



13^{er} Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales 2013

SIMPOSIO INTERNACIONAL SOBRE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

SUSTITUCION DEL Ni POR Mn EN ACEROS USADOS EN IMPLANTES QUIRURGICOS

Ricardo W. Gregorutti⁽¹⁾, **Jorge E. Grau**⁽¹⁾, **Ricardo A. Grammatico**⁽¹⁾, **José L. Sarutti**⁽¹⁾ y **Cecilia I. Elsner**⁽²⁾

⁽¹⁾Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT-CIC),
Av. 52 e/121 y 122, B1900AYB, La Plata, Argentina

⁽²⁾ Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIC-CONICET-UNLP).
Av. 52 e/121 y 122, B1900AYB, La Plata, Argentina

Correo Electrónico (autor de contacto): metalurgia@lemit.gov.ar

Palabras claves: Biomateriales, acero al manganeso, propiedades mecánicas y electroquímicas

RESUMEN

El Ni presente en el acero inoxidable 316L es un elemento señalado como causante de posibles reacciones alérgicas en el organismo humano. Por este motivo, el presente trabajo evalúa la posibilidad de su reemplazo por el Mn, elemento también estabilizador de la fase austenita. La composición química del acero analizado fue la siguiente: 0,04%C, 17,9%Cr, 21%Mn, 1,8%Mo. La microestructura de colada estuvo compuesta de una matriz austenítica, con formación de ferrita delta y fase sigma en las regiones interdendríticas. El material fue sometido a un tratamiento térmico de solubilizado, a partir del cual se evaluaron las propiedades mecánicas y la susceptibilidad a la corrosión localizada. La resistencia mecánica obtenida fue de 706 MPa, superior a la del AISI 316L. Por otro lado, los ensayos electroquímicos indicaron que como consecuencia de la presencia de ferrita delta, el acero al Mn mostró una mayor tendencia al picado.

Keywords: Biomaterials, manganese steel, mechanical and electrochemical properties

ABSTRACT

The Ni present in 316L stainless steel is considered as a possible cause of allergic reactions in the human organism. For this reason, the present work evaluates the possibility of replacing Ni by Mn, which also is an austenite stabiliser. The chemical composition of the analysed steel was as follows: 0,04%C, 17,9%Cr, 21%Mn, 1,8%Mo. As cast microstructure consisted in an austenitic matrix with delta ferrite and sigma phase in the interdendritic regions. The material was submitted to a solution annealing, from which the mechanical properties and the susceptibility to localised corrosion were evaluated. The tensile strength was 706 MPa, higher than AISI 316L. On the other hand, the electrochemical test indicated that Mn steel showed a higher tendency to pitting, because the presence of delta ferrite in the microstructure.

1. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable austenítico AISI 316L es uno de los materiales más usados en implantes quirúrgicos. En su composición química, se encuentra presente el Ni (10 al 12 % en peso), elemento que se destaca por estabilizar la fase austenita, que le otorga el carácter no magnético a este acero. Sin embargo, el Ni está sindicado como elemento causante de posibles reacciones alérgicas, atribuyéndosele además cierto potencial carcinogénico si se liberan altas dosis de iones en el organismo [1,2]. La liberación de iones metálicos puede producirse a través de procesos de fricción y desgaste y fundamentalmente, mediante eventuales procesos corrosivos. Este último caso es el de mayor relevancia, debido a que la corrosión provoca la degradación química y mecánica del implante, como consecuencia de su exposición a un

entorno agresivo por parte de los fluidos biológicos, que contienen agua, sales, proteínas, bacterias, suero, iones Cl⁻ e hidróxidos. Una vez liberados, los iones pueden interactuar con las proteínas y producir, en el caso del Ni, reacciones inmunológicas y de hipersensibilidad [3]. Por este motivo, en el presente trabajo se evalúa la posibilidad de reemplazar el Ni por Mn en los aceros usados para aplicaciones biomédicas. La elección del Mn obedece a que es un elemento que tiene un comportamiento similar al Ni, en el sentido de que también estabiliza la fase austenítica. Esta fase, como se mencionara anteriormente, promueve una de las propiedades exigibles a los biomateriales, cual es la condición de no ser magnética, ya que de lo contrario una prótesis podría ser afectada por la acción de campos magnéticos, lo que inhibe la posibilidad de estudios por resonancia magnética.

Los resultados de los análisis realizados se comparan con los correspondientes al AISI 316L, también obtenido por colada.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGÍA

El acero al Mn estudiado se obtuvo por colada mediante un horno de inducción. La composición química resultante fue la siguiente: 0,04%C, 17,9%Cr, 21%Mn, 1,8%Mo. El material fue posteriormente sometido a un tratamiento térmico de solubilizado consistente en un calentamiento a 1050°C, mantenimiento durante dos horas y enfriamiento en agua. Las microestructuras fueron analizadas con microscopía óptica y electrónica de barrido SEM y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDAX). Las propiedades mecánicas fueron evaluadas mediante ensayos de tracción, con probetas de 6,25 mm de diámetro, según la Norma ASTM E8, mientras que los ensayos de dureza se realizaron mediante el procedimiento Vickers con carga de 30 Kg. La susceptibilidad a la corrosión localizada fue evaluada mediante ensayos de polarización cíclica. Los mismos se realizaron con barridos entre un potencial inicial de -0.1V respecto del potencial de circuito abierto (E_{ca}) y un potencial de inversión del barrido de 0,3 V respecto del E_{ca}, o el potencial correspondiente a una corriente máxima de 30 A. La velocidad de barrido fue de 0,167 mV/s. La celda se conformó con el electrodo de trabajo (acero a analizar) como ánodo, el electrodo de calomel saturado como referencia y contraelectrodo de acero inoxidable 316L. Para simular las condiciones del entorno humano se trabajó con una solución acuosa 0,9% de NaCl a 37°C y pH entre 7,1 y 7,4.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis microestructural

Las fases presentes en los aceros inoxidables dependen del balance entre los elementos estabilizadores de ferrita (Cr, Mo, Si y Nb) y los estabilizadores de austenita (Ni, Mn, N y C). Debido a que el Cr y el Ni son los elementos de referencia para estas fases, se han definido las siguientes relaciones empíricas para evaluar la influencia que ejercen los aleantes en la microestructura:

$$Cr_{\text{equivalente}} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (1)$$

$$Ni_{\text{equivalente}} = \%Ni + 30\%C + 30\%N + 0,5\%Mn \quad (2)$$

De la Ecuación 2 se desprende que el poder austenizante del Ni es el doble del Mn.

En el presente trabajo, se pretende obtener una estructura austenítica reemplazando el Ni por Mn en el acero inoxidable AISI 316L. Por lo cual, teniendo en cuenta que el porcentaje medio de Ni en este acero es del 12% en peso, se propuso duplicar este porcentaje en Mn para lograr la fase deseada.

La microestructura de colada obtenida correspondiente al acero al Mn se ilustra en la Figura 1(a), donde se observa una matriz austenítica con la presencia de ferrita delta en las regiones interdendríticas. La formación de ferrita delta se debe a la segregación directa de Cr y Mo, elementos estabilizadores de esta fase, hacia las regiones últimas en solidificar. Los análisis realizados mediante EDAX, registrados en la Tabla 1, indican los mayores porcentajes de Cr y Mo en las estas regiones, así como también la mayor concentración de Mn en el interior de la dendrita de austenita debido a su segregación inversa. La segregación de Cr también ha promovido la formación de fase sigma en el interior de la ferrita delta [Figura 1(b)]. Esta fase es un intermetálico FeCr, que de acuerdo al diagrama de equilibrio binario Fe-Cr posee una concentración de Cr entre 42,7 y 48,2% y se forma entre 830 y 470°C. Su presencia a temperatura ambiente se debe a las condiciones de enfriamiento fuera de equilibrio durante la

solidificación. La fase sigma reduce la tenacidad y la resistencia a la corrosión del acero, por lo que debe ser eliminada mediante el tratamiento térmico de solubilizado [4-5].

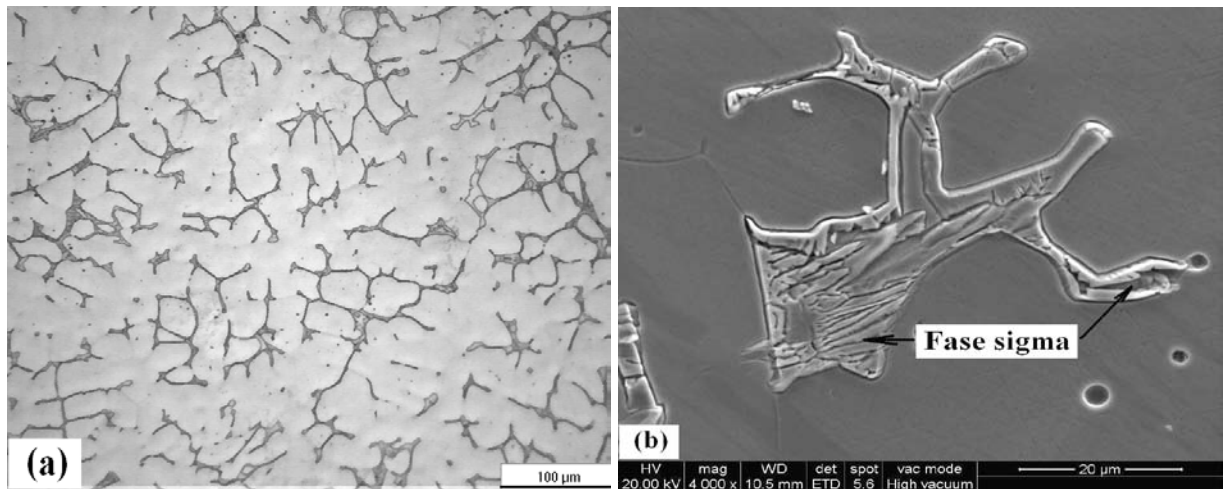


Figura 1. (a) Microestructura de colada del acero al Mn. (b) Fase sigma dentro de la ferrita delta.

Tabla 1. Resultados de los análisis EDAX.

| Elemento | Región interdendrítica (%) | Interior de dendrita (%) |
|----------|----------------------------|--------------------------|
| Cr | 22,4 | 17,2 |
| Mo | 5,4 | 1,9 |
| Mn | 19,4 | 23,3 |

La Figura 2 ilustra la microestructura posterior al tratamiento de solubilizado, observándose la disolución de la fase sigma. En la misma figura también se aprecia la coalescencia de la ferrita delta en apariencia de lagunas, como consecuencia del mantenimiento a alta temperatura durante el tratamiento térmico.

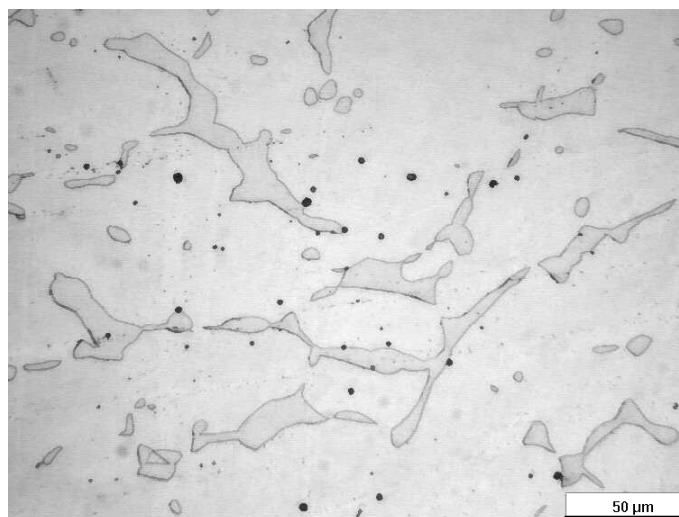


Figura 2. Microestructura posterior al tratamiento térmico de solubilizado.

La coalescencia de la ferrita delta podría explicarse en función del diagrama de equilibrio binario Cr-Mn. Las concentraciones relativas de Cr y Mn en función de composición química nominal del acero (17,9% de Cr y 21% de Mn), son de 46% y 54%, respectivamente. A estas concentraciones y a la temperatura de solubilizado de 1050°C, punto O en la Figura 3, el sistema se encuentra en el campo estable de la fase alfa (Cr). Esto justificaría la coalescencia y la tendencia a estabilizar la ferrita. De modo que, la presencia de esta fase aún después del solubilizado estaría indicando que los porcentajes de Mn y Cr no serían los óptimos para obtener una estructura totalmente austenítica, siendo necesario aumentar esta relación.

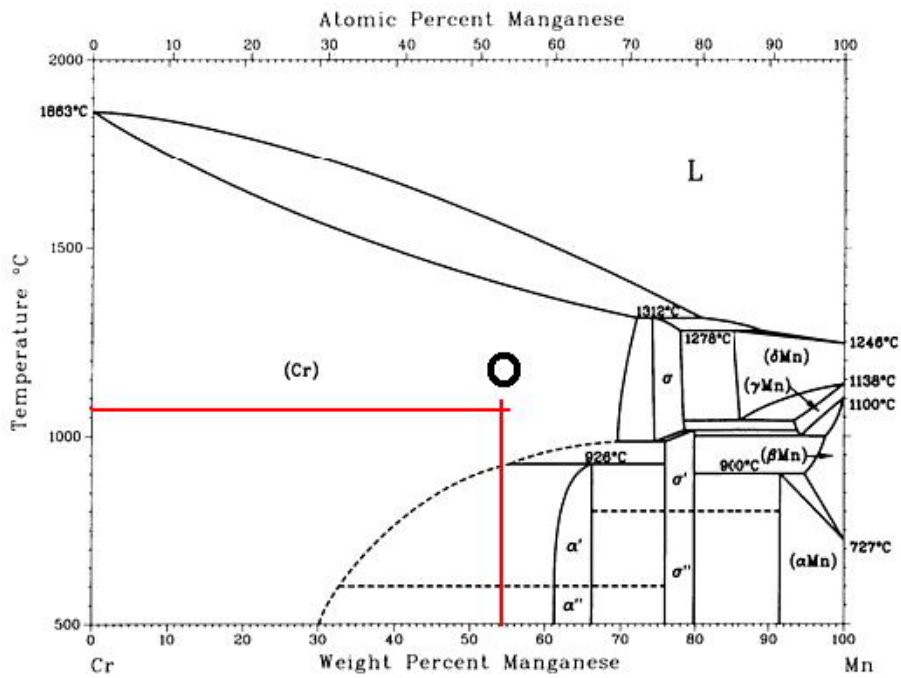


Figura 3. Diagrama Cr-Mn.

3.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del acero al Mn analizado se muestran en la Figura 4, donde también se grafican los valores de resistencia correspondiente al acero inoxidable AISI 316L.

La resistencia a la tracción del acero al Mn fue de 708 MPa, significativamente superior a la del AISI 316L que reportó un valor de 456 MPa. La misma tendencia se observó en la tensión de fluencia, siendo los valores registrados de 373 y 218 MPa, respectivamente. En cuanto a la ductilidad, ambos aceros mostraron un alargamiento similar, del orden del 20%. El incremento en la resistencia mecánica es atribuido al mayor porcentaje relativo de Mn respecto de Ni, lo que implica un mayor contenido de soluto en solución sólida. Esto último también conduce a un aumento de la dureza que para el acero al Mn fue de 295 Hv, mientras que en el AISI 316L fue de 200Hv.

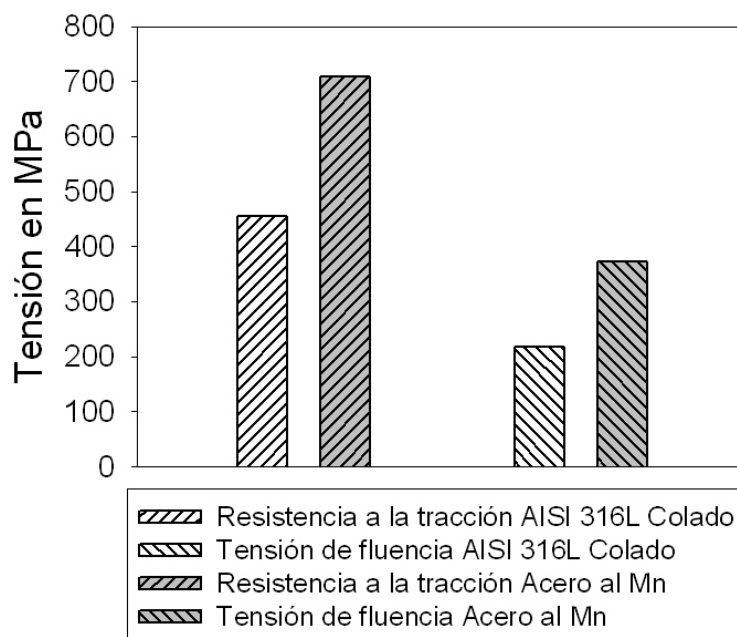


Figura 4. Propiedades mecánicas del acero al Mn y del AISI 316L.

La mejora en las propiedades mecánicas obtenidas mediante el Mn permite optimizar la respuesta de una prótesis ante las sollicitaciones mecánicas a que está expuesta en el cuerpo humano, fundamentalmente a las cargas cíclicas que se producen en la actividad diaria y que pueden conducir a fallas por fatiga. Al mismo tiempo, el incremento de la dureza le otorga una mayor resistencia a la fricción y desgaste, fenómenos que pueden ocasionar la liberación de iones metálicos en el organismo.

3.3 Susceptibilidad a la corrosión localizada

La susceptibilidad a la corrosión localizada fue evaluada a través del ensayo de polarización cíclica, mediante el cual se determina el potencial de ruptura de la película pasiva (E_{Rupt}), el potencial de protección o repasivación (E_{Repas}) y el potencial de corrosión (E_{Corr}). El E_{Rupt} es el potencial a partir del cual la corriente anódica se incrementa considerablemente, indicando que el material deja de ser pasivo. Cuanto más electropositivo sea este potencial, menor será la posibilidad de que ocurra un evento de corrosión localizada. Por otro lado, el E_{Repas} es el potencial al que se completa el lazo de histéresis, denotando la repasivación del material. Cuanto mayor sea la diferencia ($E_{Corr} - E_{Rupt}$) menor será la tendencia a que el material desarrolle un proceso de picado, a la vez que cuanto menor sea la diferencia ($E_{Rupt} - E_{Repas}$) menor será el progreso del mismo y por lo tanto, mayor su capacidad de repasivación. Las curvas obtenidas se ilustran en la Figura 5, mientras que los potenciales deducidos de las mismas se detallan en la Tabla 2.

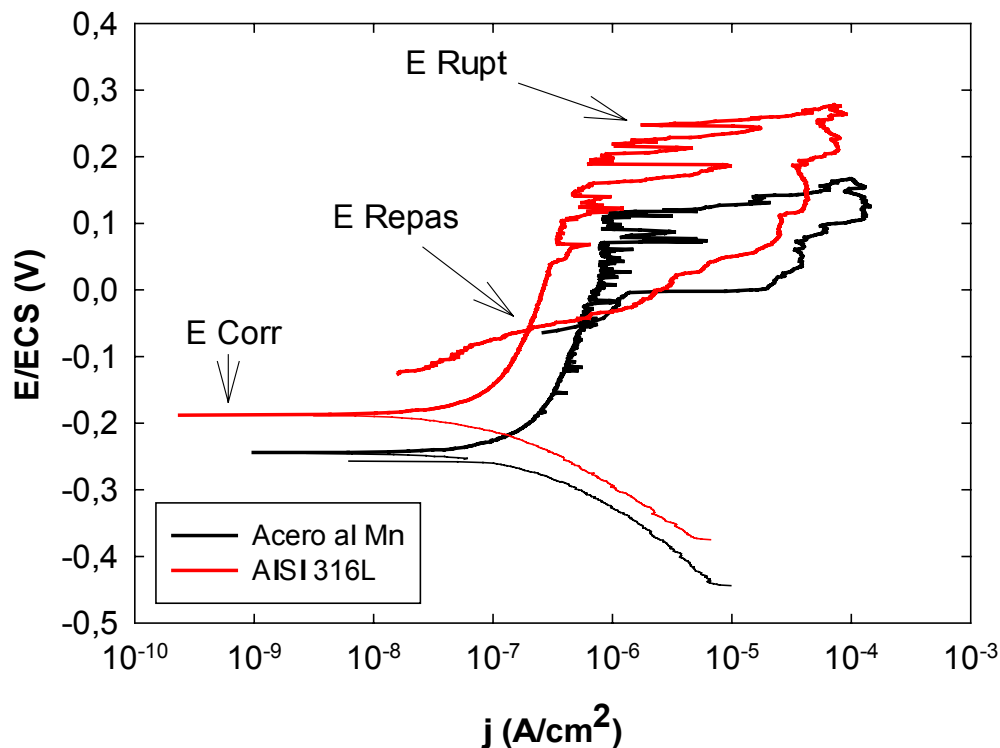


Figura 5. Curvas de polarización cíclica correspondientes a los aceros analizados.

Tabla 2. Valores de los potenciales electroquímicos correspondientes a los aceros analizados.

| Acero | E_{Corr} (V/ECS) | E_{Rupt} (V/ECS) | E_{Repas} (V/ECS) | $(E_{Corr} - E_{Rupt})$ | $(E_{Rupt} - E_{Repas})$ |
|-------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------|
| Acero al Mn | -0,244 | 0,116 | -0,064 | -0,360 | 0,180 |
| AISI 316L | -0,188 | 0,248 | -0,060 | -0,436 | 0,308 |

Ambas curvas presentan importantes oscilaciones de corriente que indican el desarrollo del proceso de picado. Estas oscilaciones son más notorias en el acero AISI 316L. Sin embargo, su E_{Rupt} y el valor de ($E_{Corr} - E_{Rupt}$) fueron mayores, revelando que este acero presenta un mayor rango de potenciales en el

que se mantiene pasivo. En el caso del acero al Mn, si bien el muestra la ruptura de la película pasiva a potenciales menores, la diferencia ($E_{Rupt} - E_{Repas}$) registró menores valores.

De los resultados obtenidos, se podría inferir que el acero al Mn presenta una mayor susceptibilidad a la corrosión localizada, pero por otro lado una mayor capacidad de repasivación.

El análisis de la superficie de este acero, posterior al ensayo de corrosión (Figura 6), revela que si bien existen evidencias de picado en la fase austenítica, también se observa una importante evolución del mismo en la interfase austenita/ferrita delta. Este comportamiento podría ser atribuido a que la presencia de la ferrita delta, rica en Cr como indicaran los análisis mediante EDAX, provocaría un defecto en este elemento que conduciría a debilitar la capa de Cr_2O_3 , responsable de la resistencia a la corrosión en los aceros inoxidables.

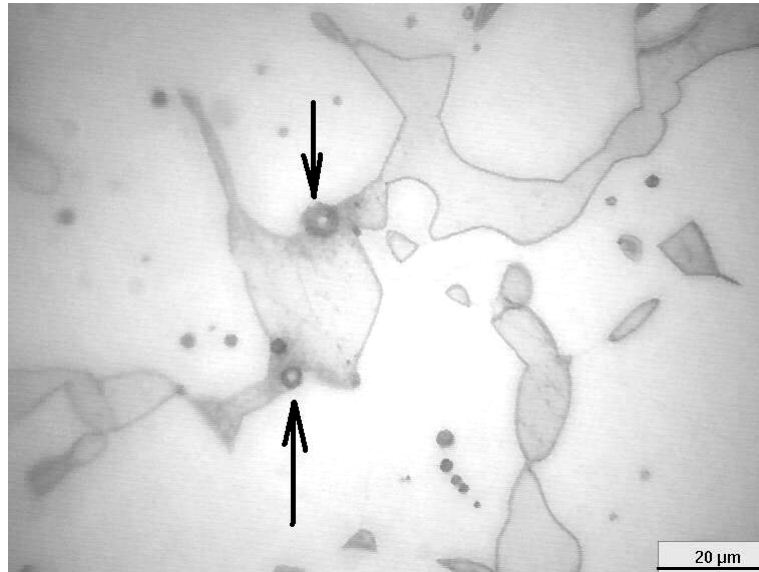


Figura 6. Desarrollo del picado en austenita y en la interfase austenita/ferrita.

En el caso específico de los aceros inoxidables destinados a fabricar implantes quirúrgicos, la fase ferrita no sólo reduciría la resistencia a la corrosión [6], sino que además promueve una cierta intensidad magnética en el material, por lo que se debe evitar su presencia en la microestructura.

4. CONCLUSIONES

Las experiencias realizadas para suplantar el Ni por Mn en el acero inoxidable AISI 316L de uso en implantes quirúrgicos, revelaron que para un porcentaje de Mn del 21% aun se observa la formación de ferrita delta en la microestructura, con precipitados de fase sigma en su interior. El tratamiento térmico de solubilizado realizado a 1050°C permitió disolver la fase sigma, sin embargo, la ferrita delta permaneció en la microestructura mostrando una coalescencia a esta temperatura.

Si bien las propiedades mecánicas del acero al Mn fueron significativamente mayores a las del AISI 316L, los ensayos de corrosión realizados en condiciones que simulan el entorno humano revelaron que la presencia de ferrita delta en la microestructura aumenta la susceptibilidad de sufrir procesos de corrosión localizada.

Los resultados obtenidos indican que se debe optimizar la relación entre el Mn (elemento austenizante) y el Cr (elemento ferritizante), de modo de evitar la formación de ferrita delta y lograr así una mejora en la resistencia a la corrosión de este material.

AGRADECIMIENTOS

Al LEMIT y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, por el apoyo económico brindado para el desarrollo del trabajo. Al Ing. E. Sacco de la Empresa Metalprod SRL, por la contribución de materias primas realizada.

REFERENCIAS

1. M. Niinomi, "Recent metallic materials for biomedical applications", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 33 A, (2002), pp 477-485.
2. W. Bal, H. Kozłowsky and K. Kasprzak, "Molecular models in nickel carcinogenesis", *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 79, (2000), pp 213-218.
3. K. Yang and Y. Ren, "Nickel-free austenitic stainless steel for medical applications", *Science and Technology of Advanced materials*, Vol. 11, (2010), pp 1-13.
4. "Metals Handbook, Metallography and Microstructures", Vol. 9; 2004, ASM International.
5. "Metals Handbook, Heat Treating", Vol. 4; 1991, ASM International.
6. A. C. Fraker, "Corrosion of metallic implants and prosthetics devices", *Metals Handbook, "Corrosion"* Vol. 13; 1992, ASM International.

