

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADO DEL ACERO INOXIDABLE AISI 316L NITRURADO IÓNICAMENTE

PITTING CORROSION RESISTANCE OF ION NITRIDED AISI 316L STAINLESS STEEL

R. Gregorutti¹, J. Grau², C.I. Elsner³

1.- Personal de Apoyo CIC-LEMIT. metalurgia@lemit.gov.ar

2.- Personal de Apoyo CIC-LEMIT

3.- Investigadora Independiente CONICET-CIDEPINT -UNLP

RESUMEN

El acero inoxidable AISI 316L es uno de los materiales habitualmente usados para confeccionar prótesis e implantes quirúrgicos, debido a su elevada resistencia a la corrosión. Sin embargo, este acero es susceptible de sufrir corrosión por picado en medios que contengan iones Cl⁻, tal el caso de algunos fluidos del cuerpo humano. Con el fin de mejorar las características anticorrosivas de este acero, se realizaron tratamientos térmicos superficiales de nitruración iónica a 400°C. La resistencia a la corrosión por picado fue evaluada mediante ensayos potencioestáticos de corriente continua, observándose que el tratamiento de nitruración iónica mejora la resistencia a la corrosión de este acero debido a la formación de una capa superficial de austenita sobresaturada en nitrógeno, denominada austenita expandida.

Palabras clave: *acero inoxidable 316L, nitruración iónica, corrosión.*

ABSTRACT

Stainless steel AISI 316L is one of the metallic alloys used as biomaterial due to their satisfactory mechanical and corrosion resistance. Nevertheless, this steel is susceptible to suffer pitting corrosion by the action of the Cl⁻ ions present in the fluids of the human body. In order to enhance its corrosion resistance, ion nitriding treatment was performed at 400°C. The susceptibility to localized corrosion was evaluated through potentiostatic tests and the results indicated that nitrided AISI 316L exhibited a higher pitting corrosion resistance than the same steel without nitriding treatment. This behaviour can be attributed to the superficial layer of nitrogen supersaturated austenite, also called expanded austenite.

Keywords: *316L stainless steel, ion nitriding, corrosion.*

INTRODUCCIÓN

Las prótesis e implantes quirúrgicos son dispositivos que tienen como objetivo restaurar funciones naturales del tejido y órganos del cuerpo humano. Los materiales empleados en esta disciplina son las aleaciones metálicas, polímeros y cerámicos. Las aleaciones metálicas son usadas para elaborar piezas tales como prótesis de cadera, rodilla, placas óseas e implantes dentales. Entre ellas se destacan el acero inoxidable austenítico AISI 316L, las aleaciones base cobalto ASTM F75 y el titanio y sus aleaciones.

Los materiales implantados en el cuerpo humano, están sometidos a exigencias de tipo biológico, químico y mecánico, lo que ha conducido a definir el concepto de biomaterial. Se denomina biomaterial a todo material o combinación de materiales que pueden usarse por un determinado tiempo, como sistema o parte de un sistema que reemplaza tejidos, órganos o funciones del cuerpo, interactuando con el sistema biológico. Los biomateriales deben satisfacer propiedades intrínsecamente relacionadas como biocompatibilidad, resistencia mecánica y, fundamentalmente, resistencia a la corrosión. Esta última es la propiedad más crítica, debido a que la corrosión afecta adversamente a la biocompatibilidad y a la integridad mecánica de los implantes. La corrosión es un fenómeno electroquímico que se produce a nivel superficial, como consecuencia de la acción del entorno biológico consistente en fluidos oxigenados con presencia de iones cloruros, proteínas, enzimas, bacterias y suero. La resultante de este proceso es la degradación química del material que, además, ocasiona el deterioro de las propiedades mecánicas de la pieza y la liberación de iones metálicos que pueden depositarse en distintos órganos del cuerpo y producir reacciones sistémico-tóxica [1,2]. Los factores determinantes en el comportamiento de las aleaciones metálicas frente a la corrosión son la composición química, las fases presentes y el tratamiento superficial al que hayan sido sometidas [3-5]. Entre estos últimos, la nitruración iónica es un proceso de modificación o tratamiento

de la superficie que, realizado a bajas temperaturas (menores a 400°C), mejora la resistencia al desgaste y a la corrosión de distintas aleaciones [6,7].

El acero inoxidable AISI 316L presenta una aceptable resistencia a la corrosión, debido a la formación de una película de óxido de cromo (Cr_2O_3) que pasiva la superficie. Sin embargo, este acero es susceptible a sufrir corrosión por picado en medios donde se encuentre presente el ión Cl^- , como en el caso del cuerpo humano [8,9]. En este contexto, el presente trabajo analiza la resistencia a la corrosión por picado del acero inoxidable AISI 316L nitrurado iónicamente, evaluando la posible mejora de sus propiedades electroquímicas en medios que simulan el entorno humano.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las muestras de acero inoxidable AISI 316L fueron obtenidas de barras laminadas con la siguiente composición química: C = 0,023%, Cr = 16,22%, Ni = 10,10%, Mo = 2,16%, Si = 0,9%, Mn = 0,9%. El tratamiento de nitruración iónica fue realizado con las siguientes condiciones operativas: Tiempo: 20 h; Temperatura: 400°C; Presión: 6,5 hPa; Atmósfera: 75% H_2 , 25% N_2 , Pulso on/off : 70 – 200 ms y densidad de corriente de 1 A/cm².

La resistencia a la corrosión por picado fue evaluada mediante ensayos electroquímicos de corriente continua siguiendo las pautas de la Norma IRAM 9428/99 [10] (equivalente a la Norma ASTM F746-87), que establece el procedimiento para evaluar la susceptibilidad a la corrosión por picado o rendija de las aleaciones usadas en aplicaciones biomédicas. El electrodo de trabajo consistió en un cilindro del material a analizar, al que se le adosó un aro cónico de politetrafluoretileno para generar el efecto de rendija. El área expuesta fue del orden de los 2 cm². La celda electroquímica se completó con un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y un contraelectrodo de platino. El entorno de cuerpo humano fue simulado mediante una solución acuosa de 0,9 % de NaCl, con pH entre 7,1 y 7,4, a la temperatura de 37°C.

Previo al inicio del ensayo, se dejó estabilizar el sistema por una hora y, en esas condiciones, se determinó el potencial de circuito abierto (Eca). A partir de este momento, la muestra fue sometida a pulsos de potencial entre un valor de franca disolución (+0,8V/ECS) y posibles potenciales de repasivación. Con el fin de determinar el potencial de ruptura de la película pasiva, el potencial aplicado se fue incrementando en escalones de 50 mV en sentido anódico respecto al valor inicial del Eca. Finalizado el ensayo, la solución fue analizada mediante espectroscopia de absorción atómica para determinar los niveles de Fe y Cr disueltos durante el proceso de corrosión.

La capa nitrurada fue caracterizada mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM) con microanálisis dispersivo de energías (EDAX) y mediciones de microdureza siguiendo el procedimiento Vickers.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis microestructural

La Imagen 1 ilustra la microestructura austenítica correspondiente al acero inoxidable AISI 316L, donde también se observa la capa nitrurada consistente en una solución sólida de austenita sobresaturada en nitrógeno, llamada austenita expandida [6,12,13]. El espesor promedio de esta capa, medido con analizador de imágenes fue de 11,6 μm y los análisis realizados mediante EDAX revelaron una concentración en peso de nitrógeno de 1,26%.

La elevada concentración de nitrógeno promovió un significativo aumento de la dureza en la superficie del acero hasta un valor promedio de 720 Vickers, mientras que la dureza del metal base fue de 365 Vickers. En la Imagen 2 se observan las improntas de microdureza realizadas en el metal base y en la capa nitrurada.

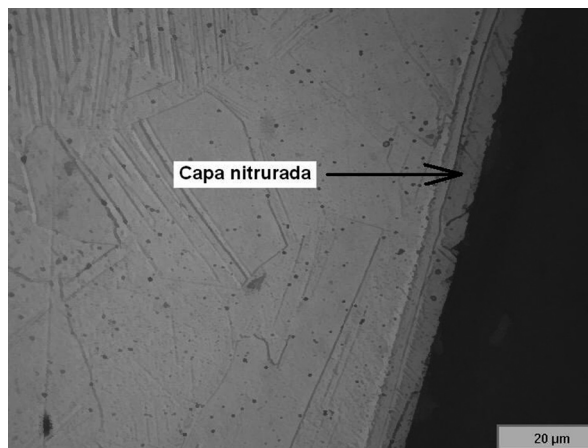


Imagen 1. Microestructura del acero inoxidable AISI 316L nitrurado.

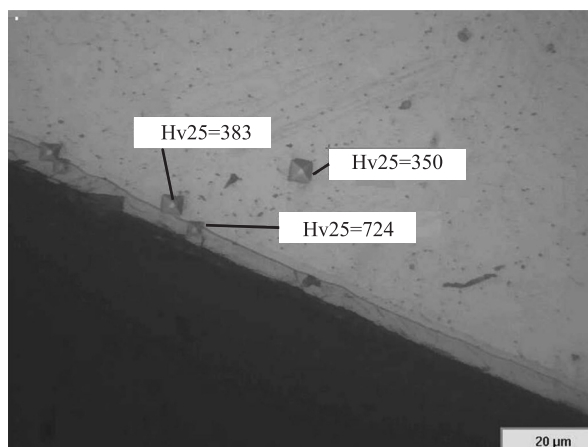


Imagen 2. Microdureza Vickers en el metal base y en la capa nitrurada.

Resultado de los ensayos electroquímicos de corriente continua

Los ensayos electroquímicos de corriente continua se realizaron en muestras de acero inoxidable 316L nitrurado y sin nitrurar. La Norma IRAM 9428/99 determina que el parámetro de interés de este ensayo es el potencial crítico de picado, definido como el potencial más positivo al cual la superficie se repasiva luego de aplicar el escalón de potencial de estimulación a +0,8 V/ECS para inducir el picado superficial. En la Figura 1 se

observan las densidades de corrientes medidas durante la aplicación del potencial de estimulación, apreciándose que en la muestra nitrurada las mismas fueron significativamente inferiores a las de la muestra sin nitrurar.

Estos resultados son indicativos de que en las condiciones de ensayo practicadas el acero nitrurado presentó una mayor resistencia a la corrosión que el acero sin nitrurar. En cuanto a su capacidad de repasivación, la respuesta en corriente obtenida para ambos materiales, en función del programa de potenciales aplicados, se muestra en la Figura 2.

En este caso, también se observa que las corrientes medidas fueron más altas en el caso del acero sin nitrurar, si bien es evidente un efecto de repasivación en este último hasta $E \approx -0,045$ V/

ECS. Para el potencial inmediatamente superior ($E = 0,005$ V/ECS) la densidad de corriente mostró un aumento constante indicativo de la ruptura de la película pasiva. En el acero nitrurado, si bien cualitativamente el comportamiento fue semejante, las densidades de corriente fueron siempre menores a las obtenidas en el acero sin nitrurar, motivo por el cual, las observaciones metalográficas ilustradas en la Imagen 3, evidencian un ataque significativamente menor que en el caso anterior.

En concordancia con los resultados de los ensayos electroquímicos, los análisis por absorción atómica de las soluciones usadas en los ensayos, revelaron que los contenidos de Fe y Cr presentes en las soluciones al final de los ensayos fueron significativamente mayores en el caso de la muestra sin nitrurar (Ver Tabla 1).

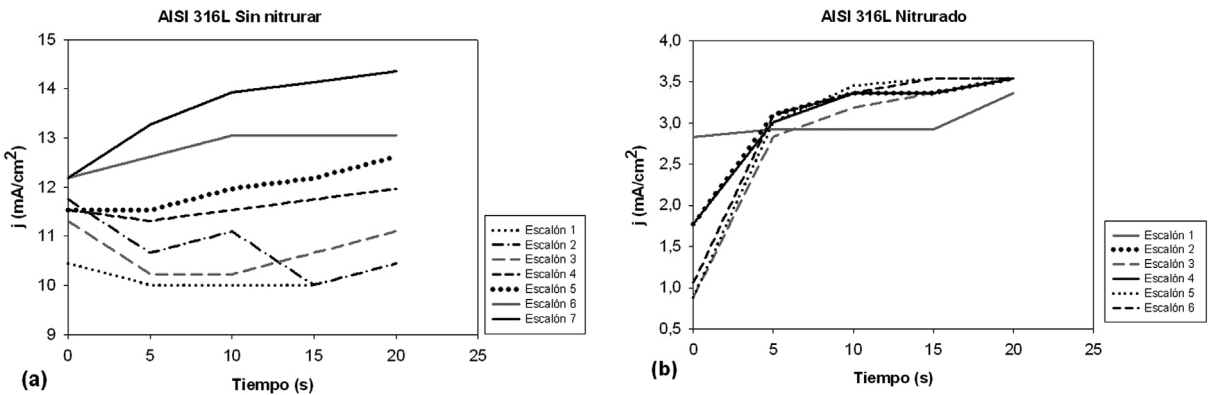


Figura 1. (a) Inoxidable 316L sin nitrurar. (b) Inoxidable 316L nitrurado.

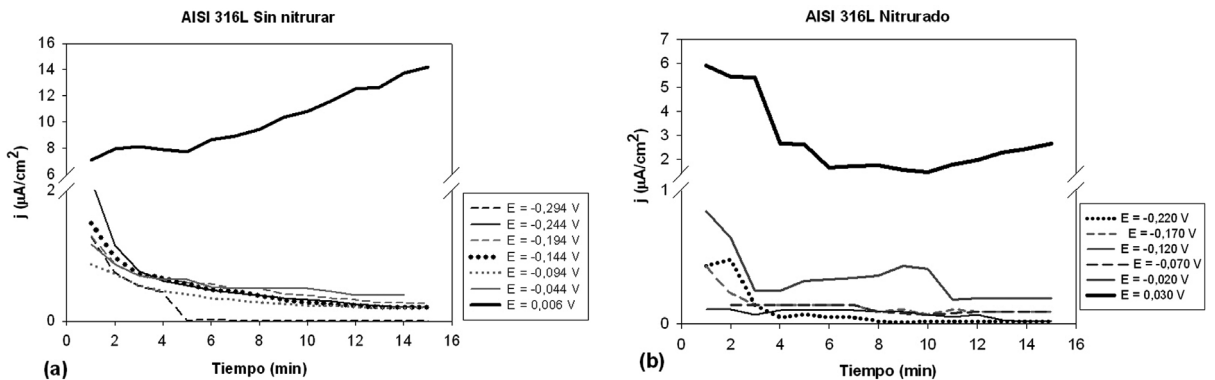


Figura 2. Potenciales y corrientes de repasivación.

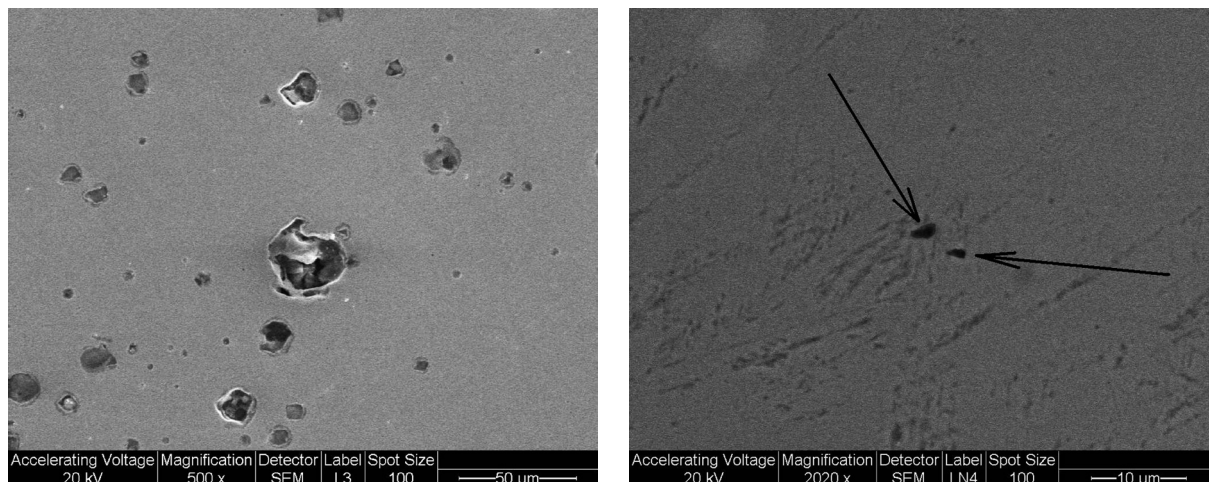


Imagen 3. Evidencias de picado. Izquierda, acero no nitrurado. Derecha, acero nitrurado.

Tabla 1. Concentración de Fe y Cr en las soluciones usadas en los ensayos de corrosión.

Muestra	Contenido de Fe (ppm)	Contenido de Cr (ppm)
No nitrurada	2,5	0,3
Nitrurada	1	<0,2

CONCLUSIONES

Los ensayos electroquímicos de corriente continua revelaron una mayor resistencia a la corrosión por picado del acero 316L nitrurado. Estos resultados fueron corroborados por los análisis metalográficos, donde no se observaron evidencias significativas de picado en este acero. Por otro lado, la superficie del acero 316L sin nitrurar mostró un importante desarrollo de picado. Los análisis de las soluciones después de los ensayos indicaron que las concentraciones de Fe y Cr fueron menores en el caso del acero nitrurado. La mayor resistencia a la corrosión del acero 316L nitrurado puede ser atribuida a la formación de la capa superficial de austenita sobresaturada en nitrógeno, denominada austenita expandida.

REFERENCIAS

- 1.- ASM Handbook, Vol 13, Corrosion, Ed 1987, 1324-1335.
- 2.- M. Niinomi, Metall. and Mater. Trans. A, Vol. 33, 477-485, (2002).
- 3.- J. Paolini; J. Grau y C.I. Elsner, Proceeding Congreso Conamet/Sam 2004, Capítulo I, V.M Bermont Ed., 77-80, Chile, (2004).
- 4.- B. D. Ratner, Biomateriales Science: An introduction to materials in medicine, 2nd Edition, Chapter 1.4: Surface Properties and Surface Characterization of Materials (2004).

- 5.- David G. Castner, B. D. Ratner, *Surface Science* 500, 28-60, (2002).
- 6.- E. De Las Heras; F. Walter; P.A. Corengia; M.O. Quinteiro; A. Cabo; S. Brühl; S. Sommadossi, *Proceeding Congreso Conamet/Sam 2004*. V.M.Bermont Ed., 909-912, Chile, (2004).
- 7.- N. Renevier; P. Collignon; H. Michel; T. Czerwicz, *Surface and Coatings Technology III*, 128-133, (1999).
- 8.- Design for corrosion resistance. *ASM Handbook*, Vol. 20, 545-556, (1997).
- 9.- Corrosion of metallic implants and prosthetic devices. *ASM Handbook*, Vol. 13, 553, (1992).
- 10.- Norma IRAM 9428, (1999).
- 11.- Norma ASTM G 61, (1986).
- 12.- C. Blawert, H. Kalvelage, B. L. Mordike, G. A. Collins, K. T. Short, Y. Jirásková, O. Schneeweiss, *Surface and Coatings Technology*, 136, pp 181-187, (2001).
- 13.- L. Nassei, M. Avalos, B. J. Gómez, L. Nachez, J. Feugeas, *Thin Solid Films*, 468, 134-141, (2004).