

## OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA À PLASMA DO AÇO AISI 316L COM ADIÇÃO DE FOSFATO DE CÁLCIO

Emanoel J. B. Carvalho<sup>1</sup>, Antonio G. da S. Sousa<sup>2</sup>, Aissa P. Cavalcanti<sup>2</sup>, Bruna T. Costa<sup>3</sup>, Ana Maria F. Libório<sup>4</sup>, Luciano L. F. Lima<sup>1</sup>, Thercio H. de C. Costa<sup>1,5</sup> e Michelle C. Feitor<sup>1,6\*</sup>

1 – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

2 – Bacharelado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

3 – Bacharelado em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

4 – Bacharelado em Tecnologia da Informação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

5 – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

6 – Programa de Pós-graduação em Engenharia Têxtil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

Av. Senador Salgado Filho, S/N. Natal, CEP 59078-900, RN. [michelle\\_feitor@hotmail.com](mailto:michelle_feitor@hotmail.com).

### RESUMO

O aço inoxidável 316L tem sido amplamente utilizado como um biomaterial metálico para implantes ortopédicos e odontológicos devido às suas excelentes propriedades mecânicas e baixo custo. No entanto, uma das principais limitações ao seu uso clínico é a suscetibilidade à corrosão localizada em ambientes fisiológicos que podem resultar em inflamação, dor e, na pior das hipóteses, falha no implante. Para aumentar sua biocompatibilidade, o metal pode ser revestido com hidroxiapatita que possui uma composição química semelhante à matriz inorgânica do osso. O objetivo deste estudo é a melhoria do comportamento de corrosão, biocompatibilidade do implante metálico e da osseointegração. O aço inoxidável 316L foi usado como substrato metálico para deposição do revestimento de hidroxiapatita realizado pela técnica de eletrodeposição denominada Oxidação Eletrolítica a Plasma (PEO). As amostras foram imersas em solução eletrolítica. Em seguida, foi aplicada uma diferença de potencial utilizando duas configurações: uma reação catódica durante os tempos de 90 e 180 segundos e uma reação anódica durante os tempos de 15 e 19 segundos.. A topografia dos filmes depositados e sua espessura de camada, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Ademais, as propriedades de corrosão das superfícies tratadas das amostras foram avaliadas por meio de testes de polarização potenciodinâmica utilizando uma célula eletroquímica de corrosão com concentração do eletrólito igual a 3% de cloreto de sódio (NaCl). Os resultados obtidos mostraram que os revestimentos bioativos de hidroxiapatita foram depositados com sucesso na superfície do substrato e apresentaram uma espessura relevante e uniforme, constituída de uma composição química estável.

**Palavras-chave:** PEO, Fosfato de cálcio, corrosão, Hidroxiapatita, Oxidação Eletrolítica, AISI 316LVM, Biomaterial.

## INTRODUÇÃO

O aço inoxidável austenítico AISI 316L é um dos materiais metálicos biomédicos mais amplamente utilizados em dispositivos médicos e odontológicos devido as suas excelentes propriedades mecânicas, razoável resistência à corrosão e baixo custo. No entanto, uma das suas principais limitações é sua utilização temporária em consequência da diminuição ou a falta de biocompatibilidade devido a sua suscetibilidade à corrosão e ao desgaste em contato com fluidos fisiológicos.

Manivasagam et al., (2010) relataram que mais de 90% das falhas de implantes de aço AISI 316L é devido à corrosão localizada<sup>(1)</sup>. Os produtos de corrosão metálica são potencialmente tóxicos e podem estar associados a respostas alérgicas, inflamação, dor e, na pior das hipóteses, uma possível intervenção cirúrgica para substituição. Além disso, o processo de degradação severa pode reduzir a integridade estrutural do implante, limitando o seu uso clínico.

A segurança biomédica e a biocompatibilidade do aço AISI 316L podem ser melhoradas mediante a deposição do revestimento sobre as superfícies metálica, sendo uma das melhores soluções para melhorar a osseointegração para desempenho in vivo e citocompatibilidade sanguínea. O revestimento aumenta a resistência à corrosão e ao desgaste do metal e ajuda a prevenir a liberação de íons metálicos nocivos para o corpo humano. (Asri et al., 2017)<sup>(2)</sup>

Para metais biocompatíveis, revestimentos bioativos como a hidroxiapatita [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, HAp] são amplamente aplicados, pois a HAp é um mineral de fosfato de cálcio que possui composições químicas, cristalográficas estruturais e mineralógicas semelhantes aos minerais ósseos e dentários humanos. (Thanh et al., 2013)<sup>(3)</sup>

Recentemente, muitas pesquisas sobre processos de deposição estão sendo estudadas. A oxidação eletrolítica de plasma (PEO) é uma técnica muito promissora e ainda pouco explorada. O procedimento PEO utiliza a eletrólise convencional e a descarga de arco de plasma dentro de uma solução eletrolítica sob alta tensão para produzir revestimento cerâmico em materiais leves como Aço Inox 316L, Ti, Al, Mg, Zr e suas ligas. Dessa maneira, é possível produzir uma camada bioativa e microporosa altamente aderente nas superfícies dos implantes. (Adeleke et al., 2018)<sup>(4)</sup>

Neste estudo, o processo oxidação eletrolítica plasma (PEO) foi usado para depositar filmes de hidroxiapatita (HAp) na superfície do aço inoxidável 316L. O comportamento dos parâmetros do processo de revestimento foi observado e suas características morfológicas e eletroquímicas foram obtidas, com o objetivo de validar a técnica aplicada e alcançar uma excelente adesão do revestimento no substrato estudado.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Uma haste cilíndrica comercial de aço inoxidável 316L foi utilizada para obter um total de 20 amostras cortadas em formato de disco com 16 mm de diâmetro e 4 mm de espessura. As amostras foram embutidas a frio com resina epóxi e catalisador e, após o seu endurecimento, suas superfícies foram gradativamente lixadas com lixas d'água feitas de carbetto de silício nas granulometrias 220, 400, 600, 1200 e 2000, e, por fim, polidas e espelhadas com solução de alumina. Em seguida, as amostras foram desembutidas, limpas com acetona e protegidas com vaselina contra possíveis oxidações.

Segundo (Alves de Menezes et al., 2022)<sup>(5)</sup>, para obter a deposição de hidroxiapatita (HAp), foi preparado uma solução eletrolítica contendo 1 litro de água destilada, 10 gramas de acetato de cálcio (Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O), 1 grama de beta glicerol fosfato – BGP (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CaO<sub>6</sub>P) e cerca de 3 mililitros de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 65% PA para tornar o pH da substância ácido. Para garantir a confiabilidade, foi utilizado uma balança analítica para pesagem dos reagentes

e um béquer de vidro para homogeneizar a solução com auxílio de um agitador magnético durante o tempo de 10 minutos.

O processo de deposição de hidroxiapatita (HAp) na superfície do substrato de aço AISI 316LVM foi realizado utilizando o reator Eletrolítico de Oxidação a Plasma (PEO) construído no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O equipamento possui duas configurações de polaridade - uma reação catódica e uma reação anódica, em que aquela pode ser estabelecida conectando o cabo de fase no porta amostra e o terra conectado no contra eletrodo, a conexão inversa é utilizado na reação anódica.

Após determinar os parâmetros de tratamento, o porta amostra contendo as amostras é imerso na solução eletrolítica, a conexão elétrica é realizada conforme a polarização estabelecida, o sistema de recirculação do eletrólito é regulado para manter o volume constante, o agitador magnético é ligado e o tempo de tratamento é programado no temporizador digital. Em seguida, o reator é acionado e a tensão aplicada é ajustada pelo potenciômetro, os valores de tensão e corrente variam conforme as variáveis do tratamento e podem ser monitoradas, em tempo real, no visor frontal do equipamento. Quando o temporizador digital atingir o tempo predeterminado, o reator é automaticamente desligado e suas conexões elétricas podem ser desconectadas de forma segura para retirada das amostras tratadas.

Para realizar a deposição de HAp, as amostras foram submetidas a tratamentos de forma individualizada na polarização catódica nos tempos de 90 e 180 segundos, e na polarização anódica nos tempos de 15 e 19 segundos.

As morfologias da superfície dos revestimentos e a espessura de camada foram caracterizadas usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais da UFRN. Para identificar a composição química das fases dos revestimentos foi realizado análise de difração de raios-X (DRX) no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) da UFRN.

Os parâmetros eletroquímicos dos revestimentos de HAp depositados no aço AISI 316L foram estudados por polarização potenciodinâmica, conforme a norma PN ISO - 17475:2005. a área de superfície exposta das amostras foi igual  $200 \text{ mm}^2$  e a varredura de potencial foi realizada na faixa de  $E_{\text{corr}} -10 \text{ V}$  a  $E_{\text{corr}} +10 \text{ V}$  com duração de 60 segundos. Os potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) foram medidos para as amostras em estudo utilizando o software BASi Épsilon-EC - Ver. 2.12.77.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As curvas de polarização anódicas são apresentadas na Figura 1, indicando um aumento no potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) durante os ensaios das amostras tratadas em comparação com as amostra sem tratamento PEO. As curvas foram deslocadas para um potencial mais positivo ( $E_{\text{corr}}$ ) indicando uma maior estabilidade eletroquímica. Verifica-se que as amostras catódicas de 90 e anódicas de 19 segundos apresentaram uma resistência à corrosão superior com relação à amostra catódicas de 180 e anódicas de 15 segundos.

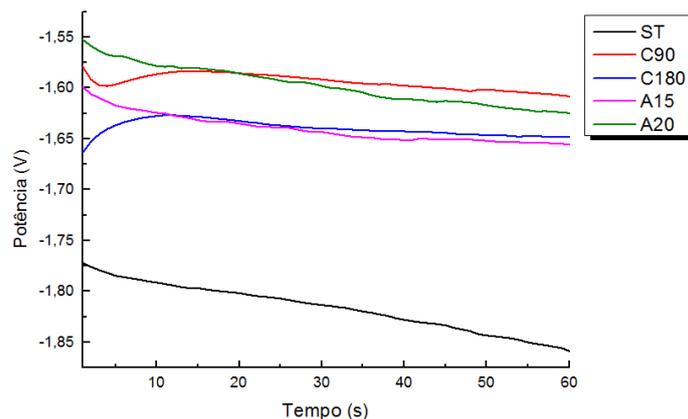


Figura 1. Curvas de polarização anódica das amostras tratadas e não tratada.

Com base na análise dos dados de microscopia eletrônica de varredura, as morfologias do filme em cortes transversais produzidos no PEO em diferentes tempos de tratamento são mostradas na Figura 2. A espessura e a densidade dos revestimentos aumentaram com o tratamento anódico em comparação ao catódico de acordo com a tabela 1.

Amostras	Espessura
C90	6,26 $\mu\text{m}$
C180	6,97 $\mu\text{m}$
A15	9,68 $\mu\text{m}$
A20	7,86 $\mu\text{m}$

Tabela 1. Espessura da camada das amostras tratadas

As camadas formadas têm uma morfologia de superfície típica da hidroxiapatita conforme a Figura 3. O revestimento apresenta um aspecto poroso com formação de trincas devido as descargas de plasma e evaporação do gás gerado durante as reações químicas, bem como um rápido aquecimento e resfriamento relacionado à expansão térmica durante o processo de PEO.

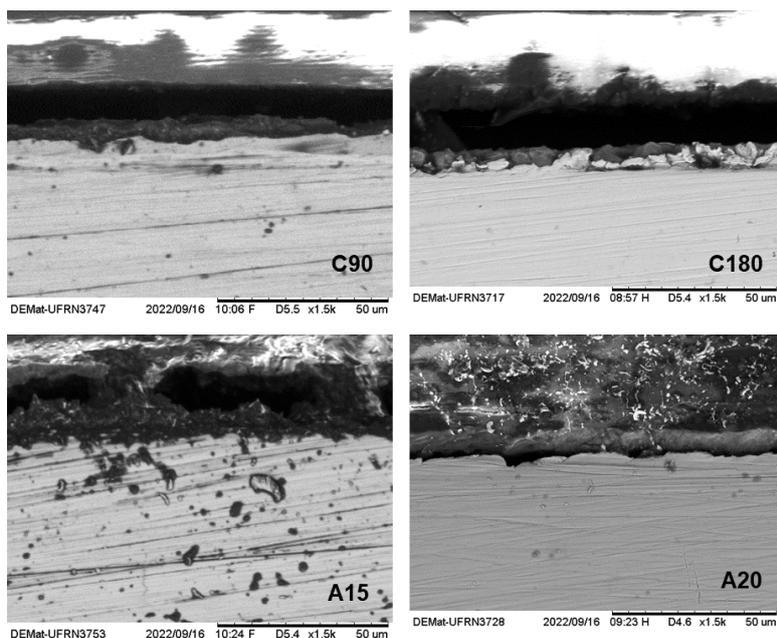


Figura 3. Micrografia das espessuras de camada das amostras tratadas

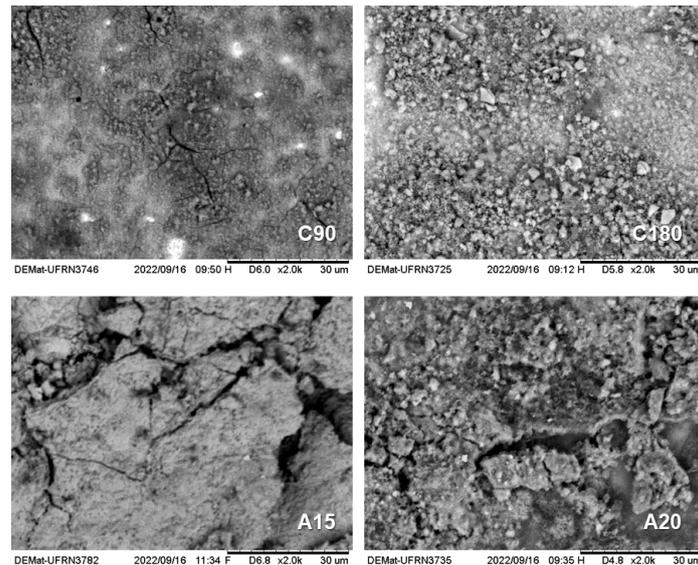


Figura 4. Morfologia da superfície das amostras revestidas.

Os padrões de DRX dos filmes de hidroxiapatita na superfície do substrato de aço 316L são apresentados na Figura 5. A imagem (a) revela baixa intensidade das composições de fases de hidroxiapatita no revestimento catódico, observando-se apenas a formação de CaO na amostra C180. Entretanto, a imagem (b) apresenta a reação anódica com picos de maior intensidade para formação do  $\text{Ca}_2\text{O}_7\text{P}_2$ , no qual explica as espessuras de camadas mais serem espessas.

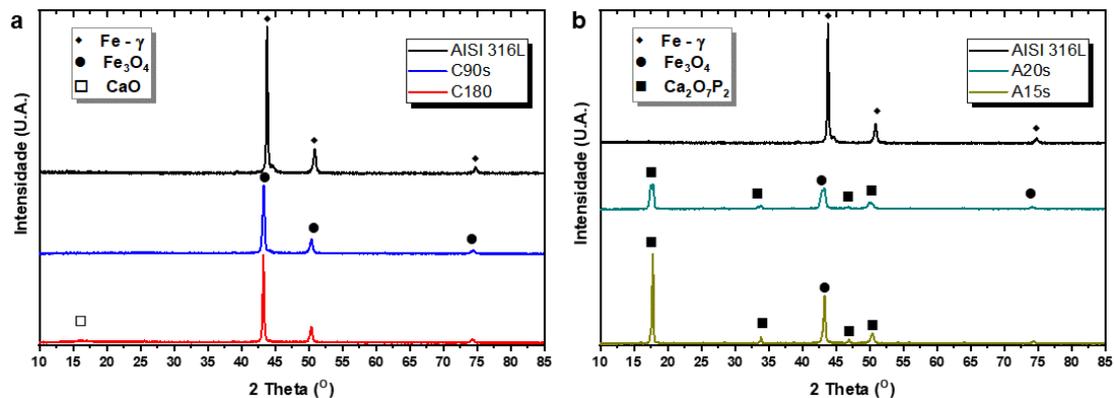


Figura 5. Padrões de DRX do revestimento PEO.

## CONCLUSÕES

O revestimento de hidroxiapatita foi depositado em aço 316L por oxidação eletrolítica à plasma de forma eficaz. A quantidade de fases e a espessura de camada aumentou com o tratamento anódico, em comparação ao catódico. Os ensaios eletroquímicos mostraram um maior potencial de corrosão para as amostras tratadas, em comparação com a amostra sem tratamento, indicando uma maior resistência a corrosão.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

## REFERÊNCIAS

1. Manivasagam, G., Dhinasekaran, D., & Rajamanickam, A. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review. Recent Patents on Corrosion Science, v.2, p. 40–54, 2010.
2. Asri, R. I. M., Harun, W. S. W., Samykano, M., Lah, N. A. C., Ghani, S. A. C., Tarlochan, F., & Raza, M. R. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. Materials Science and Engineering: C, v.77, p.1261–1274, 2017.
3. Thanh, D. T. M., Nam, P. T., Phuong, N. T., Que, L. X., Anh, N. van, Hoang, T., & Lam, T. D. Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel. Materials Science and Engineering: C, v.4, p.2037–2045, 2013.
4. Adeleke, S. A., Ramesh, S., Bushroa, A. R., Ching, Y. C., Sopyan, I., Maleque, M. A., Krishnasamy, S., Chandran, H., Misran, H., & Sutharsini, U. (2018). The properties of hydroxyapatite ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation. Ceramics International, v.2, p.1802–1811, 2018.
5. Alves de Menezes, A. W., Souza, I. A. de, Costa, T. H. de C., Costa, T. C. de C., Sousa, R. R. M. de, Nascimento, R. M., Aires, M. de M., & Feitor, M. C. (2022). Study of the deposition of hydroxyapatite by plasma electrolytic oxidation (PEO) in stainless steel AISI 316LVM samples. Journal of Materials Research and Technology, v.18, p.1578–1589, 2022.
6. ISO - ISO 17475:2005 - Corrosion of metals and alloys — Electrochemical test methods — Guidelines for conducting potentiostatic and potentiodynamic polarization measurements. (n.d.). Retrieved September 13, 2022.

## ELECTROLYTIC OXIDATION TO PLASMA OF AISI 316L STEEL WITH ADDITION OF CALCIUM PHOSPHATE

### ABSTRACT

*316L stainless steel has been widely used as a metallic biomaterial for orthopedic and dental implants due to its excellent mechanical properties and low cost. However, one of the main limitations to its clinical use is the susceptibility to localized corrosion in physiological environments that can result in inflammation, pain and, in the worst case, implant failure. To increase its biocompatibility, the metal can be coated with hydroxyapatite which has a chemical composition similar to the inorganic matrix of bone. The objective of this study is to improve the corrosion behavior, biocompatibility of the metallic implant and osseointegration. Stainless steel 316L was used as a metallic substrate for the deposition of the hydroxyapatite coating performed by the electroplating technique called Plasma Electrolytic Oxidation (PEO). The samples were immersed in electrolyte solution. Then, a potential difference was applied using two configurations: a cathodic reaction during the times of 90 and 180 seconds and an anodic reaction during the times of 15 and 19 seconds. analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). Furthermore, the corrosion properties of the treated surfaces of the samples were evaluated by means of potentiodynamic polarization tests using an electrochemical corrosion cell with an electrolyte concentration equal to 3% sodium chloride (NaCl). The results obtained showed that the bioactive hydroxyapatite coatings were successfully deposited on the substrate surface and presented a relevant and uniform thickness, constituted by a stable chemical composition. O resumo do trabalho (em inglês) deverá ser apresentado em parágrafo único e conter no máximo 3000 caracteres*

**Keywords:** *PEO, Calcium Phosphate, Corrosion, Hydroxyapatite, Electrolytic Oxidation, AISI 316LVM, Biomaterial.*