

22-30 jul.  
Campinas, SP

## AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS 316L OBTIDOS POR MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI) PARA APLICAÇÃO EM BIOMATERIAIS

Ivone C. Laves-Valereto<sup>1</sup>, Wagner Silveira Wiggers<sup>1</sup>, Paulo Antônio Pereira Wendhausen<sup>2</sup>, César Vítório Franco<sup>1</sup>, Renato Altobelli Antunes<sup>3</sup>, Isolda Costa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis(SC), Brasil

<sup>2</sup>Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis(SC), Brasil

<sup>3</sup>Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais IPEN/CNEN, São Paulo(SP), Brasil

E-mail: [lavesvaler@yaboo.com.br](mailto:lavesvaler@yaboo.com.br)

**Resumo.** Neste trabalho foi avaliada a resistência à corrosão de aços inoxidáveis AISI 316L sinterizados e produzidos por metalurgia do pó, especificamente pelo processo de moldagem de pós por injeção(MPI), utilizando pós atomizados em 100% água, 100% gás e 50% água + 50% gás. A resistência à corrosão foi avaliada em solução de Hank a 37 °C, pelo método de polarização cíclica potenciodinâmica. Com base nos resultados obtidos, constatou-se que os diferentes tipos de pós atomizados e utilizados na preparação do aço inoxidável apresentaram efeito significativo na resistência à corrosão do aço AISI 316L produzido por moldagem de pós por injeção. Aços fabricados com pó atomizado em 100% água apresentaram a melhor resistência à corrosão, enquanto que os obtidos com pó atomizado em atmosfera 100% gás apresentaram a menor resistência à corrosão.

**Palavras-chave:** AISI 316L, Corrosão, Biomateriais, Moldagem de pós por injeção, Metalurgia do pó.

### 1. INTRODUÇÃO

O aço inoxidável 316L tem sido muito utilizado em implantes ortopédicos, particularmente devido às suas boas propriedades mecânicas e custo comparativamente menor que os outros materiais, usualmente adotados em aplicações biomédicas (Bordji et al., 1996). No Brasil, o Sistema Único de Saúde (SUS) Pública adquire implantes e próteses por meio de licitação, e leva em conta o menor custo do mercado, por isso compra somente aqueles que são fabricados com aço inoxidável 316L.

Um dos processos de fabricação do aço inoxidável 316L é a metalurgia do pó, especificamente a técnica de moldagem por injeção de pós (316L MPI). Segundo Bose (1995), a moldagem de pós por injeção compete hoje diretamente com os processos de microfusão, usinagem e, também, com a própria metalurgia do pó tradicional, ou seja, com a compactação de pó em matriz. No entanto, para que um componente torne-se candidato a ser produzido através da moldagem de pós por injeção, este deve requerer os seguintes pré-requisitos: alto volume de peças a ser fabricado, alta complexidade geométrica e elevada densidade final. Essa técnica resulta na fabricação de peças complicadas com densidade muito próxima da densidade teórica, e vem sendo estudada como uma alternativa na obtenção de componentes com elevada resistência à corrosão, flexibilidade de formato e baixo custo.

Na literatura são encontrados alguns trabalhos que avaliam a resistência à corrosão de aços inoxidáveis sinterizados, os quais relatam que as taxas de corrosão dos materiais sinterizados são maiores do que as obtidas em materiais convencionais de mesma composição. Nos trabalhos de Borges (1998), Sobral et al. (2000, 2001) e Pereira et al. (1995), que estudaram a resistência à corrosão de alguns aços sinterizados, com e sem tratamento de superfície, fica claro que a porosidade residual (tamanho, forma, quantidade e

10983

distribuição), decorrente do processo de fabricação, influencia o comportamento quanto à corrosão do aço sinterizado. Provavelmente, isto se deve ao aumento da superfície de contato com o agente agressor e à dificuldade de acesso do meio corrosivo ao interior da peça, através de poros comunicantes. Além disso, o tipo e a quantidade de elementos de liga presentes, e o grau de homogeneização alcançado durante a sinterização, também têm forte influência na resistência à corrosão. Segundo Bonato et al. (2002), que estudaram aços 316L produzidos por moldagem de pós por injeção e aços produzidos por metalurgia convencional, as curvas de polarização potenciodinâmica, em saliva sintética, sugerem um melhor desempenho para o material injetado em comparação ao convencional, devido à formação de uma camada de óxidos superficial protetora sobre o primeiro tipo de aço (injetado e sinterizado).

Para se ter um melhor entendimento sobre as amostras de aço inoxidável 316L MPI, produzidas com pós preparados por diferentes processos de atomização, investigou-se no presente trabalho o comportamento corrosivo de amostras de aço inoxidável produzidos com pós atomizados em diferentes atmosferas, a saber: 100% água, 100% gás e 50% água + 50% gás, em meio de solução de Hank. A resistência à corrosão foi comparada através do método polarização cíclica potenciodinâmica.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado nesta investigação foi o aço inoxidável 316L MPI (*Moldagem de pós por injeção*) o qual foi produzido com pós obtidos por atomização, nas seguintes atmosferas: 100% gás, 50% água + 50% gás e 100% água. O pó atomizado a gás foi fornecido pela Ultrafine e o pó atomizado a água pela Pacific Metals, ambos com tamanho de partícula inferior a 20  $\mu\text{m}$ . O pó atomizado a água possui uma geometria irregular, enquanto o pó atomizado a gás uma geometria esférica e um tamanho médio de partículas maior que o pó atomizado a água, o que se deve aos diferentes parâmetros de fabricação dos pós.

O ligante usado consistiu de uma mistura dos seguintes polímeros: ácido esteárico, acetato de vinil etila, polipropileno e parafina. A razão em massa de pó metálico para ligante correspondeu a aproximadamente 90,50% para 9,50%. A remoção do ligante foi realizada em duas etapas sequenciais, remoção química e degradação térmica. Na primeira destas, as amostras foram expostas por 2 horas a vapor de hexano a 45°C e, em seguida, ficaram imersas por 4 horas em hexano. A etapa seguinte (remoção térmica) foi realizada em forno tubular de atmosfera controlada com fluxo de hidrogênio de 45  $\text{cm}^3/\text{min}$ , pressão de 1 atm (101,3 kPa) e taxa de aquecimento lento até 950°C (Bonato et al., 2002).

As amostras foram pré-sinterizadas em forno de câmara tubular com atmosfera de hidrogênio pré-purificado (99,999%), em patamar de 950°C por um período de 15 minutos, e sinterizadas no mesmo forno, em patamar de 1300°C durante três horas.

As amostras para avaliação da porosidade, foram cortadas, embutidas em resina termofixa do tipo baquelite, lixadas com papel de SiC com grana 150, 220, 320, 400, 600, 1200 mesh em suspensão de água e finalmente polidas com alumina 1 e 0,3  $\mu\text{m}$ .

A microestrutura dos aços obtidos foi caracterizada (tamanho, forma, distribuição e quantidade de fases) após preparação metalográfica, conforme descrito acima, e ataque eletroquímico.

A composição química semiquantitativa dos aços inoxidáveis 316L MPI foi determinada pela técnica de espectroscopia de massa e é dada na Tabela 1. Todas as amostras utilizadas nesse trabalho foram produzidas e cedidas pela empresa LUPATECH S/A, Caxias do Sul.

A resistência à corrosão desses aços foi avaliada utilizando-se a técnica de polarização cíclica potenciodinâmica. Nesses ensaios eletroquímicos utilizou-se uma célula de três eletrodos com capacidade de 100 mL de solução com o aço como eletrodo de trabalho, um fio

de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). A solução de ensaio utilizada foi a solução de Hank. Esta solução simula a composição química dos fluidos fisiológicos e sua composição química é dada na literatura (Layos-Valereto *et al.*, 2002).

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos como eletrodos de trabalho tinham formato de disco com dimensão aproximada de 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. A área exposta nesses ensaios era de 0,8 cm<sup>2</sup>. A superfície do eletrodo de trabalho foi preparada por lixamento com papel de carvão de silício até acabamento #1200, seguido por enxágüe com água deionizada e secagem com ar quente.

Todos os ensaios foram realizados à temperatura de 37 °C, mantendo-se a solução de ensaio naturalmente aerada. Esses ensaios foram executados com potenciostato EG&G-PAR, modelo 273A, interfaciado com um microcomputador para comando dos ensaios, coleta de dados, apresentação dos gráficos e tratamento dos resultados.

Os ensaios de polarização cíclica potenciodinâmica foram realizados 30 dias após imersão do eletrodo de trabalho na solução de Hank. A taxa de varredura foi de 1,0 mV/s, da direção catódica para a anódica, a direção sendo invertida quando densidades de corrente de 0,2 a 0,4 A.cm<sup>-2</sup> eram atingidas.

**Tabela 1.** Composição química (% em massa) dos aços inoxidáveis 316L MPI, fabricados com pós obtidos por atomização em diferentes atmosferas, determinada pela técnica de espectroscopia de emissão.

Aço	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu
(1)	0,006	0,375	0,048	0,019	0,420	17,49	10,68	2,271	0,005	0,090
(2)	0,005	0,284	0,032	0,016	0,497	16,80	11,37	2,190	0,004	0,065
(3)	0,007	0,145	0,015	0,021	0,643	16,51	11,83	2,085	0,015	0,093

(1) aço obtido com pó atomizado em atmosfera 100 % gás.

(2) aço obtido com pó atomizado em atmosfera 50 % gás + 50% água

(3) aço obtido com pó atomizado em atmosfera 100 % água

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta as curvas de polarização cíclica potenciodinâmica do aço inoxidável 316L MPI produzida com pós obtidos por diferentes processos de atomização, especificamente em atmosferas 100% gás (amostra 1), 50% água + 50% gás (amostra 2) e 100% água (amostra 3), em meio de solução de Hank. Nestas curvas é possível observar que as densidades de corrente referentes a cada amostra de aço foram significativamente diferentes. Nota-se um comportamento típico de material passivo na curva de polarização da amostra 3 (100% água), cuja densidade de corrente passiva é da ordem de 20  $\mu\text{A.cm}^{-2}$ . Para este aço, o potencial de pite, ( $E_{\text{piz}}$ ), ou seja, o potencial onde ocorre um aumento brusco na densidade de corrente, típico de corrosão por pite, é indicado em potenciais de aproximadamente 580 mV (ECS), e o potencial de proteção ( $E_{\text{prot}}$ ), isto é, o potencial onde a curva na direção reversa cruza a curva obtida na direção direta, foi de cerca de 0 mV (ECS). O crescimento de pites pode ocorrer entre  $E_{\text{piz}}$  e  $E_{\text{prot}}$ , mas, a nucleação de novos pites ocorre apenas para potenciais acima de  $E_{\text{piz}}$ . Para o aço fabricado com pó atomizado em mistura de gás e água, o  $E_{\text{piz}}$  e  $E_{\text{prot}}$  foram de cerca de 530 mV (ECS) e -150 mV (ECS), respectivamente, enquanto que para o aço fabricado com pó atomizado a gás, estes valores corresponderam a 350 mV (ECS) e -160 mV (ECS), respectivamente. Maiores densidades de corrente foram obtidas para os outros dois aços, notando-se também que um comportamento típico de um material passivo não é facilmente identificado, ocorrendo um pequeno aumento

na corrente com o potencial aplicado em potenciais próximos ao de corrosão. Este aumento poderia ser devido ao espessamento do óxido não ser suficiente para compensar o aumento no potencial aplicado. Segundo German (1993), geometria esférica do pó atomizado a gás e menor tamanho de partícula, reduz a sinterabilidade do pó, quando comparado com o pó atomizado a água. Além disso, foi observado que os materiais sinterizados a partir de pó atomizados a água, apresentavam poros mais arredondados, enquanto os atos obtidos a partir de pó atomizados a gás apresentavam porosidade mais irregular.

A resistência a corrosão por pite foi avaliada por medida do potencial de pite, o qual diminuiu na seguinte ordem: aço fabricado com pó obtido por atomização a água (100%), em mistura água e gás (50% água + 50% gás), e a gás (100%). As densidades de corrente anódicas também aumentaram nesta ordem. Estes resultados mostram claramente que o método de fabricação do pó utilizado na preparação do aço teve influência significativa na resistência a corrosão dos atos produzidos. Este efeito deve estar parcialmente relacionado às características de porosidade dos atos obtidos com os diferentes tipos de pó. A porosidade estimada para o aço fabricado com pó atomizado a gás foi de 7,94%, enquanto que para aquele obtido com pó atomizado a água foi de 4,87%. Além disso, o tamanho médio dos poros do primeiro material foi menor que o do segundo. A maior porosidade para o aço obtido com pó atomizado a gás deve ser responsável pela menor resistência a corrosão por pite deste. A presença de poros mais irregulares e menores neste aço favorece a formação de células de aeração diferencial e consequentemente o mecanismo de corrosão em frestas. Outra razão possível é a diferença na composição química dos pó utilizados, embora seja difícil afirmar quais elementos de liga poderiam ter influenciado a resistência a corrosão. É provável também que a microestrutura dos atos testados, principalmente o teor e tipo de inclusões presentes no aço, tenham um efeito significativo na resistência a corrosão destes. Um estudo detalhado da microestrutura dos atos ensaiados está sendo realizada.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que as características do pó utilizado, as quais são influenciadas pela atmosfera de atomização, afetam as características de porosidade do material sinterizado e portanto, a resistência a corrosão do aço inoxidável AISI 316L produzido por moagem de pó por injeção. Entre os atos avaliados neste estudo, constatou-se que o aço obtido com pó atomizado em atmosfera 100% água apresentou a melhor resistência a corrosão por pite em comparação aos atos produzidos com pó atomizado em atmosfera 50% água + 50% gás ou com pó atomizado em atmosfera 100% gás, provavelmente devido às características do pó. Este resultado é altamente promissor, uma vez que o processo de atomização a água é muito mais econômico que o processo a gás e, portanto, estes resultados indicam que pó mais baratos podem ser utilizados na fabricação de atos inoxidáveis. O aço fabricado com pó atomizado a água apresentou-se passivo no eletrodo adotado neste estudo (solução de Hank), o que mostra sua alta resistência a corrosão neste meio.

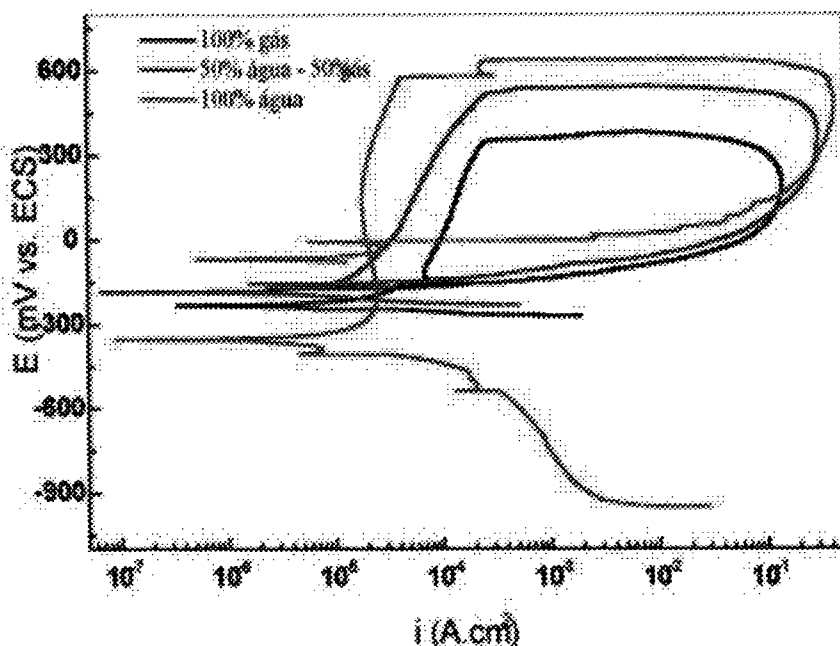


Figura 1. Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica típicas dos aços 316L MPI fabricados com pós atomizados a água, a gás e em mistura 50% água+50% gás. Ensaio foram realizados em solução de Hank naturalmente aerada e a 37 °C. Taxa de varredura: 1mV/s.

#### 4. CONCLUSÕES

O processo de preparação de pós, especificamente a atmosfera de atomização, afetou a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316L produzido por moldagem de pós por injeção. Entre os aços avaliados neste estudo, constatou-se que o aço obtido com pó atomizado em atmosfera 100% água apresentou a melhor resistência à corrosão por pite seguido pelo aço produzido com pó atomizado em atmosfera 50% água + 50% gás e, finalmente, o fabricado com pó atomizado 100% gás.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

#### REFERÊNCIAS

- Bonato, M.M., Borges, P.C. e Wendhausen, P.A.P. (2002). "Caracterização quanto à Corrosão do Aço Inoxidável ABNT 316-L Sinterizado", *XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, CIBECIMAT, Natal.
- Bordji K. e et al. (1996). "Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells", *Biomaterials*, 17, 491-500.
- Borges, P. C. (1998). "Resistência à Corrosão de Aços Sinterizados e Sinterizados tratados por Plasma", Tese de Doutorado, Eng. Mecânica/UFSC, Florianópolis.
- Bose, P. (1995). "The technology and commercial status of powder-injection molding", *JOM*, 26-30.
- German, R.M. (1993). "Technological Barriers and Opportunities in Powder Injection Molding. PMI", vol 25, 165-169.

- Lavos-Valereto I.C., Costa I. e Wolynec S. (2002). "The electrochemical behaviour of Ti-6Al-7Nb alloy with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating in Hank's solution", *J. Biomed. Mater. Res.*, **63**(5):664-670.
- Pereira, N.C. e et al. (1995). "Electrochemical and microstructural studies of sintered and sintered-plasma nitrided steel containing different alloying elements", *J. Mater. Sci.*, **30**:4817-4822.
- Sobral, A.V.C. e et al. (2000). "Oxidation of injection molding 316L stainless steel at high temperature", *Mater. Corros.*, **51**:1-6.
- Sobral, A.V.C. e et al. (2001). "Potentiodynamic tests and electrochemical impedance spectroscopy of injection molded 316L steel in NaCl solution", *Corros. Sci.*, **43**:1019-1030.

## **CORROSION RESISTANCE EVALUATION OF POWDER INJECTION MOLDED (PIM) AISI 316L STEEL FOR USE AS BIOMATERIAL**

Ivone C. Lavos-Valereto<sup>1</sup>, Wagner Silveira Wiggers<sup>1</sup>, Paulo Antônio Pereira Wendhausen<sup>2</sup>, César Vitorio Franco<sup>1</sup>, Renato Altobelli Antunes<sup>1</sup>, Isolda Costa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis(SC), Brasil

<sup>2</sup>Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis(SC), Brasil

<sup>3</sup>Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais IPEN/CNEN, São Paulo( SP), Brasil

E-mail: [lavosvalereto@yahoo.com.br](mailto:lavosvalereto@yahoo.com.br)

**Abstract.** *In this study the corrosion resistance of AISI 316L stainless steels produced by powder metallurgy, specifically powder injection molding (PIM) technique, using powders produced by atomization in three different atmospheres, 100% water, 100% gas and 50% water + 50% gas, has been evaluated. The main aim was to investigate the potential application of PIM stainless steels as biomaterials. The method used in this investigation was cyclic potentiodynamic polarization in Hank's solution at 37 °C. The atomization atmosphere used for powders preparation had a significant effect in the corrosion resistance of the AISI 316L PIM steel. The best corrosion resistance among the tested steels was obtained for that prepared with powder atomized in 100% water, whereas the lowest corrosion resistance was associated to that fabricated with powder atomized in gas (100%).*

**Keywords:** *AISI 316L, Corrosion, Biomaterials, Powder injection molding, Powder metallurgy.*