

ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS DE  $TiO_2/Al_2O_3$ :  
DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS EM SUBSTRATOS METÁLICOS DE AÇO  
316L E ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS COM  
RELAÇÃO AO NÚMERO DE CAMADAS

Andreza Menezes Lima<sup>1</sup> (M), Solange Francisco do Nascimento<sup>1</sup> (D), José Carlos da Rocha<sup>2</sup> (D)  
e Antônio José Nascimento Dias<sup>2</sup> (D).

1-Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico, 28.625-570 – Nova Friburgo, RJ, Brasil, andrezamenezeslima@gmail.com

2 - Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, 20.081-312, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

**ABSTRACT:**

Ceramics Coverings sols lyophilized precursors of mixed oxides nanostructured  $TiO_2/Al_2O_3$  were deposited on stainless steel substrates for biomedical applications 316L. The samples were heat treated at 600 ° C, the first batch consisting of only one layer, and the second three layers of sun. Polarization curves in aqueous solution of 0.9% NaCl were performed at room temperature.

Keywords: corrosion, titanium oxide, aluminum oxide, sol-gel, 316L

**RESUMO:**

Coberturas cerâmicas de sóis liofilizados precursores de óxidos mistos nanoestruturados de  $TiO_2/Al_2O_3$  foram depositadas em substratos metálicos de aço inoxidável para aplicações biomédicas em aço 316L. As amostras foram tratadas termicamente à 600°C, sendo o primeiro lote constituído de apenas uma camada e o segundo de três camadas de sol. Curvas de polarização em solução aquosa de 0,9% NaCl à temperatura ambiente foram realizadas.

Palavras-chave: Corrosão, óxido de titânio, óxido de alumínio, sol-gel, aço 316L

**INTRODUÇÃO**

Corrosão pode ser definida como a deterioração de um material (mais comumente metais, mas que também pode afetar polímeros e cerâmicas), como resultado de reações químicas entre o material e o meio que o mesmo se encontra.

Ou seja, os metais corroem, pois eles são usados em ambientes nos quais não são quimicamente estáveis. Os únicos metais que são encontrados na natureza em seu estado metálico são o cobre e os ditos metais preciosos (ouro, prata e bronze). Outros metais utilizados no cotidiano são processados de minerais ou minérios em metais, por isso são inerentemente instáveis em seus ambientes de

aplicação.

A ocorrência de corrosão acarreta na liberação de íons como cromo, ferro e níquel. De acordo com a aplicação e exposição ao meio, este tipo de liberação pode causar falha mecânica e intoxicação de órgãos conforme Latifi et al. (2013) [1].

Em aplicações biomédicas é extremamente importante se ter um controle da corrosão. As próteses em seres humanos têm uma substituição difícil e perigosa para o paciente, por isso deve ter o maior tempo de vida útil possível. O aço 316L é usado neste tipo de aplicação por ser um aço inoxidável.

De acordo com Motalebi et al. (2012), vidros e cerâmicas geralmente são biologicamente compatíveis com os fluidos

corpóreos, ou seja, não corroem e não são rejeitados pelos organismos. Todavia, os mesmos não apresentam a resistência à tração e à compressão, exigidas para essas aplicações [2].

O que torna o estudo de novas tecnologias e materiais na área de implantes médicos mais urgentes é o aumento da expectativa de vida da população mundial. Hoje os implantes devem ser resistentes à corrosão, tensão e impacto não apenas durante alguns anos, mas durante décadas.

Em um estudo sobre o tema, Geringer et al. (2012), afirma que no mundo cerca de 1,5 milhões de próteses de quadril são implantadas todos os anos. Este número trata apenas deste tipo de prótese, excluindo outros implantes comuns como: dentário, pinos para reconstituição de ossos entre outros [3].

Ainda segundo Geringer et al. (2012), dos pacientes que passam por uma artroplastia total de quadril, cerca de 10% precisa ter novamente uma intervenção cirúrgica para troca da prótese, em cerca de 10 a 15 anos. Este é um número extremamente alto e mostra a urgência de estudos para melhorar a vida útil destes implantes.

Para a utilização de um material na constituição de próteses é necessário que ele suporte os esforços mecânicos, aos quais será submetido, e ser resistente à corrosão. Adicionalmente, deve ser biocompatível.

A biocompatibilidade, segundo Yilmaz et al. (2004), é a habilidade de um material trazer uma resposta apropriada em determinado uso, sendo que, este material em contato com o corpo do paciente, não deve trazer ao mesmo, nenhuma reação toxicológica, irritação, inflamação, alergia ou ação cancerígena [4].

O ambiente oral é particularmente favorável à biodegradação de metais por conta de suas propriedades térmicas, microbiológicas e enzimáticas (Yilmaz et al., 2004). Ainda assim, implantes cirúrgicos geralmente são

constituídos de materiais metálicos, como o aço inox, ligas de cobalto-crômio, ligas de titânio, titânio puro e Ti-6Al-4V. Estes materiais são resistentes mecanicamente. Ligas de titânio são as mais tradicionais para substituir partes estruturais do corpo humano.

Mesmo estando em contato com sistemas biológicos, o fator determinante para definir a biocompatibilidade ou não de um material, são as propriedades da superfície, de acordo com Yilmaz et al. (2004) [4]. Como estas amostras estão expostas a um ambiente extremamente agressivo, apenas a existência deste filme pode não ser suficiente, segundo Sahnesarayi et al. (2014) [5]. Tratando-se de um aço inoxidável, o 316L também conta com a formação de uma camada passiva, que é a formação de óxidos resistentes à corrosão, quando o material entra em contato com certos meios, exemplo, atmosfera.

De acordo com Cheraghi et al. (2012), mesmo que a maior razão para o uso de aços inoxidáveis seja sua resistência à corrosão, estes materiais podem sofrer corrosão localizada quando expostos a ambientes que contenham cloreto em suas soluções. Ou seja, estudos de camadas superficiais que melhoram a resistência à corrosão são indicados [6].

No presente trabalho o aço 316L foi escolhido como foco da pesquisa, pois dentre todas as outras ligas citadas, o aço inoxidável é amplamente utilizado em implantes ortopédicos e dentários por conta de sua alta resistência, mas também, pois este material é cerca de cinco até dez vezes mais barato que ligas de cobalto-crômio e ligas de titânio, segundo Chang et al. (2013) [7].

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

No desenvolvimento dessa pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais: pó liofilizado de óxidos mistos nanoestruturados  $TiO_2/Al_2O_3$ ,

com valor nominal de 5%  $\text{TiO}_2$  e 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , previamente sintetizados via tecnologia sol-gel; água Milli-Q; álcool isopropílico PA (Merck); lixas n° 100, 200, 300, 400, 500 e 600; e quatro corpos de prova do aço AISI 1020.

## Métodos

### Deposição de camadas do pó precursor de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Previamente à deposição, os corpos de prova foram lixados, com lixa n° 100 até lixa n° 600, em uma politriz, para remoção de possíveis produtos de oxidação do metal. Álcool isopropílico foi usado para limpar as superfícies lixadas, removendo os resíduos do lixamento.

A deposição das camadas do pó precursor de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ao aço 316L foi realizada manualmente, por imersão e emersão manual (“dip coating”) dos corpos de prova, na solução aquosa precursora dessa partícula. A solução foi preparada através da redispersão da massa de um grama do sol liofilizado de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  em vinte e cinco mililitros de água Milli-Q, sob agitação magnética, em temperatura ambiente, por 30 minutos. A mesma foi deixada em repouso, em temperatura ambiente, por 24 horas, antes do procedimento de cobertura dos substratos metálicos.

Dois corpos de prova foram revestidos com uma camada da solução preparada e denominados CP1 e CP2. Outros dois corpos foram revestidos com três camadas da mesma solução e designados de CP3 e CP4.

As amostras CP1 e CP2 foram imersas no sol precursor de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e secas em temperatura ambiente por 30 minutos. Após este período, as amostras foram tratadas termicamente à  $600^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos. Este procedimento foi realizado três vezes nos corpos de prova CP3 e CP4, para formar três

camadas sobre os substratos metálicos.

### Ensaio de eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando o potenciostato modelo VersaSTAT, fabricante Ametek, com auxílio do software VersaStudio. Os ensaios foram realizados nos corpos de prova revestidos com camadas de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , denominados CP1, CP2, CP3 e CP4. Uma amostra de aço 316L sem revestimento foi testada para fins de comparação.

Uma das faces da amostra, sem revestimento, foi lixada na lixa n° 100 até a lixa n° 600, antes da realização do ensaio. As faces lixadas das cinco amostras foram colocadas em contato com a solução eletroquímica e conectadas com o potenciostato por um fio condutor de cobre. A superfície não lixada das amostras, que continha revestimento cerâmico, foi colocada em contato com uma solução aquosa de 0,9% NaCl.

### Microscopia

As análises de microscopia foram realizadas nas amostras revestidas com o sol precursor de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , no microscópio óptico Olympus U-25LBD, lente SC30.

As amostras foram analisadas em diferentes aumentos, e as imagens foram feitas após a retirada do forno e imediatamente após o ensaio eletroquímico, tendo apenas o cuidado de resfriar e secar as amostras antes de serem levadas ao microscópio.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Ensaio eletroquímicos

As curvas de polarização obtidas nos ensaios eletroquímicos estão apresentadas nas Figs. 1 e 2.

Na Fig. 1 apresentam-se os resultados dos ensaios eletroquímicos para as amostras de 316L, sinterizadas a 600°C, com uma camada de sol precursor de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre o substrato metálico.

Observa-se que as duas amostras CP1 e CP2 apresentaram potenciais de corrosão próximos de -0,10 Vecs (Tabela 1). O aço 316L, sem revestimento, apresentou potencial de corrosão de -0,173121 Vecs, sendo, portanto, inferior aos potenciais de corrosão das amostras revestidas.

As amostras CP3 e CP4, recobertas com três camadas de sol precursor de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram potencial de corrosão de -0,187703 e -0,173595 Vecs, respectivamente, como mostra Tabela 1. Nesse caso, esses resultados foram próximos ou inferiores ao potencial de corrosão do aço 316L sem revestimento (Fig. 2).

As camadas formadas sobre os substratos metálicos apresentam propriedades dependentes da temperatura de sinterização, número de camadas, e etc. Assim, para a temperatura de sinterização de 600°C parece que quando o aço 316L foi revestido apenas com uma camada, a mesma foi mais efetiva na proteção à corrosão do substrato metálico, sob as condições de ensaio.

No entanto, chama a atenção o fato do potencial de corrosão da amostra CP3, com três revestimentos, ser inferior ao aço sem revestimento. Diferenças na microestrutura do aço ou mesmo pontos de corrosão pré-existentes em CP3, antes da realização do ensaio de potenciometria, poderiam contribuir para esse resultado. Contudo, outras pesquisas seriam necessárias para maiores esclarecimentos.

Vaghari (2011) estudou as propriedades anticorrosivas do aço 316L revestidos com camadas de  $\text{TiO}_2$  com 20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , em peso, sintetizados por sol-gel, utilizando o método “dip-coating” para deposição, variando o número de camadas, na temperatura de

sinterização de 950°C. Os resultados indicaram apenas uma pequena variação no potencial de corrosão, sendo que o maior potencial de corrosão foi observado na amostra revestida com três camadas do sol precursor, apresentando, portanto, melhores propriedades anticorrosivas [8]. Esses resultados divergem com os resultados encontrados nesse trabalho, pois, melhores propriedades anticorrosivas foram identificadas para aço 316L com apenas uma camada do sol precursor de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . No entanto, ambos os estudos apresentaram pequena dispersão do potencial de corrosão.

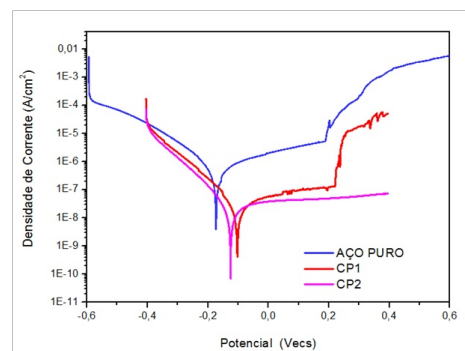


Figura 1- Curvas de polarização potenciodinâmicas: a) aço 316L, sem revestimento – AÇO PURO; b) revestidos com 1 camada de sol precursor de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  – CP1 e CP2.

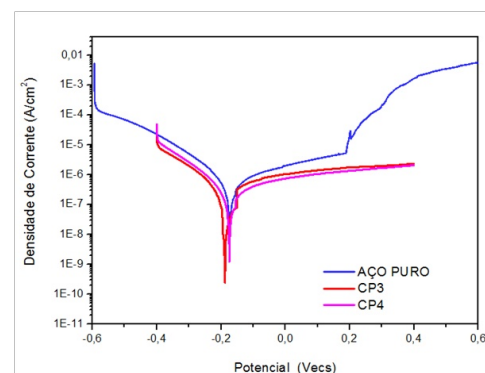


Figura 2- Curvas de polarização potenciodinâmicas: a) aço 316L, sem revestimento – AÇO PURO; b) revestidos com 3 camadas de sol precursor de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  – CP3 e CP4.

Tabela 1: Potenciais de corrosão das amostras

CORPO-DE-PROVA	POTENCIAL (Vecs)
AÇO 316L PURO	-0,173121
CP1	-0,124829
CP2	-0,102748
CP3	-0,187703
CP4	-0,173595

## Microscopia

As amostras CP1 e CP3 foram analisadas em microscópio óptico, antes e depois dos ensaios de potenciometria. As micrografias estão apresentadas nas Figs. 3 e 4, respectivamente.

Para os substratos revestidos com uma e três camadas, do sol precursor de  $TiO_2/Al_2O_3$ , antes dos ensaios de potenciometria, Fig. 3a e 4a, respectivamente, foram observados pontos de corrosão. Porém, mais regiões de corrosão, com maiores áreas, foram observadas no aço 316L, com três camadas de revestimentos, Fig. 4a. A ocorrência de pites antes dos ensaios não era esperada, visto que todos os aspectos de preparação e conservação das amostras foram respeitados.

Após os ensaios de potenciometria, Fig. 3b e 4b, observam-se regiões corroídas no aço 316L, porém, o corpo de prova CP3, revestido com três camadas, Fig. 4b, apresentou maiores áreas de corrosão e maiores números de pontos dessa degradação.

Essas observações podem explicar os resultados dos ensaios de potenciometria visto que a pré-existência de áreas de corrosão, em maior número e dimensão, da amostra revestida com três camadas de sol precursor de  $TiO_2/Al_2O_3$  promoveu mais baixos potenciais de corrosão nesse substrato, quando comparado com amostra com apenas uma camada revestimento, bem como, quando comparada com o substrato de aço 316L não revestido, Tabela1.

A síntese do sol precursor de

$TiO_2/Al_2O_3$  foi realizada em meio ácido, com pH em torno de 1,5. A redispersão do pó liofilizado em água, pode ter favorecido a formação de um sol ácido. Assim, a corrosão do aço 316L revestido pode ter sido iniciada pelo ataque desse sol ácido, durante o revestimento por imersão. O tempo de exposição à temperatura de 600°C, três vezes mais, dos corpos de provas CP3 e CP4, podem ter contribuído para maiores áreas de corrosão, e números de pite, nessas amostras antes da realização do ensaio de potenciometria.

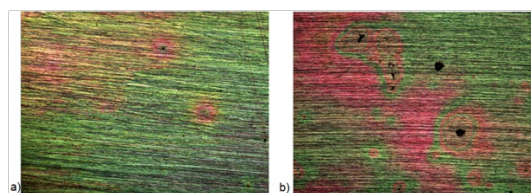


Figura 3- Microscopia óptica do aço 316L revestido com 1 camada de sol precursor de  $TiO_2/Al_2O_3$ , amostra CP1: a) antes do ensaio de polarização; b) depois do ensaio de polarização.

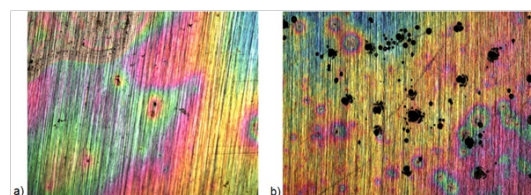


Figura 4- Microscopia óptica do aço 316L revestido com 3 camadas de sol precursor de  $TiO_2/Al_2O_3$ , amostra CP3 : a) antes do ensaio de polarização; b) depois do ensaio de polarização.

## CONCLUSÕES

Conclui-se que as amostras de aço 316L revestidas com uma camada de sol precursor de  $TiO_2/Al_2O_3$  apresentaram potencial de corrosão mais elevado do que a amostra desse aço, sem revestimento, mesmo tendo apresentado pequenas áreas de corrosão antes da realização do ensaio de potenciometria, contribuindo assim, para melhoria nas propriedades anticorrosivas do metal.

Todavia, as amostras de aço 316L revestidas com três camadas de sol precursor de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram maiores áreas de corrosão e números maiores dessas áreas, sendo que o potencial de corrosão dessas amostras foram inferiores ao potencial de corrosão do aço 316L sem revestimento.

## REFERÊNCIAS

1. Latifi, A., Imani, M., Khorasani, M.T., Joupari, M.D. (2013). Electrochemical and chemical methods for improving surface characteristics of 316L stainless steel for biomedical applications. *Surface & Coatings Technology*, 221, 1–12. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.01.020
2. Motalebia, A., Esfahania, M., Alib, R., Pourriahia, M. (2012). Improvement of corrosion performance of 316L stainless steel via PVTMS/henna thin film 22(5), 392–400. doi: 10.1016/j.pnsc.2012.10.006
3. J. Pellier; J. Geringer; B. Forest. (2011). Fretting-corrosion between 316L SS and PMMA: Influence of ionic strength, protein and electrochemical conditions on material wear. Application to orthopaedic implants, 2711, 563–1571. doi:10.1016/j.wear.2011.01.082
4. Yilmaz, S., ipek, M., celebi, G. F., bindal, C. (2005) The effect of bond coat on mechanical properties of plasma-sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 13\%\text{TiO}_2$  coatings on AISI 316L stainless steel. *Vacuum*, n. 77, p. 315 – 321. doi:10.1016/j.vacuum.2004.11.004
5. Sharifnabi, A., Fathi, M. H., Eftekhari Yekta, B., Hossainalipous, M. (2014) The structural and bio-corrosion barrier performance of Mg-substituted fluorapatite coating on 316L stainless steel human body implant. *Applied Surface Science*, n. 288, p. 331-340. doi:10.1016/j.apsusc.2013.10.029
6. Sahnesarayi, M.K.; Sarpoolaky, H.; Rastegari, S. (2014). Effect of heat treatment temperature on the performance of nano- $\text{TiO}_2$  coating in protecting 316L stainless steel against corrosion under UV illumination and dark conditions. *Surface and Coatings Technology*, n. 258, p. 861 – 870. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.07.071
7. Cheraghi, H.; Shahmiri, M.; Sadeghian, Z. (2012). Corrosion behavior of  $\text{TiO}_2 - \text{NiO}$  nanocomposite thin films on AISI 316L stainless steel prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, n. 522, p. 289 – 296. doi:10.1016/j.tsf.2012.07.125
8. Vaghari, H.; Sadeghian, Z.; Shahmiri, M. (2011) Investigation on synthesis, characterization and electrochemical properties of  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites thin film coated on 316L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, n 205, p. 5414 – 5421. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.06.004