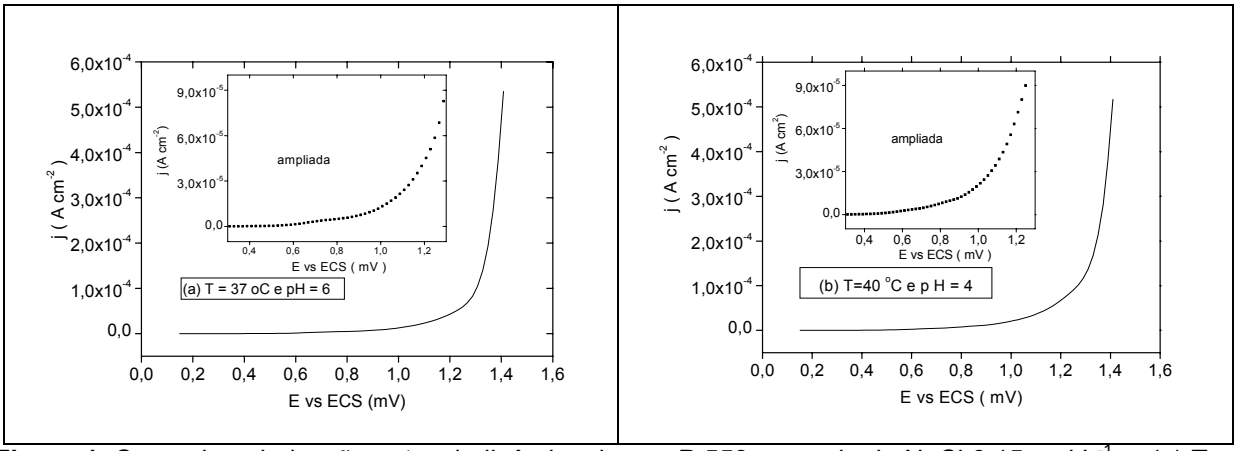

Figura 1. Curva de polarização potenciodinâmica do aço P 558 em meio de NaCl 0,15 mol L^{-1} a: (a) T= 37 ^oC e pH = 6 e (b)T= 40 ^oC e pH = 4.

Tabela 2. Valores de potencial de elevação da corrente (E_i) e da densidade de corrente de passivação (j_{pass}) do aço P558.

Meio	E_i vs ECS / mV	j_{pass}/ μ A cm^{-2} (400 mV)
T= 37 °C e pH = 6	1310 ± 31 (3)*	0,16 ± 0,2 (3)
T= 40 °C e pH = 4	1300 ± 24 (3)	0,33 ± 0,1 (3)

* O número entre parêntesis indica o número de repetições dos ensaios.

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os diagramas de impedância eletroquímica para o aço inoxidável P558 nas duas condições estudadas. As Figuras 2*a*$_1$, 2*a*$_2$ *e* 3*A*$_1$ *e* 3*A*$_2$ mostram um comportamento puramente capacitivo em toda a faixa de freqüência investigada, caracterizado por elevados valores de impedância, indicando que o material se encontra passivado no Ecorr. Comportamento semelhante foi observado a potenciais 200 mV acima do E_{corr}, representados nas Figuras 2b_1, 2b_2 *e* 3*B*$_1$ *e* 3*B*$_2$. Entretanto, uma observação mais detalhada dos diagramas de Bode representados nas Figuras 2a_2 , 3A_2 e 2b_2 e 3B_2, permite verificar a presença de duas constantes de tempo nítidas para freqüências intermediárias e baixas (dois máximos no diagrama de ângulo de fase de Bode), o que pode indicar a presença de dois intermediários na formação da camada passiva. Um comportamento semelhante é observado para este mesmo aço na presença de proteinas, conforme Rondelli et al.[4]

A partir de um potencial 400 mV acima do E_{corr} (Figuras 2*c*$_2$ e 3*C*$_2$) há uma mudança significativa no comportamento de impedância no ângulo de fase exibido pela amostra na condição mais agressivo 3C_2 quando comparada com a condição natural 2c_2. Observa-se que as duas constantes de tempo são menos visíveis na condição agressiva. A segunda constante de tempo, observada nas freqüências mais baixas corresponde a uma diminuição apreciável do ângulo de fase, em comparação com o comportamento observado no E_{corr} (Figuras 2*a*$_2$ *e* 3*A*$_2$) e sob condição de polarização anódica de 200 mV (Figura 2*b*$_2$ *e* 3*B*$_2$), apontando a uma apreciável diminuição da característica capacitiva do filme passivo. Por outro lado, o diagrama de Nyquist (Figura 2*c*$_1$ *e* 3*C*$_1$) apresenta tendência de fechamento do arco, com grande diminuição nos valores tanto da parte real como da parte imaginária da impedância. Com base nos resultados obtidos é possível supor que a constante de tempo em altas freqüências se deva à presença da própria camada passiva, mais interna (filme compacto), enquanto a constante de tempo em freqüências mais baixas pode ser atribuída a um filme mais externo, que apresente porosidade crescente com a elevação do potencial.[6,10] Circuitos equivalentes que se ajustem aos resultados experimentais poderão vir a confirmar e descrever melhor os possíveis modelos físicos, qualitativamente supostos neste trabalho. Esta suposição é baseada em estudos do grupo com o aço ISO 5832-9, em meio de NaCl 0,11 mol L^{-1}(5 e 10) aplicado a implantes, e com os dados da literatura, com o aço P558 em tampão fosfato.[4]

Finalmente, para a condição natural sob polarização de 600 mV e 800 mV (Figuras 2*d*$_1$ e 2*e*$_1$), ocorre o fechamento do arco capacitivo no diagrama de Nyquist acompanhado do diminuição do ângulo de fase em baixas freqüências atribuído à presença da camada porosa. Um comportamento contrário é observado na condição mais agressiva para os mesmos valores de potencial, isto e, 600 mV e 800 mV. No diagrama de Nyquist apresentado na Figuras 3D$_1$ *e* 3*E1*, é possível verificar uma tendência a um segundo arco capacitivo, sugerindo processos difusionais, porém, este aspecto merece investigações mais detalhadas.

Os resultados discutidos nos parágrafos anteriores sugerem uma perda das características protetoras do filme passivo à medida que o potencial se torna mais positivo do que o potencial de corrosão.

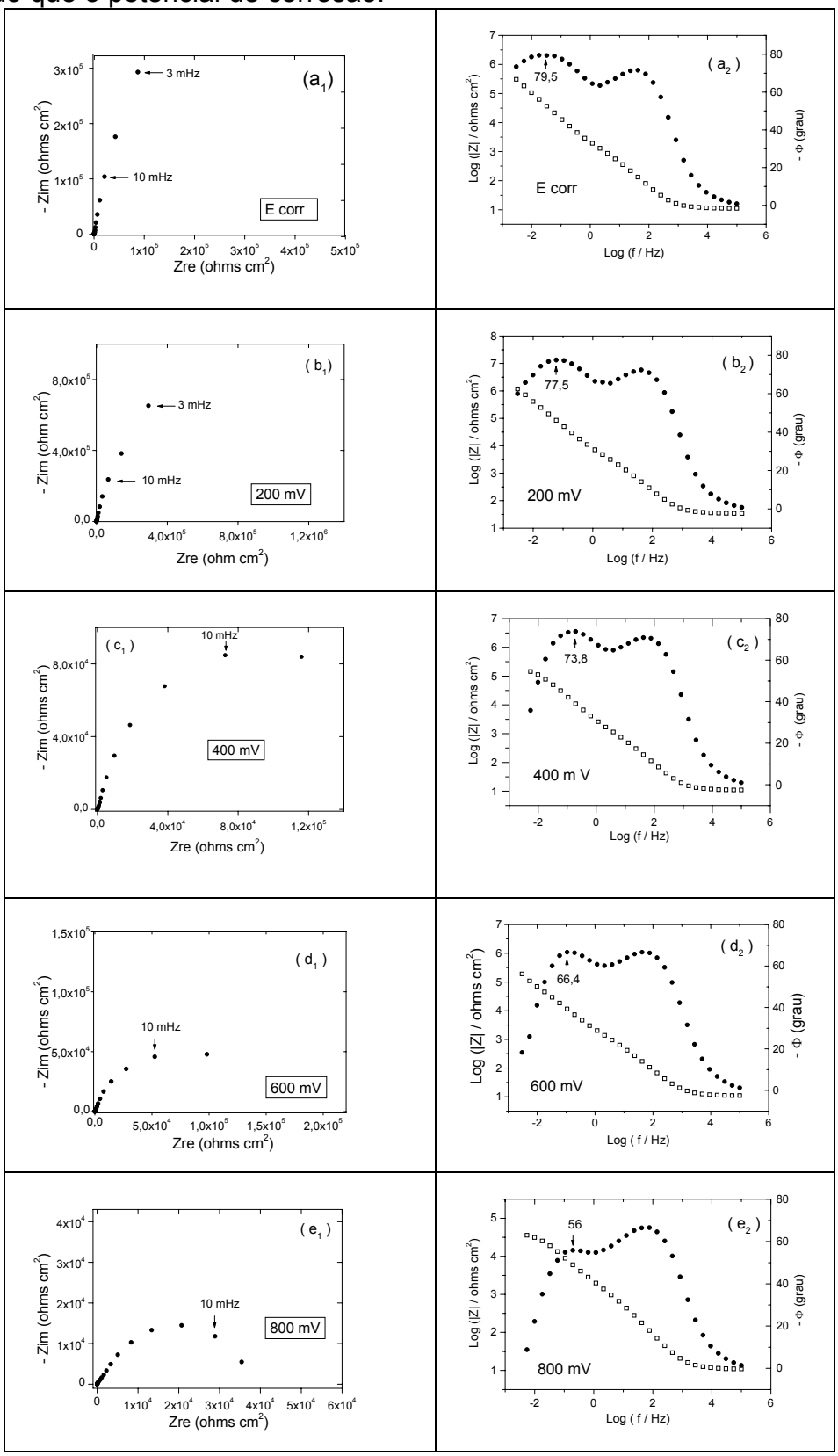

Figura 2: Diagramas de Nyquist (a_1,b_1,c_1,d_1,e_1), e de Bode (a_2,b_2,c_2,d_2,e_2) para o aço inoxidável P 558 em meio de NaCl 0,15 mol L^{-1} a T= 37 ^{o}C e pH = 6 no E_{corr} (a) e sob diferentes potenciais anódicos (b) 200 mV; (c) 400 mV; (d) 600 mV e (e) 800 mV.

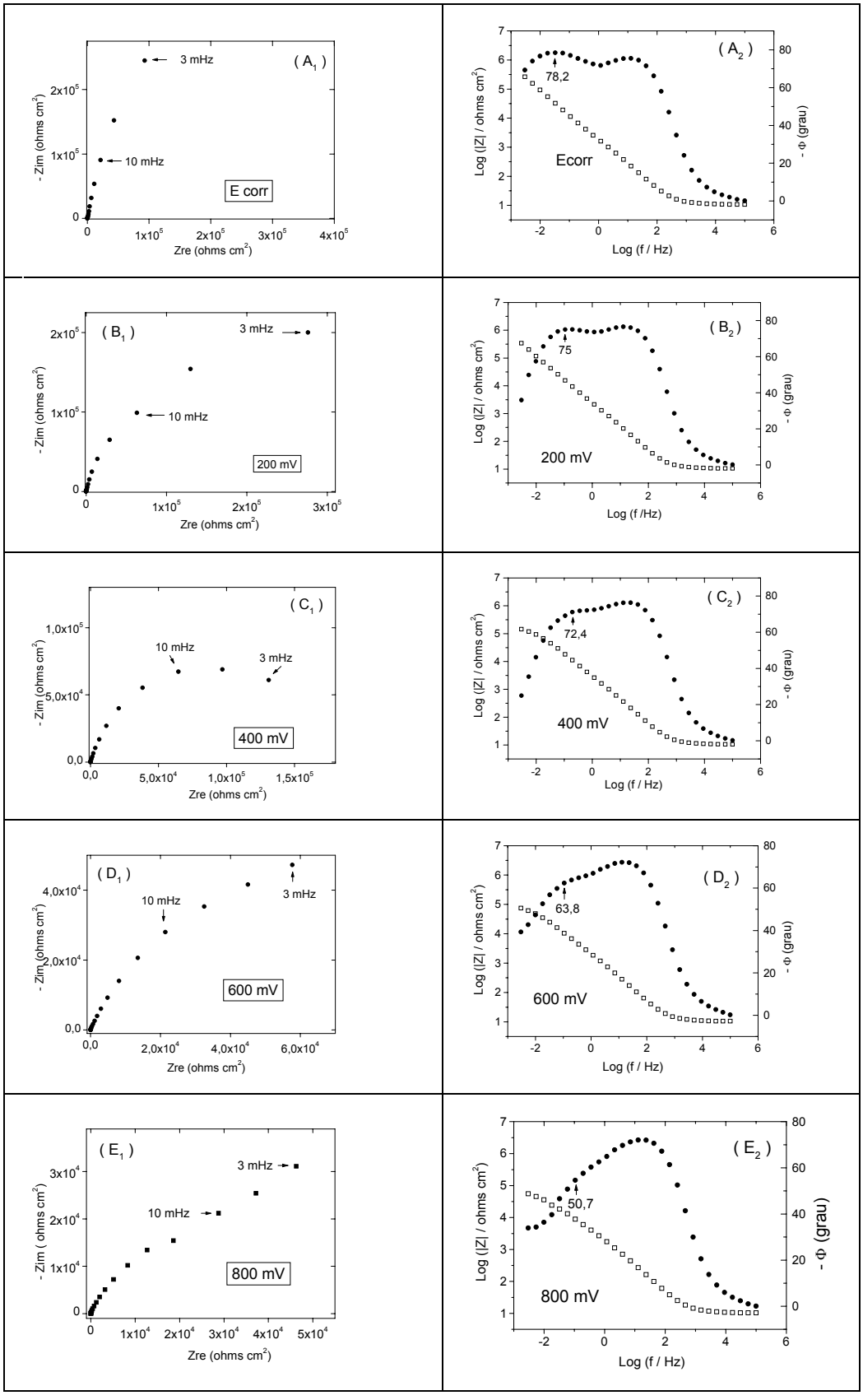

Figura 3. Diagramas de Nyquist (A_1,B_1,C_1,D_1,E_1), e de Bode (A_2,B_2,C_2,D_2,E_2) para o aço inoxidável P 558 em meio de NaCl 0,15 mol L^{-1} a T= 40 ^{o}C e pH = 4 no E_{corr} (a) e sob diferentes potenciais anódicos (b) 200 mV; (c) 400 mV; (d) 600 mV e (e) 800 mV.

CONCLUSÕES

- O aço P 558 apresenta uma alta resistência à corrosão nas duas condições estudadas (T= 37 ^{o}C e pH = 6 e T= 40 ^{o}C e pH = 4). Medidas realizadas por técnicas estacionárias indicam, nos dois meios, densidades de corrente de passivação da ordem de décimos de μAcm^{-2} e ausência de corrosão localizada numa faixa de potencial que se estende desde o E_{corr} até o E_{trans}.
- Verificou-se por impedância eletroquímica nos potenciais de Ecorr, 200 mV e 400 mV a presença de duas constantes de tempo nítidas para freqüências intermediária e baixas, o que indica a presença de dois intermediários na formação da camada passiva.
- Embora o aço estudado não apresente corrosão localizada, os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica indicam que o filme passivo, aparentemente, perde suas características, tornando-se mais permeável, a potenciais acima de 600 mV/ECS, isto é, a potenciais menos positivos do que o potencial de transpassivação, E_{trans}, obtido por medidas estacionárias.

Agradecimentos

À CNPq e FAPESP pela bolsa e auxílios concedidos.

REFERÊNCIAS

1 VILLAMIL, R.F.V., PANOSSIN, Z., AGOSTINHO, S.M.L., Estudos por Impedância eletroquímica a diferentes potenciais de um aço inoxidável isento de níquel em meios de cloreto de sódio, 27^{o} Reunião anual da sociedade Brasileira de química e XXVI Congreso Latinoamericano de Química, São Paulo, 2004.

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° Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, 2003.

3 VILLAMIL, R.F.V.; BARBOSA, C.A.; PANOSSIAN, Z.; TSCHIPTSCHIN, A.P.; AGOSTINHO, S.M.L.; "Estudo eletroquímico do aço inoxidável austenítico P558, livre de níquel, em meio de solução fisiológica", Anais do 16° SIBAE Costa Rica, 2004.

4 RONDELLI, G., TORRICELLE, P., FINI, M., GIARDINO, R., "In Vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications", Biomaterials, n.26, p.739-744, 2005.

5 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., Americam Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2003.

6 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.

7 VILLAMIL, R. F. V., BARBOSA, C. A., SAYEG I.J., JOAQUIM A.C. E 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.
8 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.
9 VILLAMIL, R. F. V., BARBOSA, C. A., SAYEG I.J., JOAQUIM A.C. E 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..
10 VILLAMIL, R. F. V., BARBOSA, C. A., *SOKOLOWSKI, A.,* AGOSTINHO, S. M.L., "Estudo comparativo dos aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F138 aplicados em implantes ortopédicos, em meio de solução fisiológica", VII Seminário Brasileiro do aço inoxidável, São Paulo, 2004.