

ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS USADOS EN IMPLANTES QUIRURGICOS

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es evaluar la resistencia a la corrosión por picadura e intergranular de tres aceros inoxidable austeníticos, utilizados en implantes quirúrgicos. La resistencia a la corrosión por picadura fue evaluada a través de ensayos electroquímicos, la corrosión intergranular a través de la Práctica A (ASTM A262) y del método de Reactivación Electroquímica Potenciodinámica. La resistencia a la corrosión por picadura decreció en la siguiente orden: P558-F1586-F138. La resistencia a la corrosión intergranular de los materiales solubilizados fue buena, presentando grado de sensitización igual a cero; después del tratamiento de sensitización, solamente el acero P558 presento sensitización.

PALABRAS CLAVES: Acero inoxidable con alto contenido de nitrógeno, corrosión, implantes.

ABSTRACT

In this work, both pitting corrosion resistance and intergranular corrosion resistance were evaluated for three austenitic stainless steels, used in implants. The resistance to pitting corrosion was evaluated through electrochemical tests. By using Practice A (ASTM A262) and the electrochemical potentiodynamic reactivation tests, intergranular corrosion was analyzed. The P558 steel presented greater resistance to pitting corrosion than the F1586 and F138 steels. When solubilized the steels showed high resistance to intergranular corrosion, and zero sensitization degree. After thermal treatment only the P558 steel was sensitized.

KEYWORDS: High nitrogen stainless steel, corrosion, implants.

CLAUDIA PATRICIA OSSA

Ingeniera Mecánica
Alumna de Doctorado
Universidad de São Paulo
cposso@usp.br

NEUSA ALONSO-FALLEIROS

Ingeniera Metalúrgica, Ph.D.
Profesora Doctora del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la Escuela Politécnica de la Universidad de São Paulo
nealonso@usp.br

ANDRÉ PAULO TSCHIPTSCHIN

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.
Profesor Doctor del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la Escuela Politécnica de la Universidad de São Paulo
antschips@usp.br

1. INTRODUCCIÓN

Se definen como biomateriales los metales, polímeros, cerámicas o compuestos utilizados en dispositivos médicos en contacto con sistemas biológicos. Los biomateriales deben tener alta inercia química, longevidad, alta resistencia mecánica y a las modificaciones físico-químicas durante los procesos de esterilización. Además no deben producir radicales libres, ser cancerígenos, iniciar reacciones inflamatorias, sufrir desgaste, cambiar la geometría, presentar fallas por fatiga, entre otros efectos perjudiciales [1].

La adición de nitrógeno a los aceros inoxidable trae mejoras apreciables en propiedades tales como la resistencia a la corrosión generalizada, corrosión por picadura, corrosión sobre tensión y fatiga. Aceros con elevado contenido de nitrógeno sin níquel y con elevados contenidos de manganeso, están siendo utilizados en aplicaciones médicas, debido al creciente registro de casos en que el níquel aparece como elemento causante de reacciones adversas en el cuerpo humano. Estas aleaciones son denominadas amigables al cuerpo, siendo el término en inglés *body-friendly*, pues no provocan alergia al níquel [2]. La literatura [3,4] indica que esos

aceros, son adecuados para la fabricación de implantes quirúrgicos, presentando buena biocompatibilidad y excelentes propiedades mecánicas (límite de resistencia y elongación, resistencia a la fatiga y fatiga/corrosión).

En los aceros inoxidable austeníticos el nitrógeno mejora la resistencia a la corrosión intergranular porque retarda la precipitación de fases intermetálicas (Fase σ , Fase de Laves (η), Fase R e Fase χ) y de carburos como el $M_{23}C_6$ [5]; además, la precipitación de nitratos (Cr_2N) comparada con la precipitación de carburos, empobrece menos en cromo la matriz [2]. La resistencia a la corrosión localizada es elevada en los aceros inoxidable con nitrógeno, especialmente aquellos conteniendo molibdeno, pues estos elementos retardan el inicio de la corrosión e impiden el crecimiento de la picadura por la inmediata repasivación del material [5].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La Tabla 1 presenta la composición química de los materiales ASTM F138, ASTM F1586 y Böhler P558 utilizados en el presente trabajo.

Fecha de Recibo: 16 Octubre de 2003

Fecha de Aceptación: 25 Noviembre de 2003

Las muestras utilizadas en los ensayos de corrosión fueron lijadas hasta lija #600 antes de ser embutidas en baquelita. Para la determinación de la resistencia a la corrosión fueron realizados ensayos electroquímicos donde el registro y el análisis de los datos fueron hechos utilizando el Software Model 342 Softcorr Corrosion v.3.2. Se usó como electrodo de referencia calomel saturado (ECS) y como contra electrodo un alambre de platina.

Elemento	F138	F1586	P558
%Cr	17.50	21.06	16.70
%Mn	1.69	3.62	9.90
%Mo	2.70	2.44	3.30
%N	0.068	0.37	0.48
%C	0.01	0.017	0.18
%Si	0.16	0.16	0.40
%Ni	14.50	10.60	0.014
%Nb	--	0,42	--

Tabla 1. Composiciones químicas de los materiales en estudio.

La resistencia a la corrosión por picadura fue evaluada a través del ensayo de polarización cíclica en solución 3.5% de NaCl a 37°C(±1) usando un potencióstato PAR 273. Las muestras solubilizadas fueron pulidas hasta lija #600 y secadas en aire caliente antes del ensayo.

La tendencia a la corrosión intergranular fue evaluada para dos condiciones: en el estado solubilizado y después de tratamiento térmico de sensitización a 650°C por una hora (basado en la norma ASTM A262). Fueron utilizados dos métodos: i) procedimiento establecido en la norma ASTM A262 práctica A, siendo las muestras pulidas hasta diamante 1µm y atacadas electrolíticamente con solución de 10% ácido oxálico H₂C₂O₄.2H₂O, por 1,5 minutos con una densidad de corriente de 1A/cm²; ii) utilizando el ensayo de reactivación electroquímica potenciodinámica DL-EPR [6, 7], con solución 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN a la temperatura de 30°C(±1) y con velocidad de barrido 1.67 mV/s. Durante el ensayo fue alcanzado un potencial máximo de 500mV_{ECS} (región pasiva), siendo la polarización, luego, revertida hasta el potencial de corrosión. En los ensayos de polarización cíclica y de reactivación electroquímica potenciodinámica, las muestras permanecieron dentro de la solución por un período de 5 minutos antes del inicio de la polarización, con el objetivo de estabilizar el potencial de corrosión del material.

La caracterización microestructural de los materiales fue hecha por microscopía óptica (MO) en microscopio Zeiss Ultraphot y por microscopía electrónica de barrido (MEV) en el equipo Cambridge Stereoscan 240.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Resistencia a la corrosión por picadura

La Figura 1 muestra las curvas de polarización cíclica de los tres materiales estudiados, en solución 3.5% NaCl. Fueron levantadas cinco curvas para cada material, observándose muy buena reproducibilidad. Se puede notar una gran diferencia entre las curvas de los materiales F1586 y P558 en comparación con la del acero F138.

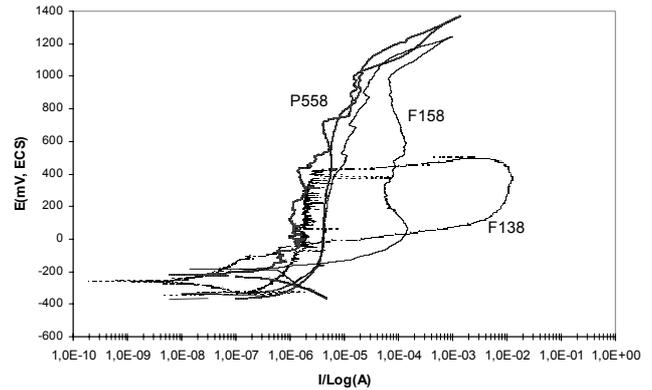


Figura 1. Curvas de polarización cíclica para los materiales F138, F1586 y P558 en medio con cloruros, con velocidad de barrido de 1mV/s.

Los parámetros de interés en el estudio fueron el potencial de picadura (E_p) y el potencial de protección o repasivación (E_{pp}), cuyos valores medios con su respectiva variación estándar, son presentados en la Tabla 2.

Material	Potencial de Picadura E_p (mV _{ECS})	Potencial de Protección E_{pp} (mV _{ECS})
F138	399.8 ±29.9	-221.4±45.8
F1586	1117.2±62.9	-155.8±50.3
P558	1152.4±81.6	-211.4±77.6

Tabla 2. Potencial de picadura (E_p mV_{ECS}) y de protección (E_{pp} mV_{ECS}) para los materiales F138, F1586 y P558.

Los datos muestran que el acero F138 fue el que presentó el peor comportamiento pues su E_p alcanzó un valor próximo de 400mV_{ECS}, siendo los valores para el F1586 y el P558 mayores que 1000 mV_{ECS}; de los tres materiales, las muestras del F138 fueron las únicas que presentaron picaduras, como se puede observar en la Figura 2. En el caso de los materiales F1586 y P558 es posible que el potencial de picadura sea mayor que el potencial que muestran las curvas de la Figura 1, pues la reacción de liberación de oxígeno puede estar enmascarando los resultados.

Los tres aceros presentaron valores de E_{pp} próximos y relativamente bajos, lo que sugiere una dificultad de

repasivación de la picadura. Por otro lado, hay una diferencia en el trecho de reversión de los aceros F1586 e P558. Aunque el valor de E_{pp} sea prácticamente el mismo, el acero F1586 presenta una área de histéresis mayor, lo que puede indicar la presencia de pequeñas picaduras. No fue posible observar picaduras después de la polarización de las muestras ni por microscopía óptica ni por microscopía electrónica de barrido.

Como el acero P558 presenta un área de histéresis muy pequeña es probable que no haya ocurrido ninguna picadura, en el material.

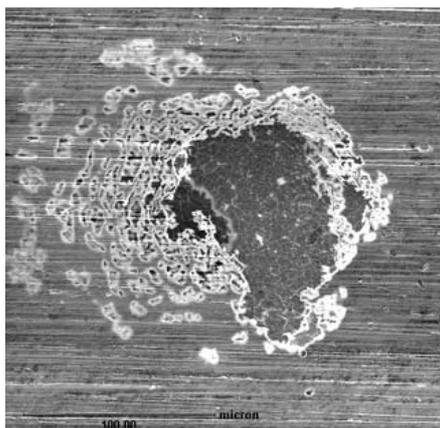


Figura 2. Aspecto de una de las picaduras encontradas en la muestra del acero F138 después del ensayo de polarización cíclica (MEV).

Lo anterior está de acuerdo con los valores de PRE (*Pitting Corrosion Equivalent*) que muestran el efecto de la composición química sobre la resistencia a la corrosión por picadura; como es mostrado más adelante (Tabla 3). Para los aceros inoxidable austeníticos el PRE varía en función de la composición química del material, de acuerdo con la ecuación 1. Para aceros inoxidable sin níquel, como es el caso del acero P558, se utiliza $X=20$ [8] y para los aceros inoxidable austeníticos en general se utiliza $X=16$ [9].

$$PRE = \%Cr + 3.3\%Mo + X\%N \quad (1)$$

Los valores de PRE calculados, se encuentran en la Tabla 3, los resultados obtenidos concuerdan con los ensayos de polarización cíclica, pues el material F138 tiene el menor valor de PRE seguido por los aceros F1586 y P558.

Material	PRE
F138	28.34
F1586	35.84
P558	38.19

Tabla 3. PRE para los materiales F138, F1586 e P558.

Los aceros F1586 y P558 presentaron excelente resistencia a la corrosión por picadura, posiblemente porque tienen en su composición química molibdeno y nitrógeno, elementos que mejoran la resistencia a la corrosión, pues interaccionan tanto con la capa pasiva del material como con las regiones próximas a esta, teniendo un efecto importante en la pasividad de los aceros [9].

3.2 Tendencia a la corrosión intergranular

3.2.1 Práctica A Norma ASTM A262

Los ensayos de corrosión intergranular mostraron que en el estado solubilizado los aceros F138, F1586 y P558 presentaron microestructura típica de material no sensitizado, lo que puede ser observado en la Figura 3. No fueron observados huecos en los límites de grano, en ninguna de las muestras analizadas.

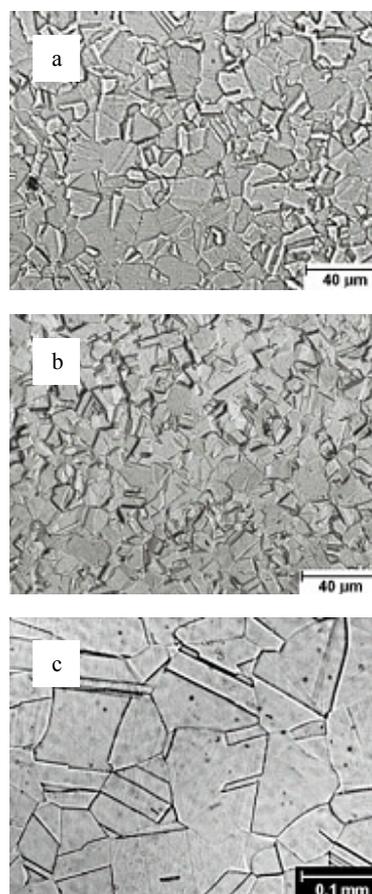


Figura 3. Microestructura después de Práctica A norma ASTM A262 material solubilizado. a. F138, b. F1586, c. P558.

Después del tratamiento térmico de sensitización a 650°C por una hora las muestras de los aceros F138 e F1586 continuaron presentando la microestructura típica de materiales no sensitizados (Figura 4a e 4b). Por otro lado, el acero P558 con tratamiento de sensitización presento ataque intergranular (huecos) en los límites de grano, lo

que hace evidente la precipitación de fases ricas en cromo en esas regiones, como puede ser observado en la Figura 4c.

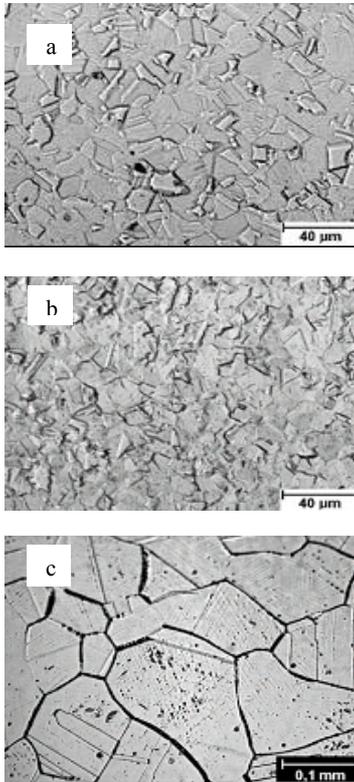


Figura 4. Microestructura después de Práctica A norma ASTM A262 material tratado térmicamente 650°C por una hora. a. F138, b. F1586, c. P558.

3.2.2 DL-EPR

En los ensayos de polarización cíclica en solución 0.5M $H_2SO_4 + 0.01KSCN$ para los aceros F138 y P558 solubilizados (Figura 5a y 5c), puede ser observada la polarización hasta la región de pasivación ($500mV_{ECS}$). En el momento en que la polarización fue revertida, la capa pasiva que se había formado permaneció intacta indicando que no existen regiones sensitizadas (pobres en cromo) que permitieran el aumento de densidad de corriente. Es posible observar que los materiales presentan máximo de corriente activa, con valores de densidades de corriente, I_a , de $7.7 mA/cm^2$ para el acero P558 y de $7.8 mA/cm^2$ para el acero F138. No se observó máximo de corriente de reactivación, siendo, por tanto, el grado de sensitización cero.

En la Figura 5b es mostrada la curva para el acero F1586. Se puede notar que el material empieza la polarización en la región pasiva con potenciales de corrosión mayores que los aceros F138 y P558. Este material también presenta grado de sensitización cero.

Las curvas de polarización cíclica para los aceros F138 y F1586, en la condición del material tratado térmicamente

a 650°C por una hora (Figura 6a y 6b), muestran un máximo de corriente activa, con valores de densidades de corriente, I_a , de $16.8 mA/cm^2$ y de $2.5 mA/cm^2$ para los aceros F138 y F1586, respectivamente. No se observó máximo de corriente de reactivación, siendo, por tanto, el grado de sensitización cero.

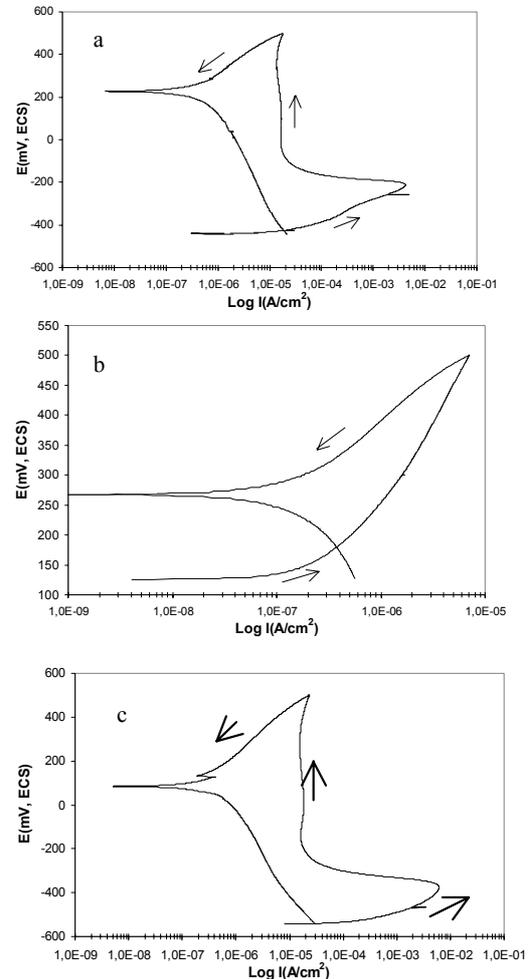


Figura 5. Curvas DL-EPR para material solubilizado a. F138, b. F1586, c. P558.

En la Figura 6c se muestra la curva para el acero P558. Se puede notar que el material comienza la polarización presentando un máximo de corriente anódica I_a de $8.2 mA/cm^2$ y en la reactivación ocurre un máximo I_r de $2.4 \mu A/cm^2$, teniendo un grado de sensitización I_r/I_a de 0.00029. El acero P558 contiene 0.18%C, lo que puede haber causado la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano del material. Sin embargo, se debe notar que el grado de sensitización para este acero es pequeño (0.00029). De hecho la corriente de reactivación es de la orden de las corrientes pasivas pues, como ya mencionado, vale $2.4 \mu A/cm^2$.

Es interesante observar que a pesar de contener 0.18% C el acero P556 presenta la mejor resistencia a la corrosión en medios con cloruros en relación a los otros dos aceros

evaluados en este estudio. Posiblemente su mejor resistencia a la corrosión por picadura se deba a la sinergia de carbono e nitrógeno en la ordenación de la solución sólida.

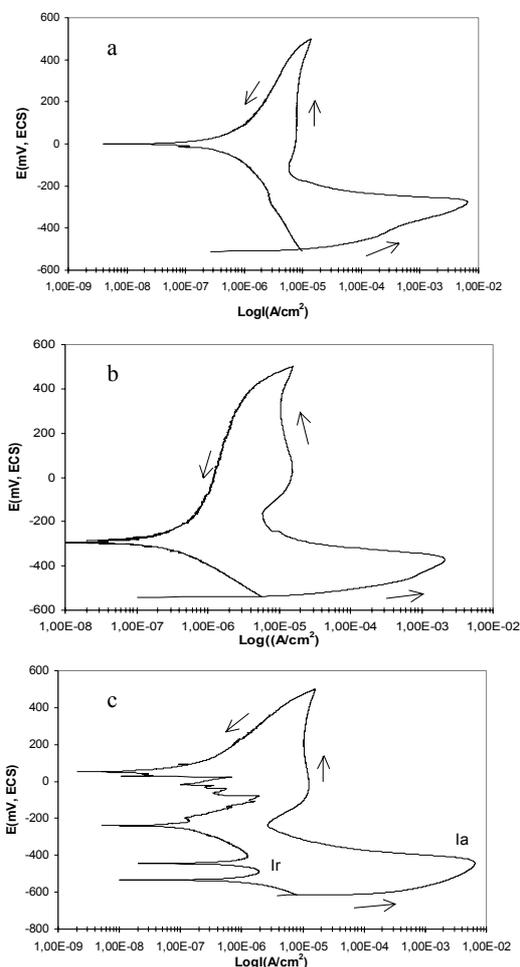


Figura 6. Curvas DL-EPR para material tratado térmicamente 650°C por una hora a. F138, b. F1586, c. P558.

4. CONCLUSIONES

La resistencia a la corrosión por picadura fue muy buena para los aceros F1586 y P558. El acero F138 presentó un potencial de picadura menor 50% que el potencial de picadura de los otros aceros estudiados.

El ensayo de polarización electroquímica potenciodinámica DL-EPR y la Práctica A de la norma ASTM A262 mostraron que los aceros F138, F1586 y P558 solubilizados no son susceptibles a la corrosión intergranular, presentando grado de sensitización cero. El acero P558 cuando fue tratado térmicamente presenta sensitización con I_r/I_a de 0.00029.

El acero F1586 presentó la mejor resistencia a la corrosión en medio ácido entre los tres aceros estudiados. Por su lado, el acero P558 fue el que presentó mejor

resistencia a corrosión por picadura (considerando aquí los valores de potencial de picadura, potencial de protección e PRE).

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A. **Bioceramics: Materials, properties, applications**. Londres: Chapman & Hall, 1992. 416 p.
- [2] GAVRILJUK, V.G.; BERNS, H. **High Nitrogen Steels**. Structure, properties, manufacture, applications. Berlin: Springer, 1999. 378 p.
- [3] DA SILVA JR., W.C.; AIDAR, C.H.; PANONI, F.; TSCHIPTSCHIN, A.P. A New High Nitrogen Stainless Steel for Surgical Implants. **Stainless Steel World 1999 Conference** – The Hague, Nederland, Conference papers – Book 2 – p. 763-770, nov. 1999.
- [4] TSCHIPTSCHIN, A.P.; AIDAR, C.H.; NETO, F.B.; ALONSO-FALLEIROS, N. Nitrogen Bearing Austenitic Stainless Steels for Surgical Implants. **HNS 98 Materials Science Forum**, v. 318-320, p. 569-576. 1999.
- [5] HANNINEN H.; ROMU J.; ILOLA R.; TERVO J. LAITINEN A. Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 117, p. 424-430. 2001.
- [6] GOLÇALVES BATISTA S. L.; CAVALCANTI E.H.S.; MATLAKHOV A.N.; MATLAKHOVA L.A; CORREA CARVALHO R. Quantificação de sensitização de um aço inoxidável por métodos metalográfico e electroquímicos. In: Congresso Anual Internacional da ABM, **57.**, 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2002. p. 11-19.
- [7] MAJIDI A.P.; STREICHER M.A. Potentiodynamic Reactivation Method for detecting sensitization in AISI 304 and 304L Stainless Steels. **Nacional Association of Corrosion Engineers**. v. 40. n. 8, p. 393-408. Agosto, 1984.
- [8] UGGOWITZER P.J.; MAGDOWSKI R.; SPEIDEL M.O. Nickel free high nitrogen austenitic steels. **ISIJ International**. v. 36. n 7. p. 901-908. 1999.
- [9] GIAMPETRI-LEBRÃO, S.M. **Investigação sobre a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico UNS S31254**. São Paulo: Teses Doutorado Universidade do São Paulo. 1998. 121 p.