

## RECOBRIMENTO ELETROQUÍMICO DE LIGA DE AÇO 316L A BASE DE FOSFATO DE CÁLCIO

**Marcia Cristina Bezerra Melo<sup>1</sup>, Karyn de Mancilha Ferreira<sup>1</sup>, Fabiana Passos Martins<sup>1</sup>, Eliandra de Sousa<sup>2</sup>, Andréa Santos Liu<sup>1</sup>, Liu Yao Cho<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Eletroquímica Orgânica, IP&D – UNIVAP, Av. Shishima Hifumi 2911, São José dos Campos – SP; <sup>2</sup>Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT), Universidade Federal de São Paulo, Rua Talim 330, São José dos Campos – SP, Cep 12231-280; email: marcia\_cristina1004@hotmail.com

**Resumo:** Estudou-se o recobrimento do aço 316L por eletrodeposição de camadas de fosfato de cálcio. Foi avaliada a influência da densidade de corrente aplicada (50, 145 e 200mA/cm<sup>2</sup>) na deposição em solução eletrolítica contendo Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e NaNO<sub>3</sub>, dissolvidos em água destilada a 45°C. A camada depositada foi caracterizada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um analisador de espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X, difração de raios X e ensaios de corrosão. Os resultados mostraram que entre as diferentes correntes aplicadas foi a de 145mA/cm<sup>2</sup> por 10 minutos. Apresentou uma camada homogênea, mais uniforme e uma razão de Ca/P de 1,50 indicando uma estrutura pouco cristalina, bem similar à apatita biológica de boa aderência e resistente à corrosão.

**Palavras-chave:** aço 316L, hidroxiapatita, eletrodeposição

**Área do Conhecimento:** III Engenharias

### Introdução

O aço inoxidável 316L (ASTM F-138) é atualmente, um dos materiais metálicos mais apropriados para a utilização como implantes. No entanto, a literatura menciona que aproximadamente 90% destes implantes sofrem corrosão, liberando íons que podem interagir com os tecidos adjacentes, causando alergias, infecções e falha prematura do implante (BAILEY et al., 2005). Além disso, ensaio *in vivo* mostram que o uso desse material pode estar associado a tumores malignos.

Uma alternativa para melhorar a interação biológica na interface implante tecido é o recobrimento do aço inox 316L com uma camada bioativa. Isto pode ser realizado através da deposição de um material bioativo deposição de um material bioativo como a hidroxiapatita (HA), o qual pode fornecer a ligação com o osso vivo, permitindo uma eficaz regeneração do tecido ósseo e aceleração do seu crescimento.

Dentre as várias técnicas utilizadas para obtenção de recobrimentos de HA, têm-se as técnicas físicas (PARK; CONDRATE, 1999), como por exemplo *ion sputtering*, *plasma spray*, sol-gel,

eletrólise e biomiméticos, as quais produzem recobrimentos de alta qualidade e filmes com alta densidade. A deposição eletrolítica é um processo que pode ser usada para recobrir superfícies altamente irregulares com rapidez e baixas temperaturas. Esta técnica apresenta inúmeras vantagens, como uso de equipamentos de baixo custo, baixas temperaturas, rapidez, além de permitir a aplicação de recobrimento de HA em outros substratos metálicos, como titânio e suas ligas, os quais possuem resistência contra corrosão.

HA ocupa posição de destaque entre os biomateriais. Apresenta fórmula química Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> e foi um dos primeiros materiais estudados em procedimentos cirúrgicos, principalmente devido a sua semelhança com o componente inorgânico dos ossos e dentes (RAVAGLIOLI et al., 1992).

Estas características são favoráveis, pois explicam a natureza química destes materiais, que são formados basicamente por íons cálcio e fosfato, os quais participam ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica implantada (HENCH et al., 1999).

Neste trabalho, a técnica de recobrimento eletrolítico foi empregada para depositar filme de fosfato de cálcio sobre o aço 316L, baseando-se

na redução catódica da água. E o comportamento eletroquímico do revestimento também foi estudado.

## Materiais e Métodos

### Recobrimento eletrolítico

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato / Galvanostato da Microquímica (modelo MQPG-01). A deposição eletroquímica dos filmes de fosfato de cálcio sobre as superfícies de aço inoxidável 316L foi realizada em uma célula contendo três eletrodos. Os eletrodos utilizados foram: (1) eletrodo de trabalho: disco de aço 316L com 5mm de espessura e 2cm de diâmetro; (2) eletrodo auxiliar: bastão de platina e (3) eletrodo de referência: eletrodo de Ag/AgCl, Cl<sup>-</sup> saturado. A solução eletrolítica utilizada para depositar os filmes de fosfato de cálcio foi preparada, dissolvendo-se 1,439g Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e 7,0g de NaNO<sub>3</sub> em 50 mL de água destilada.

As deposições foram realizadas em uma célula eletrolítica aplicando-se as correntes de 50, 145 ou 200mA/cm<sup>2</sup> por 10 minutos sob agitação a 45°C. Antes de cada experimento os eletrodos de trabalho foram polidos com lixas de granulometria, na sequência 220, 400, 600 e 1200 e depois enxaguados com água destilada.

### Caracterização da amostra

Após o recobrimento eletrolítico, as amostras foram caracterizadas utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (Zeiss, modelo EVO-40) com microanálise por espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

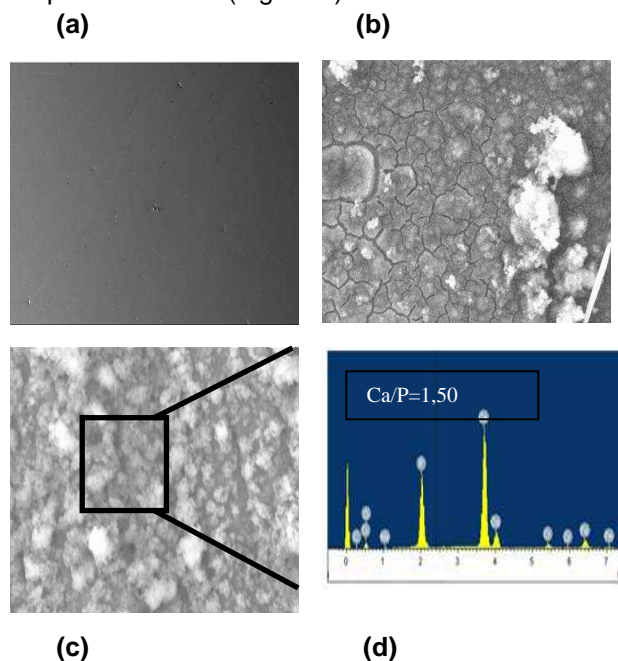
As análises das fases mineralógicas foram realizadas através da difração de raios X, com um difratômetro Shimadzu, MODELO XRD 6000, equipado com um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. A análise foi realizada em uma faixa 2θ de 20 a 60°, com passo de 0,05° por 4 s. Todas as análises foram feitas com radiação Cu Kα.

As curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas variando-se o potencial de -2,0 a +2,0 V a velocidade de varredura de 5 mV s<sup>-1</sup>. O meio corrosivo foi uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e o pH=5,9.

A partir dos ensaios de polarização foram obtidas curvas de Tafel, das quais foram determinados parâmetros eletroquímicos (potencial de corrosão e densidades de correntes de corrosão), que permitem avaliar o comportamento eletroquímico do revestimento contra a corrosão.

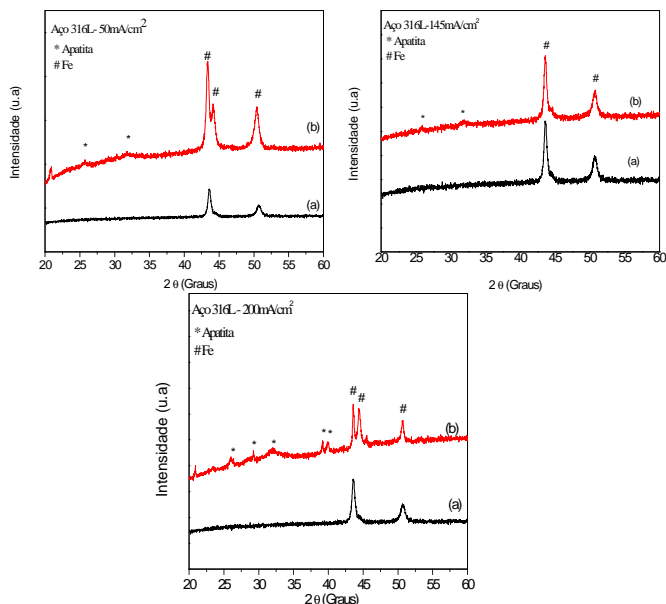
## Resultados

Para as condições onde a densidade de corrente aplicada foi de 50mA/cm<sup>2</sup> observou-se que parte da superfície do metal fica exposta. Quando a corrente aplicada foi de 145mA/cm<sup>2</sup> observou-se a formação de uma camada mais homogênea, menos espessa e de boa aderência, em relação aos outros. Na corrente de 200mA/cm<sup>2</sup> o revestimento apresentou também uma camada homogênea, visualmente mais espessa, mas não apresentou boa aderência. Isto porque ao se enxaguar, pequena parte do revestimento se soltou da superfície do aço. Desta forma apenas são apresentadas as micrografias das amostras de aço inox 316L antes e depois do recobrimento eletrolítico a 145mA/cm<sup>2</sup>, juntamente com o espectro de EDS (Figura 1).



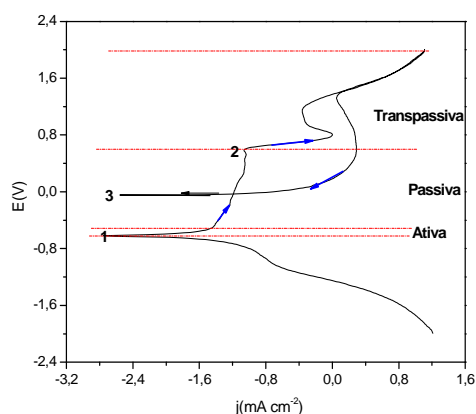
**Figura 1.** Micrografias da amostra: (a) aço 316L sem recobrimento (b) aço 316L recoberta com apatita, (c) região com depósito ampliada e (d) microanálise por EDS da região especificada.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras de aço inoxidável 316L antes e depois do recobrimento eletrolítico.



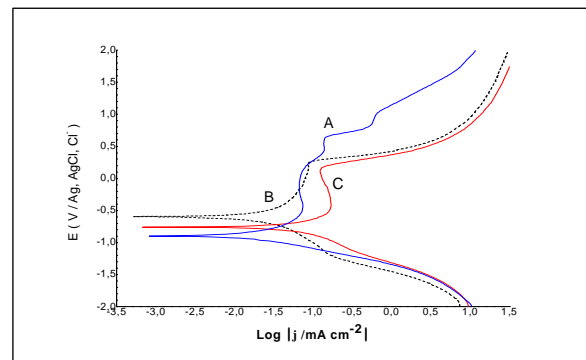
**Figura 2:** Difratogramas de raios X das amostras de aço inoxidável 316L antes (a) e após o recobrimento eletrolítico com fosfato de cálcio (b).

Os ensaios de polarização foram realizados para as superfícies de aço, expondo-as a solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, pH 5,9. O potencial foi variado de -2,0 a +2,0V a velocidade de varredura foi 5mV.s<sup>-1</sup>. A Figura 3 apresenta o resultado.



**Figura 3:** Curva de Tafel da superfície de aço inox 316L polida.

A Figura 4 apresenta as curvas de polarização do aço 316L com revestimento a base de fosfato de cálcio em solução de 0,9% de NaCl, nas correntes de deposição de 50, 145 e 200 mA/cm<sup>2</sup>.



**Figura 4.** Curva de polarização do aço 316L recoberto com filme a base de fosfato de cálcio em solução de 0,9% de NaCl nas correntes de deposição: (A) 50 mA/cm<sup>2</sup>, (B) 145 mA/cm<sup>2</sup> e (C) 200 mA/cm<sup>2</sup>.

A partir das curvas de polarização da Figura 3 foram obtidos os parâmetros eletroquímicos, que são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Dados eletroquímicos obtidos a partir da polarização da superfície do aço recoberta com camada de fosfato de cálcio em diferentes densidades de correntes de deposição.

Corrente de deposição	E <sub>corrosão</sub> (V)	j <sub>corrosão</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	E <sub>nucleação de pite</sub> (V)	E <sub>proteção</sub> (V)
50 mA/cm <sup>2</sup>	-0,88	0,0675	0,03	-0,313
145 mA/cm <sup>2</sup>	-0,65	0,0487	0,27	-0,136
200 mA/cm <sup>2</sup>	-0,76	0,0726	0,15	-0,277
Aço polido	-0,61	0,0278	0,62	-0,037

### Discussão

Os revestimentos realizados na corrente aplicada de 145 ou 200 mA/cm<sup>2</sup> foram melhores do que o de 50 mA/cm<sup>2</sup>. A camada mais homogênea, com recobrimento total da superfície e de melhor qualidade apresenta uma morfologia formada de agregados de partículas esféricas com diâmetro menores que 3 μm. Os espectros de EDS revelam a presença de átomos de cálcio e fósforo na camada depositada sob o aço 316L. O

valor médio da razão Ca/P (1,50) calculada para três diferentes regiões é menor do que a razão da hidroxiapatita (1,67), indicando que a apatita formada pelo método eletrolítico é deficiente em cálcio. De acordo com os difratogramas de raios X mostrados na Figura 2 foi possível observar a presença de picos de difração de baixa intensidade referentes as fases cristalinas de apatita ( $2\theta = 25^\circ$  e  $2\theta = 32^\circ$ ). Os picos definidos em  $2\theta = 43^\circ$  e  $2\theta = 51^\circ$  estão associados com o  $\gamma$ -Fe (estrutura cristalina CFC) do substrato metálico.

A Figura 4 apresenta o comportamento das curvas de polarizações para as três diferentes densidades de corrente 50, 145 e 200 mA/cm<sup>2</sup>. A curva (A) da Figura 4 indica que a superfície de aço recoberta pelo filme de fosfato de cálcio apresentou um comportamento eletroquímico muito similar àquele observado para a superfície de aço apenas polido. Este resultado indica que o filme não recobriu completamente a superfície do aço, nesta densidade de corrente. As superfícies em (B) e (C) apresentam comportamentos eletroquímicos similares. Nestas densidades de corrente o recobrimento (C) é mais espesso e não apresentou boa aderência ao longo da superfície. De acordo com o MEV o recobrimento na superfície do metal é bem uniforme, ou seja, homogêneo para a corrente de 145mA/cm<sup>2</sup>.

Os resultados da Tabela 1 mostram que os potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) e as densidades de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) não apresentam valores muito distantes, indicando propriedades semelhantes das camadas depositadas. O potencial de nucleação ficou entre 0,03V e 0,27V nas três camadas formadas, o valor numérico acima de 0,27V mostra que o *pite* pode nuclear e se desenvolver; enquanto que o potencial de proteção indica que valores abaixo de -0,136V, *pites* não se propagam. Pode-se inferir que o depósito realizado a 145 mA/cm<sup>2</sup> é relativamente mais resistente a corrosão que os demais. Quanto mais positivo o valor do potencial de nucleação, mais resistente é o material à corrosão por *pite* (BONATO, 2002). As densidades de corrente de corrosão são relativamente baixas. As camadas formadas são muito poucas condutoras e quando atinge uma espessura limite, a resistência à corrosão, aumenta devido a barreira física. Provavelmente, quanto mais compacto o filme, maior a resistência a corrosão porque reduz

processos de transferência de carga na superfície do metal.

### Conclusão

Pode-se concluir que a densidade da corrente aplicada influencia a quantidade e a composição da camada de fosfato de cálcio depositado no aço. O melhor resultado entre as diferentes correntes aplicadas foi aquela depositada a 145mA/cm<sup>2</sup> por 10 minutos. Este depósito apresentou uma camada homogênea, mais uniforme e mostrou uma razão de Ca/P de 1,50 indicando uma estrutura pouco cristalina, bem similar à apatita biológica e de boa aderência. Além de possuir o maior potencial de nucleação, sendo mais resistente á corrosão. Pode-se concluir que o método é rápido, tem baixo custo e é tecnicamente simples para a obtenção de camadas de fosfato de cálcio, apesar de inúmeras variáveis afetarem o processo.

### Referências

BAILEY, L.O., LIPPIATT, S., BIANCANELLO, F.S., RIDDER, S.D., WASHBURN, N.R. Thee quantification of cellular viability and inflammatory response to stainless steel alloys. **Biomaterials**, v. 26, n. 26, pp. 5296-5302, 2005.

BONATO, M.M.; BORGES, P. C.; WENDHAUSEN, P.A.P. Caracterização quanto à Corrosão do Aço Inoxidável ABNT 316-L Sinterizado. Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002. **Anais...** Natal,2002

HENCH, L. L., WILSON, J. **An introduction to bioceramics**. Singapore; River Edge, N.J.: World Scientific, c1999. 386 p. (Advanced Series in Ceramics, v.1).

PARK, A.; CONDRATE, R. A. Graded coating of hydroxyapatite and titanium by atmospheric plasma spraying, **Materials Letters**, p. 228-234, 1999.

RAVAGLIOLI, A., KRAJEWSKI, A. **Bioceramics: Materials, Properties, Applications**”. Chapman & Hall, New York, 1992.